

**MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI**

TEZĂ DE DOCTORAT

**CATALIZATORI PENTRU HIDRODESULFURAREA
COMPUȘILOR AROMATICI CU SULF**

**CATALYSTS FOR HYDRODESULPHURIZATION OF
AROMATIC SULPHUR COMPOUNDS**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător științific,

Prof. Dr. Ing. Ion Bolocan

Doctorand,

Ing. Rami A Doukeh

Ploiești, 2019

CATALYSTS FOR HYDRODESULPHURIZATION OF AROMATIC SULPHUR COMPOUNDS

This thesis entitled "Catalysts for hydrodesulphurisation of aromatic sulphur compounds" aimed the study of the hydrodesulfurization process of thiophene, 2-ethylthiophene and benzothiophene. For this purpose, 12 transition metal catalysts supported on different catalytic supports with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, were prepared and characterized: 2 monometallic catalysts (4%Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și 8%Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 3 bimetallic catalysts (4%Co8%Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 4%Co8%Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$ and 4%Co8%Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$), 6 trimetallic catalysts (4%Co8%Mo0.5%Re/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 4%Co8%Mo0.5%Re/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$, 4%Co8%Mo0.5%Re/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Zn-HZSM5}$, 2%Co11.5%Mo2%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2%Co11.5%Mo0,8%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and 2%Co11.5%Mo0,8%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$) and one tetrametallic catalyst (2%Co11.5%Mo0,8%Ni0.5%Re/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

The catalysts' performance was evaluated in hydrogenolysis of thiophene, 2-ethylthiophene and benzothiophene, in individual solutions and in mixture thereof, by the conversion of aromatic sulphur compounds, the yields of the reaction products and by the unconverted sulfur content. The interest process variables were temperature in the catalytic layer, pressure and liquid hourly space velocity. There have also been carried out studies to obtain kinetic data on thiophene hydrodesulfurization over the catalysts: 4%Co8%Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2%Co11.5%Mo2%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2%Co11.5%Mo0,8%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2%Co11.5%Mo0,8%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$ and 2%Co11.5%Mo0,8%Ni0.5%Re/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

The thesis is divided into seven chapters. In *Chapter 1* are presented the literature data, organized in 5 subchapters, describing the aromatic sulphur compounds found in the oil fractions, the catalysts used in the hydrodesulfurization process, some mechanism aspects, the variables influencing the hydrodesulphurisation process and the kinetics of the hydrodesulfurization process.

The experimental part contains the other 5 chapters.

Chapter 2, describes the synthesis by impregnation, by the pore filling method, of the 12 transition metals catalysts (monometallic, bimetallic, trimetallic and tetrametallic) supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Zn-HZSM5}$. The catalysts were characterized by the determination of the structural characteristics and the distribution of the acid strength, by scanning electron microscopy (SEM), by fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Chapter 3 describes the experimental and analytical procedure used to study the hydrodesulfurization process of thiophene, 2-ethylthiophene and benzothiophene, and are presented the results on the performance of hydrodesulfurization catalysts. *Chapter 4* presents aspects regarding the mechanism of hydrodesulfurization reactions of aromatic sulphur compounds. *Chapter 5* presents the kinetic study of thiophene hydrodesulfurization process for 5 catalysts and *Chapter 6* presents the conclusions of the research.

The 4%Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst has a lower activity than 4%Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst, probably due to a lower concentration of the acidic centers, which is a determining factor in hydrodesulfurization process. For bimetallic catalysts, the activity in the hydrodesulfurization reaction of thiophene, benzothiophene and 2-ethylthiophene increases in the following order: CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$ < CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ < CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Of the four catalysts containing nickel, 2%Co11.5%Mo2%Ni/ γ -Al₂O₃, 2%Co11.5%Mo0,8%Ni0.5%Re/ γ -Al₂O₃, 2%Co11.5%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃-HMS and 2%Co11.5%Mo2%Ni/ γ -Al₂O₃, the catalyst 2%Co11.5%Mo0.8%Ni0.5%Re/ γ -Al₂O₃, gave the best results for thiophene hydrodesulfurization, because it has the highest concentration of acidic centers.

Temperature is the most important factor on the hydrodesulfurization process of thiophene, 2-ethylthiophene and benzothiophene; the conversions of the aromatic sulphur compounds continuously increase throughout the investigated temperature range. Increasing pressure in the reactor results, also increased the conversion of aromatic sulphur compounds, but the effect is more pronounced on hydrodesulfurization of benzothiophene and ethylthiophene compared to thiophene. The relatively small influence of liquid hourly space velocity, especially on the hydrodesulfurization of 2-ethylthiophene and benzothiophene over CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅ catalyst, allows to work in correlation with the reaction temperature at higher liquid hourly space velocity ensuring a higher flow rate of raw material, particularly for those that contain such aromatic sulphur compounds

The hydrodesulfurization of the aromatic sulphur compound mixture is accompanied by a hydrodesulfurization inhibition effect compared to the hydrodesulphurisation of a single aromatic sulphur compound; thiophene is more strongly influenced by the hydrodesulfurization in the mixture, then the 2-ethylthiophene and benzothiophene.

The values for the mean relative error (ARE) and the correlation coefficient between the experimental data and the calculated data (R²), obtained in the kinetic study, indicate that the Langmuir-Hinshelwood model, describing adsorption on two active sites, best describes the kinetics of thiophene hydrodesulfurization over the tested catalysts. The activation energies for the thiophene hydrodesulfurization process, on different catalyst, increases in the following order: 4%Co8%Mo/ γ -Al₂O₃ (48.73 kJ/mol) < 11.5%Co2%Mo2%Ni/ γ -Al₂O₃ (49.73 kJ/mol) < 11.5%Co2%Mo0.8%Ni0.5%Re/ γ -Al₂O₃ (57.70 kJ/mol) < 11.5%Co2%Mo0.8%Ni/ γ -Al₂O₃ (59.64 kJ/mol) < 11.5%Co2%Mo0.8%Ni/ γ -Al₂O₃-HMS (72.28 kJ/mol). The kinetic results correlate with experimental data obtained by testing 5 catalysts; the catalyst with the best activity in the hydrodesulfurization process is the 4%Co8%Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst. Thus, for this catalyst the hydrodesulfurization process proceeds with the lowest activation energy, namely 48.73 kJ/mol.

CUPRINS

INTRODUCERE	4
1. DATE DE LITERATURĂ	7
1.1. Compuși cu sulf prezenți în fracțiunile petroliere	8
1.2. Catalizatori utilizați în procesul de hidrodesulfurare	8
1.2.1. Tipuri de suporturi utilizate la obținerea catalizatorilor de hidrodesulfurare	9
1.2.2. Prepararea catalizatorilor de hidrodesulfurare	11
1.3. Aspecte privind mecanismul procesului de hidrodesulfurare	15
1.4. Cinetica procesului de hidrodesulfurare	16
1.5. Variabilele procesului de hidrodesulfurare	18
PARTEA EXPERIMENTALĂ	20
2. PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR	20
2.1. Prepararea catalizatorilor	20
2.1.1. Catalizatorul Co/ γ -Al ₂ O ₃ și Mo/ γ -Al ₂ O ₃	22
2.1.2. Catalizatorul CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	22
2.1.3. Catalizatorul CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -HMS	22
2.1.4. Catalizatorul CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅	22
2.1.5. Catalizatorul CoMoRe/ γ -Al ₂ O ₃	22
2.1.6. Catalizatorul CoMoRe/ γ -Al ₂ O ₃ -HMS	23
2.1.7. Catalizatorul CoMoRe/ γ -Al ₂ O ₃ -Zn-HZSM5	23
2.1.8. Catalizatorul CoMoNi/ γ -Al ₂ O ₃	23
2.1.9. Catalizatorul CoMoNi/ γ -Al ₂ O ₃ -HMS	23
2.1.10. Catalizatorul CoMoNiRe/ γ -Al ₂ O ₃	24
2.1.11. Catalizatorul CoMoNi/ γ -Al ₂ O ₃	24
2.2. Caracterizarea catalizatorilor	24
2.2.1. Caracterizarea texturală	24
2.2.2. Determinarea distribuției tăriei acide	41
2.2.3. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)	52
2.2.4. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	56
2.2.5. Difracție de raze X (XRD)	63
2.2.6. Spectroscopie de fotoelectroni cu raze X (XPS)	69
3. EXPERIMENTAREA PROCESULUI DE HIDRODESULFURARE A COMPUȘILOR AROMATICI CU SULF	81
3.1. Descrierea condițiilor experimentale	81
3.1.1. Instalația micropilot de hidrodesulfurare	81
3.1.2. Materii prime și parametri de operare	82
3.1.3. Analiza materiilor prime și a produșilor de hidrodesulfurare	84
3.1.4. Prelucrarea datelor	89
3.2. Performanțele catalizatorilor în procesul de hidrodesulfurare a tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului	92
3.2.1. Testarea catalizatorilor Co/ γ -Al ₂ O ₃ și Mo/ γ -Al ₂ O ₃	93

3.2.1.1. Influența temperaturii	93
3.2.1.2. Influența presiunii.....	94
3.2.1.3. Influența vitezei volumare	94
3.2.2. Testarea catalizatorului CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	95
3.2.2.1. Influența temperaturii	96
3.2.2.2. Influența presiunii.....	100
3.2.2.3. Influența vitezei volumare	102
3.2.3. Testarea catalizatorului CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -HMS	104
3.2.3.1. Influența temperaturii	105
3.2.3.2. Influența presiunii.....	107
3.2.3.3. Influența vitezei volumare	110
3.2.4. Testarea catalizatorului CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅	112
3.2.4.1. Influența temperaturii	113
3.2.4.2. Influența presiunii.....	116
3.2.4.3. Influența vitezei volumare	118
3.2.5. Testarea catalizatorului CoMoRe/ γ -Al ₂ O ₃	120
3.2.5.1. Influența temperaturii	121
3.2.5.2. Influența presiunii.....	123
3.2.5.3. Influența vitezei volumare	126
3.2.6. Testarea catalizatorului CoMoRe/ γ -Al ₂ O ₃ -HMS	128
3.2.6.1. Influența temperaturii	128
3.2.6.2. Influența presiunii.....	131
3.2.6.3. Influența vitezei volumare	133
3.2.7. Testarea catalizatorului CoMoRe/ γ -Al ₂ O ₃ -Zn-HZSM5	136
3.2.7.1. Influența temperaturii	136
3.2.7.2. Influența presiunii.....	139
3.2.7.3. Influența vitezei volumare	141
3.2.8. Hidrodesulfurarea pe catalizatori pe bază de CoMoNi.....	144
3.2.8.1. Influența temperaturii	145
3.2.8.2 Influența presiunii.....	146
3.2.8.3. Influența vitezei volumare	148
3.3. Analiza comparativă a eficienței catalizatorilor în procesul de hidrodesulfurare	150
4. MECANISMUL DE REACȚIE LA HIDRODESULFURARE A COMPUȘILOR AROMATICI CU SULF	152
5. CINETICA PROCESULUI DE HIDRODESULFURARE A TIOFENULUI.....	156
5.1. Model cinetic I : în care adsorbția se realizează pe două tipuri de centri activi.....	156
5. 2. Model cinetic II : în care adsorbția se realizează pe același tip de centru activ	159
5.3. Modelul matematic al reactorului	161
5.4. Rezultate si discuții	162
6. CONCLUZII.....	168
BIBLIOGRAFIE	178

INTRODUCERE

Emisiile de poluanți în atmosferă, precum dioxidul de sulf, au un efect nociv atât prin efectul de seră pe care îl generează, dar mai ales prin creșterea acidității ploilor, aciditate care afectează în mod grav vegetația. Emisiile de dioxid de sulf sunt rezultatul arderii combustibililor și sunt proporționale cu conținutul de sulf al acestor combustibili. Studiile recente [1] au evidențiat că aceste emisii se extind în atmosferă pe distanțe lungi și în anii recentți s-a constatat că inclusiv emisiile generate de navele maritime au afectat calitatea aerului în Uniunea Europeană. Emisiile de dioxid de sulf se pot adsorbi în pulberile în suspensie, pulberi care devin periculoase pentru sănătatea umană, provocând afecțiuni respiratorii și cardiovasculare și reducând speranța de viață în UE cu până la 2 ani. Pentru a micșora emisiilor de dioxid de sulf provenite din arderea combustibililor [1], în vederea diminuării efectelor negative ale acestor emisii asupra sănătății populației și mediului, se impun valori limită pentru conținutul de sulf din combustibilii respectivi, ca o condiție pentru utilizarea acestora. Conform *Directivei Uniunii Europene (UE) 802/2016 privind reducerea conținutului de sulf din anumii combustibili lichizi* [1], țările UE trebuie să interzică utilizarea pe teritoriul lor a combustibililor de focare, precum păcura grea, al căror conținut de sulf depășește 1,00% masă, și a tipurilor de combustibil pentru motoare al căror conținut de sulf depășește 0,10% masă. În România, angajamentul de reducere a emisiilor de dioxid de sulf este de 77% pentru perioada 2019 - 2020, față de 2005 drept an de referință [2].

Compușii cu sulf prezenți în fracțiuni petroliere reprezintă adesea otrăvuri pentru catalizatorii utilizați pentru prelucrarea acestor fracțiuni. Metodele uzuale pentru îndepărtarea sulfurii din fracțiuni petroliere sunt hidrodesulfurarea, desulfurarea prin oxidare, desulfurarea prin alchilare, desulfurarea extractivă, desulfurarea prin chemoadsorbție.

Metoda cea mai uzuală pentru îndepărtarea compușilor cu sulf din fracțiuni petroliere este cea prin hidrodesulfurare (HDS) în care produsul petrolier este trecut peste un catalizator, conținând unul sau mai multe metale tranziționale, depuse pe un suport, în general de γ -alumină. Procesul are loc în prezența hidrogenului în exces, la temperaturi de aproximativ 300 °C și presiuni 30-40 bar. Celelalte metode sunt mai puțin viabile și eficiente pentru îndepărtarea sulfurii din fracțiuni petroliere mai grele, datorită conținutului de sulf ridicat, temperatură de fierbere mare și stabilitatea termodinamică ridicată a compușilor cu sulf.

Cercetătorii din domeniul catalizei din întreaga lume au acordat o atenție deosebită la dezvoltarea sistemelor catalitice capabile să reducă cantitatea de sulf prezentă în fracțiuni petroliere până la niveluri stabilite la nivel global.

Teza de doctorat intitulată *Catalizatori pentru hidrodesulfurarea compușilor aromatici cu sulf* și-a propus studiul procesului de hidrodesulfurare a tiofenului (t_f : 84 °C), 2-etiltiofenului (t_f : 132 °C) și benzotiofenului (t_f : 221 °C), compuși aromatici cu sulf care se regăsesc în fracțiuni petroliere; tiofenul și 2-etiltiofenul se concentrează mai ales în fracțiunea de benzină iar benzotiofenul se repartizează în petrol (kerosen), cu limite uzuale de distilare 200 – 250 °C.

În acest scop s-au preparat și caracterizat 12 catalizatori pe bază de metale tranziționale, activi în reacțiile de hidrodesulfurare. Performanța catalizatorilor a fost studiată în reacția de hidrodesulfurare a tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului, la diferiți parametri ai procesului și s-au efectuat studii pentru obținerea unor date cinetice privind hidrodesulfurarea tiofenului.

Structura tezei este următoarea:

În *Capitolul 1* sunt prezentate datele de literatură, sistematizate în 5 subcapitole, care descriu compușii cu sulf prezenți în fracțiunile petroliere, catalizatorii utilizați în procesul de hidrodesulfurare, aspectele privind mecanismul, variabilele procesului de hidrodesulfurare și cinetica procesului de hidrodesulfurare.

Partea experimentală cuprinde 6 capitole.

În *Capitolul 2* se descrie sinteza prin impregnare, prin metoda umplerii porilor, a 12 catalizatori (monometalici, bimetalici, trimetalici și tetrametalici) pe bază de metale tranziționale, depuși pe suporturi catalitice de γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃-HMS, γ -Al₂O₃-Nb₂O₅ și γ -Al₂O₃-Zn-HZSM5. Catalizatorii au fost caracterizați prin determinarea caracteristicilor structurale și distribuției tăriei acide, prin microscopie electronică de baleiaj (SEM),

prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), difracție de raze X (XRD) și spectroscopie de fotoelectroni cu excitare în domeniul razelor X (XPS).

Capitolul 3 descrie procedura experimentală și analitică utilizată la studiul procesului de hidrodesulfurare a tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului și sunt redată rezultatele obținute la studiul performanțelor catalizatorilor de hidrodesulfurare. Activitățile catalizatorilor au fost testate în diferite condiții, urmărindu-se comparativ, conversiile compușilor aromatici cu sulf, randamentele în produși de reacție și conținutul de sulf, la hidrodesulfurarea compușilor cu sulf singuri și în amestec.

Capitolul 4 prezintă considerații privind mecanismul reacțiilor de hidrodesulfurare a compușilor aromatici cu sulf.

Capitolul 5 prezintă studiul cinetic al procesului de hidrodesulfurare a tiofenului realizat pentru 5 catalizatori.

Capitolul 6 prezintă concluziile cercetărilor efectuate.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

2. PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR

Au fost preparați și caracterizați 12 catalizatori prin impregnare, care apoi au fost testați în procesul de hidrodesulfurare a tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului. Catalizatorii sintetizați sunt:

- 2 catalizatori monometalici:
 - 4% Co/ γ -Al₂O₃
 - 8% Mo/ γ -Al₂O₃
- 3 catalizatori bimetalici:
 - 4% Co8% Mo/ γ -Al₂O₃
 - 4% Co8% Mo/ γ -Al₂O₃-HMS
 - 4% Co8% Mo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅
- 6 catalizatori trimetalici:
 - 4% Co8% Mo0,5% Re/ γ -Al₂O₃
 - 4% Co8% Mo0,5% Re/ γ -Al₂O₃-HMS
 - 4% Co8% Mo0,5% Re/ γ -Al₂O₃-Zn-HZSM5
 - 2% Co11,5% Mo2% Ni/ γ -Al₂O₃
 - 2% Co11,5% Mo0,8% Ni/ γ -Al₂O₃
 - 2% Co11,5% Mo0,8% Ni/ γ -Al₂O₃-HMS
- un catalizator tetrametalic:
 - 2% Co11,5% Mo0,8% Ni0,5% Re/ γ -Al₂O₃.

Catalizatorii de hidrodesulfurare preparați au fost caracterizați prin:

- *determinarea caracteristicilor structurale*: suprafața specifică-BET, diametrul mediu al porilor și volumul de pori.
- *analiza morfologică*: prin microscopie electronică de baleiaj (SEM).
- *determinarea distribuției tăriei acide*: identificarea concentrației de centri acizi tari, de tărie medie și slab acizi.
- *identificarea grupărilor funcționale* prezente pe catalizatorii preparați: spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR).
- *confirmarea speciilor* prezente pe catalizatori: difracție de raze X (XRD) și spectroscopie de fotoelectroni cu excitare în domeniul razelor X (XPS).

Datele texturale pentru suporturile utilizate și pentru catalizatorii de hidrodesulfurare sintetizați sunt grupate în tabelul 3. S-a observat că după impregnarea metalelor, suprafața specifică a catalizatorilor s-a redus comparativ cu suportii catalitici, datorită blocării porilor cu metale active în catalizatori. Acest lucru a fost evident și datorită reducerii volumului porilor din catalizatori în comparație cu suportii respectivi. Caracteristicile texturale ale catalizatorilor se modifică în urma sulfurizării prin scăderea suprafeței specifice, scăderea volumului porilor și scăderea diametrului mediu al porilor. Aceste modificări se datorează înlocuirii oxigenului din trioxidul de molibden (MoO_3), cu sulf și formarea polisulfurii de molibden. Atomul de sulf fiind mai voluminos, moleculele de polisulfură de molibden ($4+$) vor avea un volum mai mare decât cea de oxid polimeric de molibden, determinând reducerea dimensiunilor porilor și chiar înfundarea unora dintre aceștia.

Suprafața specifică a catalizatorilor este cuprinsă între $122 \text{ m}^2/\text{g}$ – $280 \text{ m}^2/\text{g}$. Catalizatorii monometalici $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ au aproximativ aceeași suprafață specifică $198 \text{ m}^2/\text{g}$ respectiv $192 \text{ m}^2/\text{g}$. Depunerea succesivă a mai multor metale pe același suport de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a condus la o ușoară scădere a suprafeței specifice, astfel: catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, are o suprafață specifică de $184 \text{ m}^2/\text{g}$, iar catalizatorul $\text{CoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ are o suprafață specifică de $180 \text{ m}^2/\text{g}$. Introduscerea silicei mezoporoase în suport a dus la o creștere semnificativă a suprafeței specifice; catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$, are cea mai mare suprafață specifică de $280 \text{ m}^2/\text{g}$, iar catalizatorul $\text{CoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Zn-HZSM 5}$ de $273 \text{ m}^2/\text{g}$. Introduscerea oxidului de niobiu în suportul de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nu a influențat semnificativ suprafața specifică a catalizatorului de CoMo , aceasta fiind $176 \text{ m}^2/\text{g}$ pentru catalizatorul depus pe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ și $184 \text{ m}^2/\text{g}$ pentru catalizatorul depus pe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Toți catalizatorii au diametrul mediu al porilor între 3-4 nm încadrându-se domeniul mezopozilor.

Tabel 3. Proprietățile texturale ale catalizatorilor

Probe de catalizatori	Suprafața specifică (m^2/g) S_{BET}		Volum total pori (cm^3/g)		Diam. pori BJHdes (nm)	
	nesulfurizat	sulfurizat	nesulfurizat	sulfurizat	nesulfurizat	sulfurizat
4% $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	198	-	0,441	-	4,66	-
8% $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	192	-	0,289	-	4,47	-
4% Co 8% $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	184	140	0,238	0,164	3,44	3,27
4% Co 8% $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$	280	270	0,440	0,336	3,66	3,48
4% Co 8% $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$	176	170	0,192	0,180	3,46	3,37
4% Co 8% Mo 0,5% $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	180	146	0,294	0,247	3,42	3,31
4% Co 8% Mo 0,5% $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$	273	212	0,419	0,332	3,63	3,46
4% Co 8% Mo 0,5% $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Zn-HZSM5}$	122	107	0,167	0,150	3,86	3,66
2% Co 11,5% Mo 0,8% $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	294	269	0,376	0,346	4,83	4,56
2% Co 11,5% Mo 0,8% $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$	176	132	0,262	0,223	3,82	3,64
2% Co 11,5% Mo 2% $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	243	-	0,312	-	4,31	-
2% Co 11,5% Mo 0,8% Ni 0,5% $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	276	223	0,361	0,295	4,82	4,55

Distribuția tăriei acide a catalizatorilor (tabel 5) s-a determinat prin neutralizarea centrilor acizi ai catalizatorilor cu dietilamină (metoda termodesorbției) și s-a evaluat prin tipuri de centrii acizi, slabi, de tărie medie sau puternic acizi. Catalizatorul cu cea mai mare aciditate totală, raportată la unitatea de masă, este catalizatorul $\text{CoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$ și se datorează acidității mari a zeolitului HMS și a Re_2O_7 . Pentru

majoritatea catalizatorilor tăria acidă a scăzut după sulfurizare cu excepția catalizatorului CoMo depus pe γ -Al₂O₃ - Nb₂O₅, pentru care concentrația centrilor acizi nu se modifică semnificativ după sulfurizare.

Tabel 5. Distribuția tăriei acide a catalizatorilor

Probe de catalizatori	Centri acizi slabi meq/g probă		Centri acizi de tărie medie meq/g probă		Centri puternic acizi meq/g probă		Aciditate totală meq/g probă	
	nesulfuri zat	sulfuri zat	nesulfuri zat	sulfurizat	nesulfuri zat	sulfuriz at	nesulfuri zat	sulfuriz at
4% Co/ γ -Al ₂ O ₃	0,232	-	0,096	-	0,160	-	0,488	-
8% Mo/ γ -Al ₂ O ₃	0,432	-	0,220	-	0,230	-	0,882	-
4% Co8% Mo/ γ -Al ₂ O ₃	0,308	0,111	0,094	0,027	0,142	0,145	0,544	0,283
4% Co8% Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -HMS	0,265	0,175	0,144	0,084	0,128	0,122	0,537	0,381
4% Co8% Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅	0,237	0,213	0,083	0,049	0,160	0,159	0,480	0,421
4% Co8% Mo0,5% Re/ γ -Al ₂ O ₃	0,448	0,319	0,122	0,149	0,161	0,217	0,731	0,685
4% Co8% Mo0,5% Re/ γ -Al ₂ O ₃ - HMS	0,398	0,334	0,306	0,145	0,180	0,176	0,884	0,655
4% Co8% Mo0,5% Re/ γ -Al ₂ O ₃ - Zn-HZSM5	0,371	0,286	0,168	0,152	0,135	0,142	0,674	0,580
2% Co11,5% Mo0,8% Ni/ γ - Al ₂ O ₃	0,361	0,330	0,159	0,182	0,113	0,186	0,633	0,698
2% Co11,5% Mo0,8% Ni/ γ - Al ₂ O ₃ -HMS	0,373	0,235	0,212	0,161	0,103	0,156	0,688	0,552
2% Co11,5% Mo2% Ni/ γ -Al ₂ O ₃	0,470	-	0,179	-	0,205	-	0,854	-
2% Co11,5% Mo0,8% Ni0,5% R e/ γ -Al ₂ O ₃	0,507	0,312	0,150	0,144	0,104	0,172	0,761	0,628

3. EXPERIMENTAREA PROCESULUI DE HIDRODESULFURARE A COMPUȘILOR AROMATICI CU SULF

S-a studiat procesul de hidrodesulfurare a tiofenului, 2-etiltiofenului și a benzotiofenului, singuri și în amestec, în sistem continuu, într-un reactor cu strat fix de catalizator. Tiofenul, 2-etiltiofenul și benzotiofenul s-au dizolvat în hexan, astfel încât concentrația sulfurului să fie de 2380 ppm; amestecul de compuși aromatici cu sulf a avut următoarea compoziție: tiofen (0,21% masă), 2-etiltiofen (0,28% masă) și benzotiofen (0,33% masă), în hexan, astfel încât concentrația sulfurului în acest amestec a fost de 2380 ppm.

Materia primă și produșii reacțiilor de hidrodesulfurare s-au analizat prin cromatografie de gaze cuplată cu spectrometru de masă.

3.2.2. Testarea catalizatorului CoMo/ γ -Al₂O₃

Catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃ are un conținut de Co de 4% și un conținut de Mo de 8%. Alegerea acestor metale, s-a bazat pe faptul că molibdenul și cobaltul sunt componentele active de bază pentru catalizatorii de hidrofinare a fracțiunilor petroliere și că acest tip de catalizatori sulfurizați pe baza de Co și Mo este cel mai utilizat catalizator industrial. Catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃ are o concentrație totală a centrilor acizi de 0,544 meq/g din care 56,6% sunt centri acizi slabi 17,3% centri acizi de tărie medie și 26,1% centri puternic acizi. După sulfurizare scade concentrația totală a centrilor acizi până la 0,283 meq/g (48%), scădere care se manifestă la centrii acizi slabi și la centrii acizi de tărie medie.

Din analiza texturală, suprafața specifică determinată este de 184 m²/g, volumul mediu al porilor de 0,238 cm³/g și diametrul mediu al porilor de 3,44 nm. După sulfurizare, s-a observat scăderea valorii acestor caracteristici texturale ale catalizatorului precum și scăderea concentrației centrilor acizi.

Testele de hidrodesulfurare pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃ s-au realizat atât pentru soluții individuale de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen în hexan cât și pentru amestecul acestor compuși.

Catalizatorul a fost testat la diferite temperaturi, presiuni și viteze volumare urmărindu-se influența acestor parametrii asupra procesului de hidrodesulfurare a compușilor aromatici cu sulf.

3.2.2.1. Influența temperaturii

Hidrodesulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului, pe catalizator CoMo/ γ -Al₂O₃ a fost studiată în intervalul de temperatură 200 - 275 °C, la presiune 30 bar și viteză volumară 2 h⁻¹.

Variația conversiilor tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului cu temperatura de reacție, este prezentată în fig. 74A pentru soluțiile individuale de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen în hexan și în fig. 74B pentru amestec de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen în hexan.

Conversiile cresc continuu pe tot intervalul de temperatură investigat, influența temperaturii fiind mai pronunțată până la 250 °C. Dintre cei trei compuși aromatici cu sulf studiați, cea mai mare conversie o are benzotiofenul deoarece acesta are caracter aromatic mai puțin pronunțat; cele două nuclee aromatice condensate îi scade caracterul aromatic și implicit, benzotiofenul este mai reactiv în reacția de hidrogenare. Benzotiofenul se transformă în proporție de 99,77% la hidrodesulfurarea soluției individuale și în proporție de 99,11% la hidrodesulfurarea amestecului celor trei compuși cu sulf. Cea mai scăzută conversie o are tiofenul, cu un maxim de 95,98% la 275 °C, în cazul hidrodesulfurării soluției individuale și de 85,52% la hidrodesulfurarea amestecului de compuși cu sulf. În prezența Co ca promotor, crește activitatea catalizatorului Mo/ γ -Al₂O₃, rezultatele obținute confirmând datele din literatură [130]. La o temperatură de 275 °C și viteză volumară 2 h⁻¹ conversia tiofenului pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃ este 95,98%, mult mai mare decât 61,5%, conversia tiofenului la 300°C și viteza volumară 1h⁻¹ pe catalizatorul Mo/ γ -Al₂O₃.

În intervalul de temperatură 200 - 225 °C, conversia benzotiofenului crește de la 81,63% la 97,02%, comparativ cu intervalul 225 - 275 °C, pentru care conversia crește mai puțin, de la 97,02% la 99,77%. În amestec, conversia benzotiofenului la 200 °C este 55,17%, ajunge la 86,90% la 225 °C și atinge 99,11% la 275 °C.

La hidrodesulfurarea individuală, 2-etiltiofenul are o conversie de 58,81% la 200 °C, conversia acestuia crește până la 96,92% la 250 °C, ajungând la 97,85% la 275 °C (fig. 74A). În amestec (fig. 74B), conversia 2-etiltiofenului crește aproape liniar de la 17,20%, la 200 °C până la 84,98%, la 250 °C. La 275 °C, se apropie foarte mult de valoarea conversiei benzotiofenului, ajungând la 95,75%.

Valori ridicate ale conversiei s-au obținut și pentru tiofen, la temperaturi de reacție mai ridicate. La temperatură mai mică, de 200 °C, conversiile tiofenului au fost de 44,27%, pentru soluția individuală și de 9,92% când acesta a fost în amestec; la fel ca și în cazul celorlați doi reprezentanți ai compușilor aromatici cu sulf, conversia este influențată mai pronunțat de temperatură până la 250 °C, după care creșterea conversiei este nesemnificativă. Conversiile maxime ale tiofenului au fost de 95,98% pentru hidrodesulfurarea individuală, respectiv de 85,52% pentru amestec.

Conversiile tiofenului, 2-etiltiofenului și a benzotiofenului au valori apropiate la temperatura de 275 °C, când hidrodesulfurarea s-a realizat pe soluții individuale (95,98%, 97,84% respectiv 99,77%).

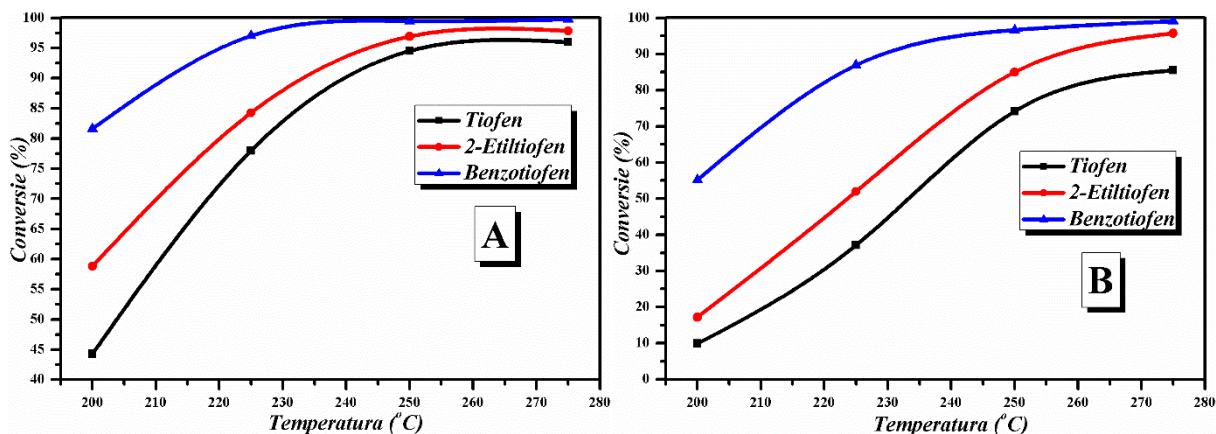


Fig. 74. Variația conversiei cu temperatura la hidrodesulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $p=30\text{bar}$, $\text{LHSV}=2\text{h}^{-1}$

Temperatura ridicată favorizează transformarea compușilor intermediari de hidrodesulfurare în compuși finali (fig. 75). În cazul hidrodesulfurării 2-etiltiofenului, la temperatura de 200°C, 2-etiltetrahidrotiofen (produs intermediar) s-a format în proporție de 2,01% și hexanul (produs final) s-a format în proporție de 56,80%. Cu creșterea temperaturii, produsul intermediar se transformă în produs final. La 275 °C, randamentul în hexan ajunge la 97,85% (fig. 75A). Același lucru se întâmplă și în cazul amestecului de compuși aromatici cu sulf (fig. 75B), dar cu valori ale randamentelor în produși finali puțin mai mici; randamentul maxim în hexan la 275 °C este de 95,75%.

La hidrodesulfurarea benzotiofenului singur, se formează dihidrobenzotiofen ca produs intermediar și etilbenzen ca produs final. La fel ca în cazul 2-etiltiofenului, temperatura influențează pozitiv formarea produșilor finali. În cazul soluției individuale (benzotiofen în hexan), randamentul în dihidrobenzotiofen scade de la 1,94% la 200 °C până la 0% la 275 °C, odată cu creșterea randamentului în etilbenzen de la 79,80% la 99,78%.

La hidrodesulfurarea amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (fig. 75B), randamentele în produși de reacție care se formează din benzotiofen au valori mai mici decât randamentele acestor produși care rezultă la hidrodesulfurarea benzotiofenului singur, dar tendința de transformare a produșilor intermediari în produși finali se păstrează.

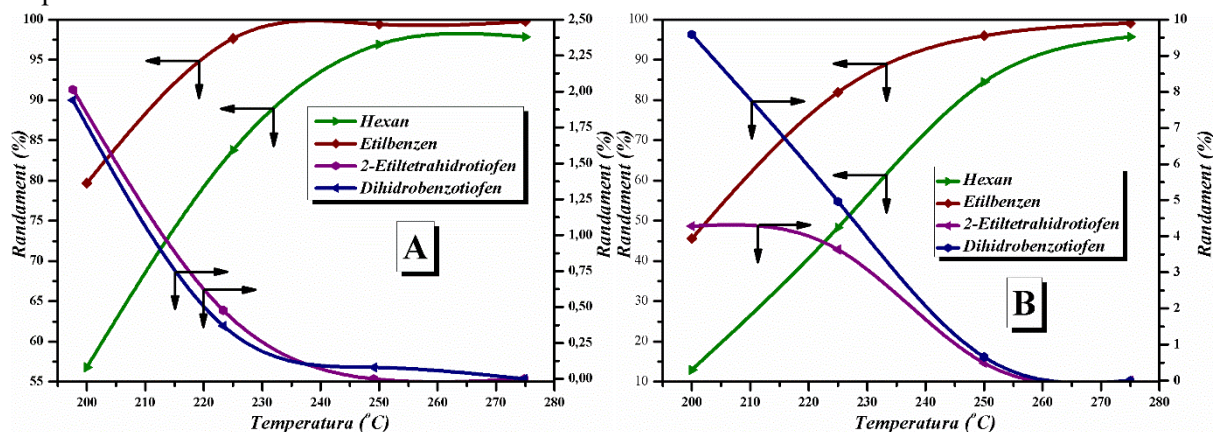


Fig. 75. Variația randamentelor în produși de reacție cu temperatura la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $p=30\text{bar}$, $\text{LHSV}=2\text{h}^{-1}$

Rezultatele experimentale evidențiază așadar următoarele:

1. reactivitatea la hidrodesulfurare descrește în ordinea: benzotiofen>2-etiltiofen>tiofen;
2. conversiile tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului sunt mai mici la hidrodesulfurarea amestecului ternar al acestor compuși comparativ cu conversiile obținute la hidrodesulfurarea lor separată. Hidrodesulfurarea amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen nu a fost publicată până în prezent, conform studiului datelor de literatură.

Reacția catalitică de hidrodesulfurare a compușilor aromatici cu sulf este influențată de doi factori, factorul electronic și factorul steric. Volumul moleculelor compușilor cu sulf investigați descrește în ordinea, benzotiofen>2-etiltiofen>tiofen (tiofen: 4.65 Å [129] și benzotiofen: 6 Å [131]) și de ceea ar trebui ca adsorbția tiofenului pe centri activi ai catalizatorului să se facă mai bine în cazul tiofenului comparativ cu benzotiofenul, dacă s-ar lua în considerare volumul mai mic al moleculei de tiofen.

Adsorbția moleculelor pe centri acizi ai catalizatorului este însă favorizată și de bazicitatea mai mare a nucleului aromatic, care variază în ordinea benzotiofen>2-etiltiofen>tiofen; bazicitatea mai mare a benzotiofenului se datorează delocalizării mai slabe a electronilor pe cele două nuclee condensate și, astfel, acești electroni ai nucleului interacționează mai puternic cu centri acizi ai catalizatorului, comparativ cu tiofenul, care are un singur nucleu aromatic. 2-Etiltiofenul are bazicitate mai mare la nucleu comparativ cu tiofenul datorită radicalului etil care stabilizează într-o anumită măsură sarcina pozitivă care apare la nucleu prin realizarea interacțiunii nucleu-centru acid Lewis sau Brønsted al catalizatorului.

Reactivitatea mai mare a benzotiofenului la hidrodesulfurarea în condițiile experimentate, dovedește că procesul este influențat de factorul electronic și nu de factorul steric. Influența se explică și prin faptul că volumul porilor catalizatorului, 3,27 nm, este mai mare decât dimensiunea moleculelor compușilor cu sulf studiați [129, 131].

Hidrodesulfurarea amestecului de compuși aromatici cu sulf este însoțită de un efect de “inhibare” a reacției de hidrodesulfurare comparativ cu hidrodesulfurarea compușilor cu sulf singuri; efectul este mai pronunțat la temperaturi mai scăzute (200 – 250 °C), cu precizarea că tiofenul este mai mult influențat apoi 2-etiltiofenul și mai puțin benzotiofenul. Acest efect poate fi de asemenea explicat prin competiția dintre cei trei compuși aromatici cu sulf față de centri activi ai catalizatorului; benzotiofenul se adsorbte mai rapid la suprafața catalizatorului și în acest fel este întârziată adsorbția tiofenului, cu efect de micșorare a conversiei. Se mai poate aprecia că etilbenzenul care se formează la hidrodesulfurarea benzotiofenului se desorbte mai lent decât butanul și hexanul rezultați din tiofen respectiv din 2-etiltiofen, datorită bazicității nucleului aromatic; astfel centrul acizic pot fi temporar blocați suplimentar de etilbenzen și aceasta contribuie odată în plus la încetinirea accesului tiofenului la suprafața catalizatorului. La temperatură mai ridicată (cca. 275 °C), efectul de micșorare a conversiei este mai puțin pronunțat deoarece viteza ambelor reacții (tiofen, benzotiofen) crește mult comparativ cu temperatura de 200 °C iar desorbția etilbenzenului de pe suprafața catalizatorului este de asemenea accelerată.

Trebuie subliniat că în condițiile hidrodesulfurării industriale a fracțiunilor petroliere, aceste fracțiuni conțin diferiți compuși cu sulf, de exemplu 2-etiltiofen (p.f. 134 °C) și benzotiofen (p.f. 221 °C), astfel că trebuie ținut seama că există o abatere importantă de la aditivitate la hidrodesulfurarea amestecurilor de compuși aromatici cu sulf comparativ cu hidrodesulfurarea individuală a acestor compuși.

3.2.2.2. Influența presiunii

Presiunea este un factor important care influențează procesul de hidrodesulfurare, deoarece cu ajutorul presiunii se poate mări viteza reacției de hidrodesulfurare. Influența presiunii asupra procesului de hidrodesulfurare a tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului, pe catalizator CoMo/ γ -Al₂O₃ a fost studiată în intervalul 30-60 bar, la temperatura de 200 °C și viteză volumară 2 h⁻¹.

Variația conversiilor tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului cu presiunea, este prezentată în fig. 77A pentru soluțiile individuale în hexan (tiofen în hexan, 2-etiltiofen în hexan și benzotiofen în hexan) și în fig. 77B pentru soluțiile în amestec.

Se poate observa că la valorile studiate, presiunea nu influențează procesul în măsura în care influențează temperatura. Conversia benzotiofenului crește de la 81,63% la 30 bar până la 91,48% la 60 bar, iar conversia tiofenului crește de la 44,27% la 30 bar până la 53,97% la 60 bar. În cazul 2-etiltiofenului presiunea favorizează mai mult conversia acestuia și crește de la 58,81% la 30 bar până la 82,70% la 60 bar (fig. 77A).

În cazul în care compușii cu sulf se află în amestec, presiunea influențează mai puțin conversiile tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului; la presiunea maximă investigată de 60 bar, temperatura 200 °C și viteza volumară 2 h⁻¹, conversiile ajung la 17,93%, 28,05% respectiv 69,48%.

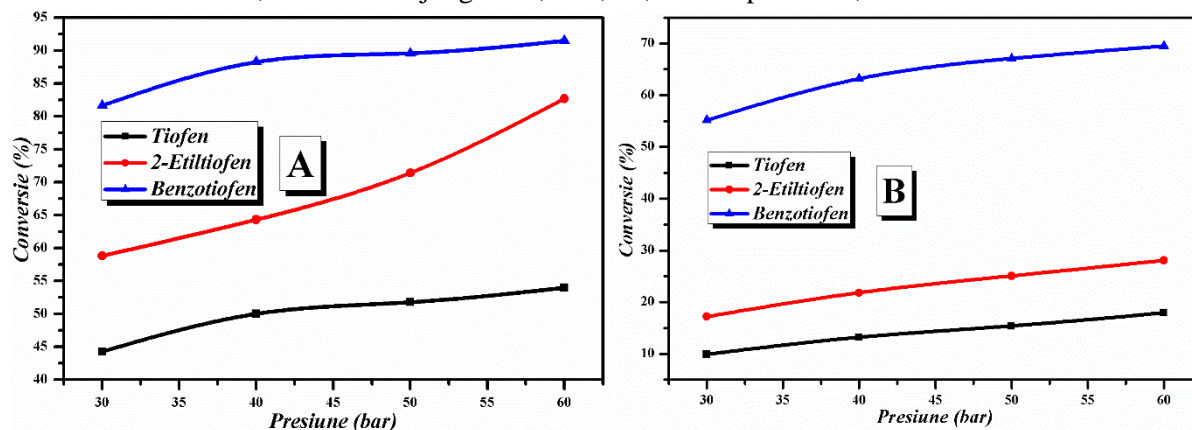


Fig. 77. Variația conversiei cu presiunea la hidrosulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMo/γ-Al₂O₃, T=200 °C, LHSV=2h⁻¹

Variația randamentelor produșilor de reacție cu presiunea este redată în fig. 78 unde se observă că presiunea, în domeniul 30 bar - 60 bar influențează randamentele în produse finale și în produsele intermediare. De exemplu în cazul hidrosulfurării benzotiofenului, randamentul în etilbenzen la 30 bar este de 79,69%, iar în dihidrobenzotiofen este 1,94%. La 60 bar, randamentul în etilbenzen este de 88,55%, iar în dihidrobenzotiofen este de 2,93% (fig. 78A). Pentru amestecul de compuși aromatici, randamentul în etilbenzen la 30 bar este de 45,57%, iar la 60 bar de 56,85% (fig. 78B).

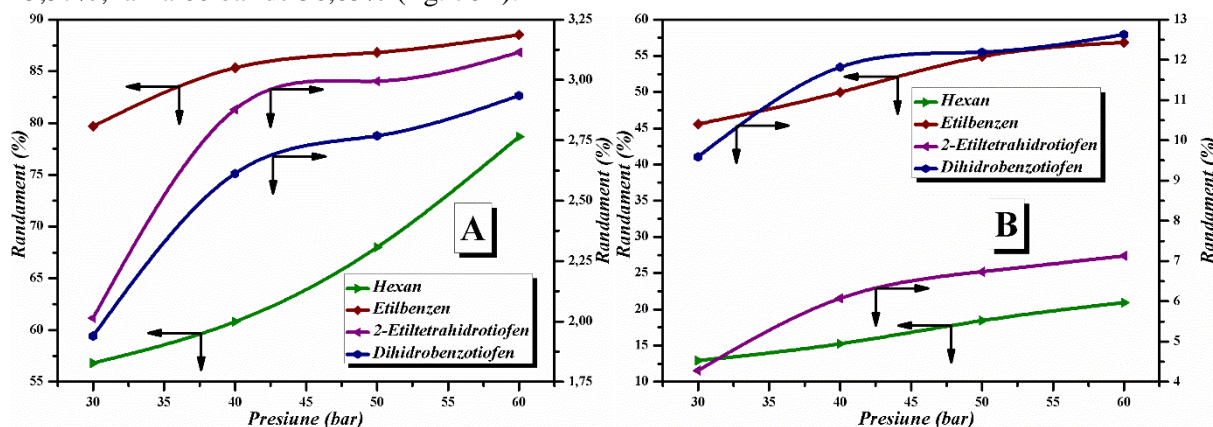


Fig. 78. Variația randamentelor în produși de reacție cu presiune la hidrosulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMo/γ-Al₂O₃, T=200 °C, LHSV=2h⁻¹

3.2.2.3. Influența vitezei volumare

Performanța procesului de hidrosulfurare scade cu creșterea vitezei volumare. Variația conversiei compușilor aromatici cu sulf cu viteza volumară, de la 2 h⁻¹ la 8 h⁻¹, este redată în fig. 80. Pentru soluțiile individuale (fig. 80A), la temperatura 275 °C și o presiune de 30 bar, conversia tiofenului scade de la 95,98% (la LHSV 2h⁻¹) până la 75,57% (la LHSV 8h⁻¹) adică de 1,27 ori. Conversia 2-etiltiofenului scade de la 97,85% la 82,51%, o scădere de 1,19 ori iar conversia benzotiofenului scade de la 99,77% la 91,98%, adică de 1,10 ori.

În amestec conversia tiofenului scade de la 85,52% (la LHSV 2h⁻¹) până la 58,94% (la LHSV 8h⁻¹) adică de 1,45 ori. Conversia 2-etiltiofenului scade de la 95,75% la 66,68%, adică de 1,43 ori iar a benzotiofenului scade de la 99,11% la 84,66%, adică de 1,17 ori, observându-se o scădere cu același ordin de mărime pentru toți compușii (fig. 80B).

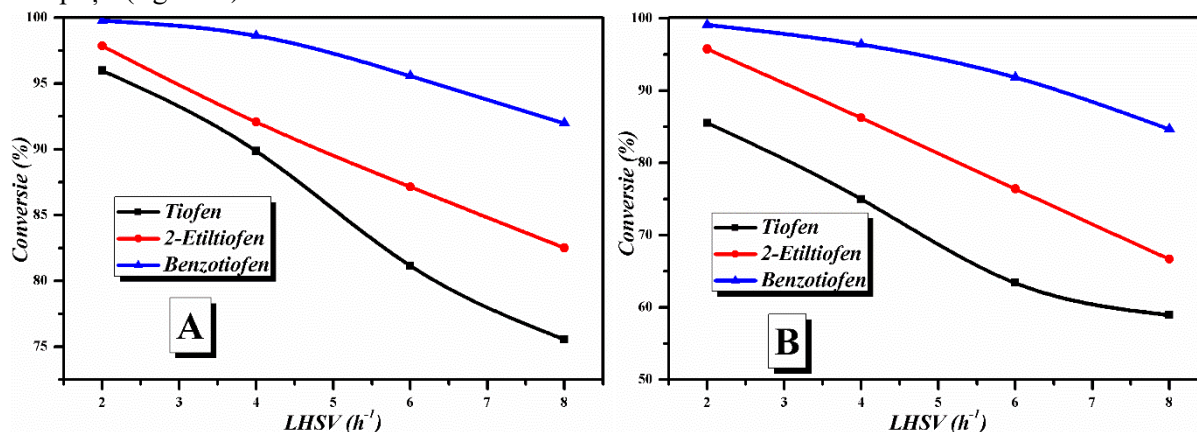


Fig. 80. Variația conversiei cu viteza volumară la hidrodeshulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMo/γ-Al₂O₃, T=275 °C, p=30 bar

La hidrodeshulfurarea soluțiilor individuale, variația randamentului în produși de reacție, cu viteza volumară este prezentată în fig. 81A. La viteze volumare mari, de 8 h⁻¹ randamentele în produse finale, au scăzut, implicit, datorită scăderii conversiilor materiilor prime. Se observă însă că randamentele în produse intermediare cresc foarte puțin cu creșterea vitezei volumare, de la 2 h⁻¹ la 8 h⁻¹.

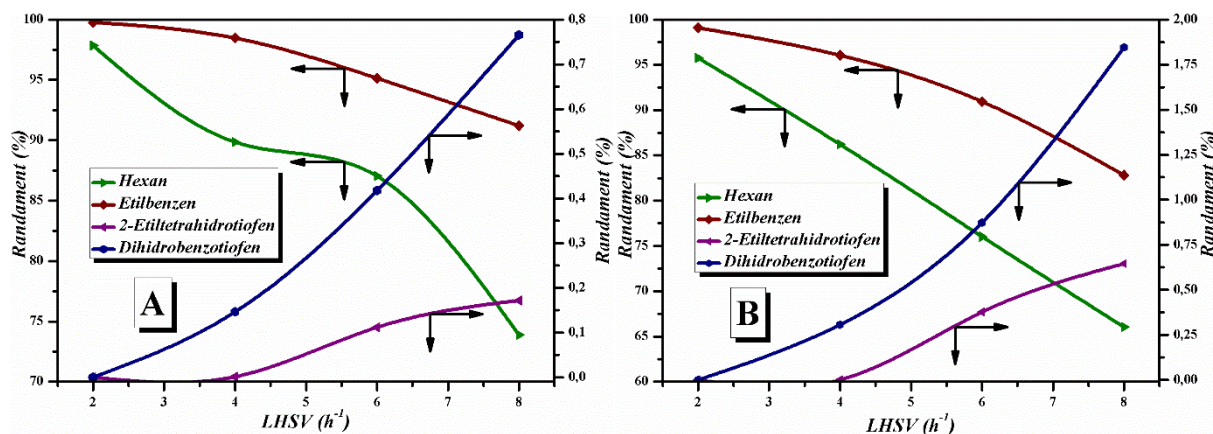


Fig. 81. Variația randamentelor în produși de reacție cu viteza volumară la hidrodeshulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMo/γ-Al₂O₃, T=275 °C, p=30 bar

3.2.3. Testarea catalizatorului CoMo/γ-Al₂O₃-HMS

Catalizatorul CoMo/γ-Al₂O₃-HMS are același conținut de metale tranziționale, respectiv 4% la Co și de 8% la Mo, diferă doar suportul, prin modificarea acestuia cu silice mezoporoasă, de tip HMS, în concentrație 60% HMS și 40% γ-Al₂O₃.

Modificarea compoziției suportului a dus la o creștere a suprafeței specifice cu 52,17 %, de la 184 m²/g în cazul catalizatorului CoMo/γ-Al₂O₃ la 280m²/g în cazul catalizatorului CoMo/γ-Al₂O₃-HMS. În schimb, prin modificarea suportului concentrația centrilor acizi slabi, a scăzut de la 0,308 meq/g la 0,265 meq/g.

După sulfurizare se observă o scădere mică a suprafeței specifice cu 3,57% și de asemenea o scădere a diametrului mediu al porilor și volumul porilor.

Influența modificării suportului este studiată în continuare, pe baza influenței temperaturii, presiunii respectiv a vitezei volumare asupra hidrodesulfurării tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului.

3.2.3.1. Influența temperaturii

Influența temperaturii asupra reacției de hidrodesulfurare folosind catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$ a fost studiată pe tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen individual și în amestec, similar cu experimentările realizate pe catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, în intervalul de temperatură 200 - 275 °C, la presiune 30 bar și viteză volumară 2 h⁻¹. Variația conversiei tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului cu temperatura, atât pentru soluțiile individuale de compuși cu sulf în hexan cât și pentru soluțiile în amestec ale acestora în hexan este redată în fig. 83.

Pentru catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$, la 200 °C, conversia tiofenului în soluția individuală este de doar 28,33%, față de catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ unde a fost semnificativ mai mare, 80,1% (fig. 83A). Conversia tiofenului cu temperatura, crește după o pantă mai mică în cazul catalizatorului CoMo pe suport $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$ față de cel depus pe suportul $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Astfel, la 225 °C conversia ajunge la 58,37%, la 250 °C conversia este de 80,36% iar la temperatura mai mare, respectiv 275 °C, conversia tiofenului a ajuns la 95,47%, valoare apropiată de conversia tiofenului la 275 °C pe catalizator $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Același lucru se observă și la conversia 2-etiltiofenului și benzotiofenului. La 200 °C conversia 2-etiltiofenului este de 31,91%, dar ajunge la 98,32% la 275 °C, iar conversia benzotiofenului este de 42,45% la 200 °C și ajunge până la 99,52% la 275 °C.

În cazul hidrodesulfurării amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen, activitatea catalizatorului $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$ este apropiată de cea a catalizatorului $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, atât la temperaturi mici, de 200 °C, cât și la temperaturi mai mari, respectiv de 275 °C (fig. 83B).

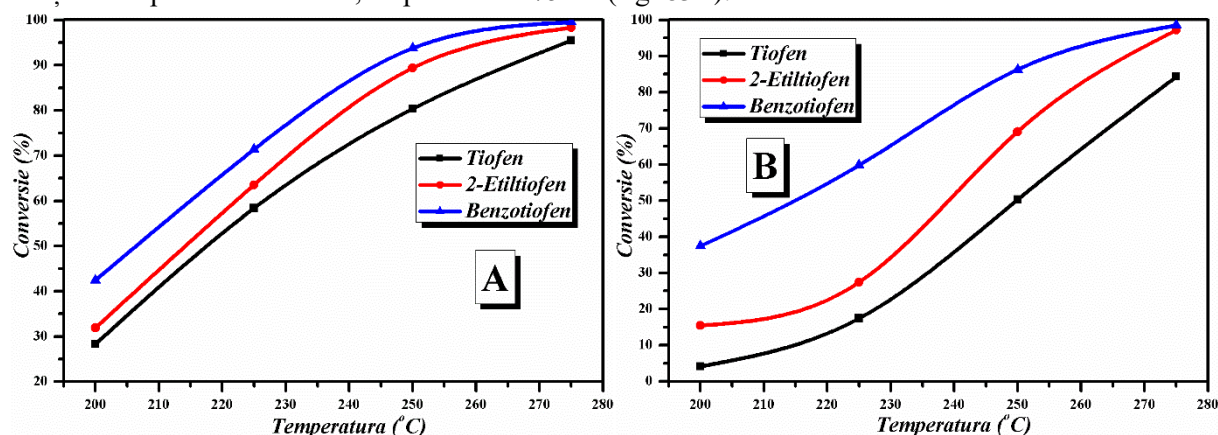


Fig. 83. Variația conversiei cu temperatura la hidrodesulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$, $p=30$ bar, $\text{LHSV}=2\text{h}^{-1}$

Creșterea temperaturii de la 200 °C la 275 °C a avut drept efect creșterea procentului de produși finali de hidrodesulfurare. Astfel în cazul soluțiilor individuale, la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului randamentul în hexan a crescut de la 20,55% la 98,33%, iar la hidrodesulfurarea benzotiofenului randamentul în etilbenzen a crescut de la 24,20% la 99,42%. Creșterea randamentului în produși finali are loc concomitent cu scăderea randamentului în produși intermediari ai reacției de hidrodesulfurare. Astfel randamentul în 2-etil-tetrahidrotiofen scade de la 11,35% la 0%, iar randamentul în dihidrobenzotiofen scade de la 18,25% la 0,1% (fig. 84A). Creșterea randamentului în produse principale indică faptul că în intervalul de temperatură studiat, temperatura influențează favorabil reacția de hidrodesulfurare, cu ruperea legăturii C-S, fără apariția unor reacții secundare. Același fenomen, se observă și pentru amestecul de compuși aromatici (fig. 84B).

În timp ce, randamentul în hexan, la hidrodesulfurarea etiltiofenului pe catalizator $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ este de 56,80% la 200 °C, pe catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$ randamentul în hexan depășește 50% la temperaturi mai mari de 230 °C, transformarea în hexan fiind însă aproape completă la 275 °C, cu un randament de 98,33%.

Hidrodesulfurarea compușilor aromatici cu sulf pe catalizator CoMo/ γ -Al₂O₃-HMS, se accentuează treptat cu creșterea temperaturii.

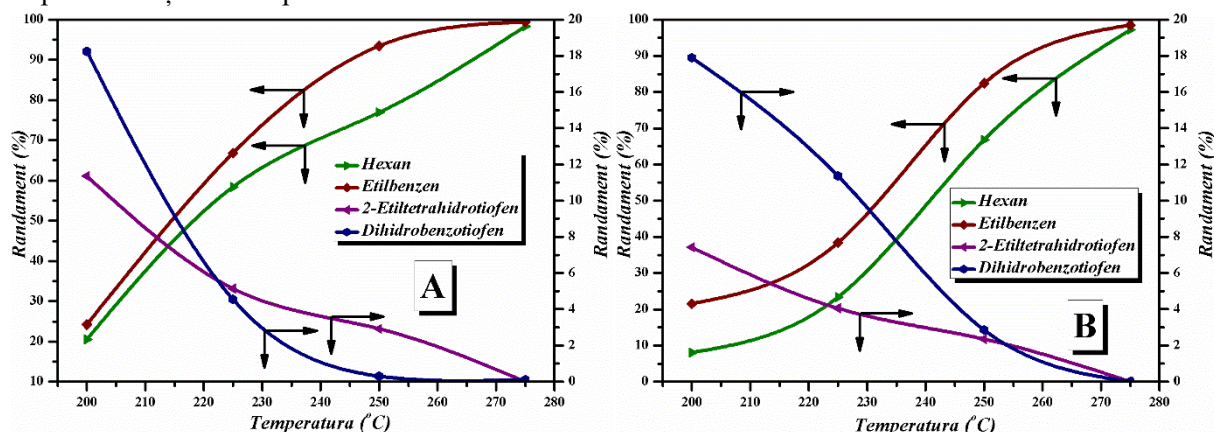


Fig. 84. Variația randamentelor în produși de reacție cu temperatura la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-HMS, p=30 bar, LHSV=2h⁻¹

3.2.3.2. Influența presiunii

La temperaturi mai mari de 250 °C, catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-HMS, prezintă o bună activitate în procesul de hidrodesulfurare a tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului. Pentru a studia influența presiunii asupra procesului de hidrodesulfurare pe catalizator CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS, s-a lucrat la 200 °C, viteză volumară de 2 h⁻¹, la presiuni de la 30 bari la 60 bari.

Se observă că mărirea presiunii în reactor are ca efect creșterea conversiei compușilor aromatici cu sulf (fig. 86), dar efectul este mai pronunțat la hidrodesulfurarea benzotiofenului și etiltiofenului comparativ cu tiofenul; efectul de creștere a conversiei este mai pronunțat în cazul benzotiofenului și etiltiofenului deoarece acești compuși sunt mai voluminoși iar creșterea presiunii favorizează mai mult adsorbția lor pe suprafața catalizatorului. În cazul hidrodesulfurării soluțiilor individuale de tiofeni conversia tiofenului a crescut de la 28% (30 bar) la 38% (60 bar), conversia 2-etiltiofenului a crescut de la 32% (30 bar) la 55% (60 bar), iar conversia benzotiofenului a crescut de la 42,5% (30 bar) la 65% (60 bar) (fig. 86A). La hidrodesulfurarea amestecului de compuși aromatici cu sulf, cea mai mare influență o are presiunea asupra hidrodesulfurării 2-etiltiofenului (fig. 86B), dar la fel ca și în cazul celorlalți catalizatori, în amestec, conversiile sunt mai mici. Se observă în fig. 86B o creștere a conversiei tiofenului de la 5% la 10% cu creșterea presiunii de la 30 bar la 60 bar. Conversia 2-etiltiofenului a crescut de la 15% (30 bar) la 44,5% (60 bar) iar conversia benzotiofenului a crescut de la 37% (30 bar) la 57% (60 bar).

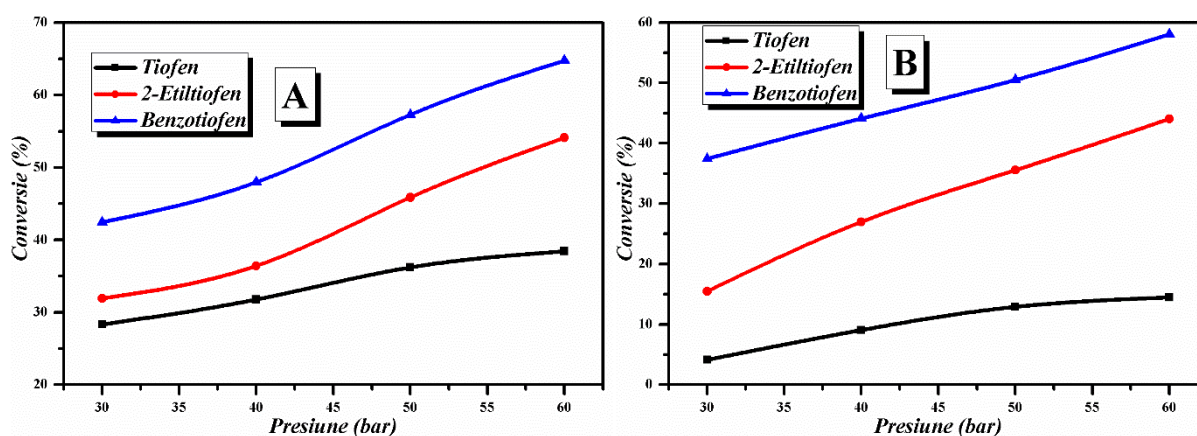


Fig. 86. Variația conversiei cu presiunea la hidrodesulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-HMS, T=200 °C, LHSV=2h⁻¹

Influența presiunii asupra randamentelor în produși de reacție, la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului, pe catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$ este prezentată în fig. 87. Se observă că o creștere a presiunii influențează formarea produșilor intermediari, randamentele în aceștia se modifică mult pe domeniul de presiune studiat.

Pentru soluțiile individuale de tiofeni, la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului, randamentul în hexan (produs final), crește de la 21% la 42,5% cu creșterea presiunii, în timp ce randamentul în 2-etiltetrahidrotiofen (produs intermediar) rămâne aproximativ constant. În cazul benzotiofenului, randamentul în produsul intermediar, dihidrobenzotiofen, crește mai mult cu creșterea presiunii în prezența catalizatorului $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$, de la 17% (30 bar) la 22,5% (60 bar). Randamentul în produs final, etilbenzen, este de asemenea influențat de creșterea presiunii, aceștia având o creștere de la 25% la 47,5%, cu creșterea presiunii de la 30 bar la 60 bar.

Pentru amestecul de tiofeni, se observă din fig. 87B, că o presiune mai mare favorizează formarea produșilor finali, față de cei intermediari. Astfel, pentru produșii finali de reacție, creșterea presiunii de la 30 bar la 60 bar, a dus la creșterea randamentului în hexan de la 7,5% la 41%, iar randamentul în etilbenzen a crescut de la 7,5% la 40%. Randamentul în produs secundar, dihidrobenzotiofen, a scăzut la hidrodesulfurarea benzotiofenului, de la 20% la 30 bar la 15,5% la 60 bar, ceea ce indică faptul că în cazul catalizatorului $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$, presiunea favorizează formarea produșilor finali.

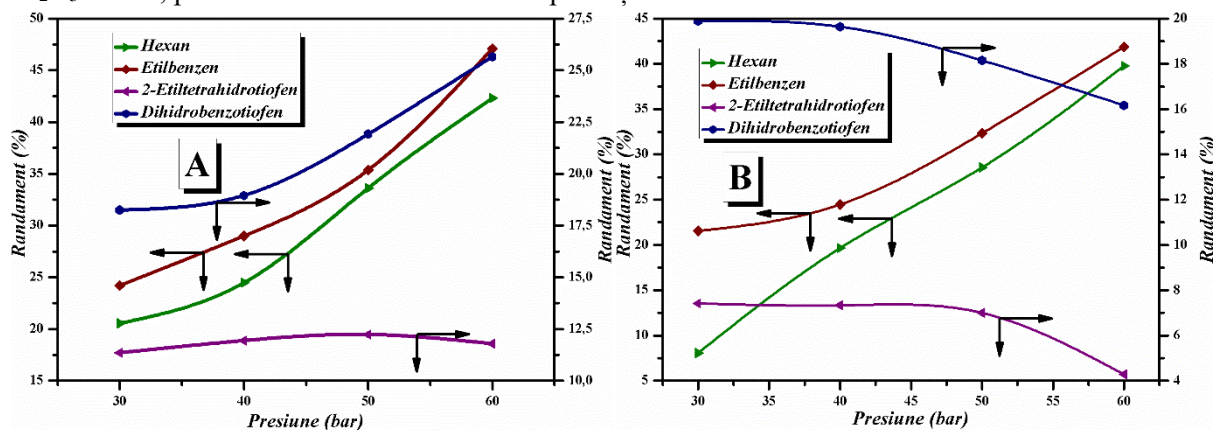


Fig. 87. Variația randamentelor în produși de reacție cu presiune la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$, $T=200\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{LHSV}=2\text{h}^{-1}$

3.2.3.3. Influența vitezei volumare

Influența vitezei volumare asupra procesului de hidrodesulfurare a tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului pe catalizator $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$ a fost studiată în domeniul 2-8 h^{-1} , la temperatura de 275 $^\circ\text{C}$ și o presiune de 30 bar. La temperatură și presiune constantă, conversiile compușilor aromatici cu sulf, au scăzut cu creșterea vitezei volumare, conform graficelor din fig. 89. Astfel, la hidrodesulfurarea soluțiilor individuale (fig. 89A) când viteza volumară crește de la 2 h^{-1} la 8 h^{-1} , conversia benzotiofenului scade de la 99,8% la 82,5%, în timp ce conversia 2-etiltiofenului scade de la 98% la 75% iar conversia tiofenului scade de la 95% la 70%. Scăderea conversiei cu creșterea vitezei volumare este cea mai pronunțată la hidrodesulfurarea tiofenului. În cazul testării amestecului de tiofeni, (fig. 89B) influența vitezei volumare asupra conversiei compușilor aromatici cu sulf, pe catalizator $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$ se manifesta în ordinea: benzotiofen < 2-etiltiofen < tiofen, astfel conversia tiofenului a scăzut de la 85% la 42%, cu creșterea vitezei volumare de la 2 h^{-1} la 8 h^{-1} .

Rezultatele obținute privind influența vitezei volumare la hidrodesulfurarea compușilor aromatici cu sulf, se explică prin creșterea timpului de staționare în reactor odată cu scăderea vitezei volumare.

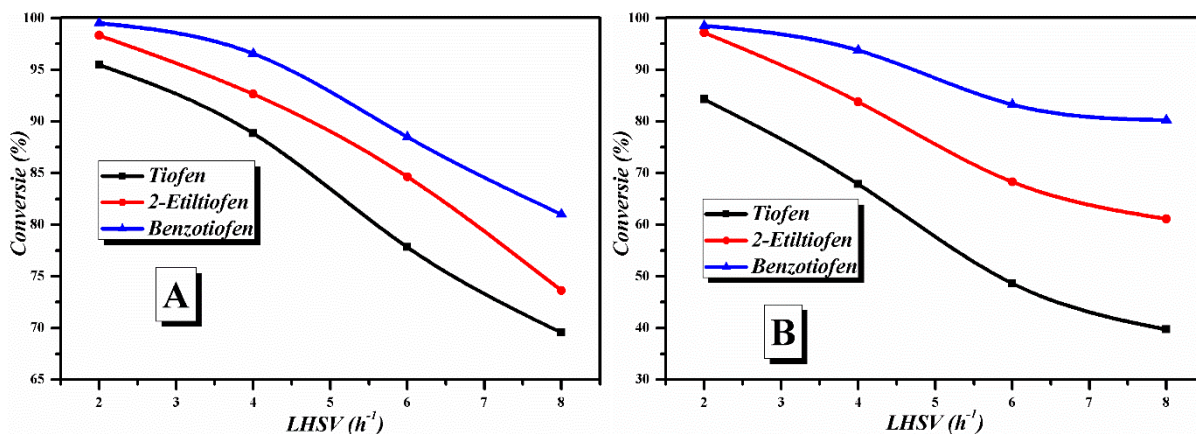
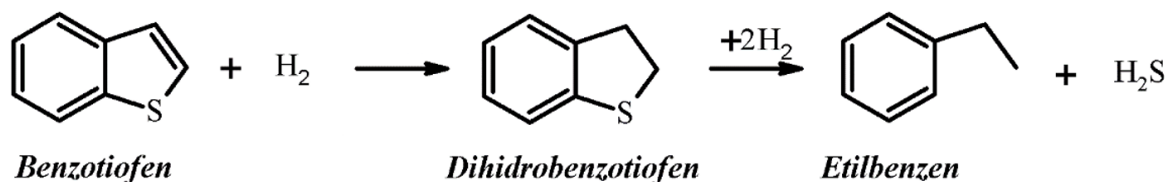


Fig. 89. Variația conversiei cu viteza volumară la hidrodeshulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-HMS, T=275 °C, p=30 bar

Variația randamentelor în produși de reacție, cu viteza volumară, este redată în fig. 90. La viteze volumare mari, de 8 h⁻¹, randamentele în produși finali, au scăzut implicit, datorită scăderii conversiilor materiilor prime. Totuși se constată creșterea randamentului în produse intermediare, dihidrobenzotiofen și 2-etiltetrahidrotiofen, cu creșterea vitezei volumare deoarece scade timpul de staționare în reactor; astfel, scăderea timpului de reacție, fără o compensare prin creșterea temperaturii, nu asigură severitatea de reacție pentru hidrogenarea totală a compușilor cu sulf.

Benzotiofenul se hidrogenează în două etape:



Prima etapă decurge mai rapid decât etapa a doua deoarece benzotiofenul are caracter aromatic mai slab decât dihidrobenzotiofenul; de asemenea dihidrobenzotiofenul, bază mai slabă, este adsorbit mai slab pe catalizator comparativ cu benzotiofenul care are densitate de electroni π mai mare, electroni care sunt delocalizați mai puțin uniform. În condițiile în care timpul de reacție scade și reactivitatea compusului la hidrogenare este mai mică, dihidrobenzotiofenul se acumulează în mai mare măsură în amestecul de reacție.

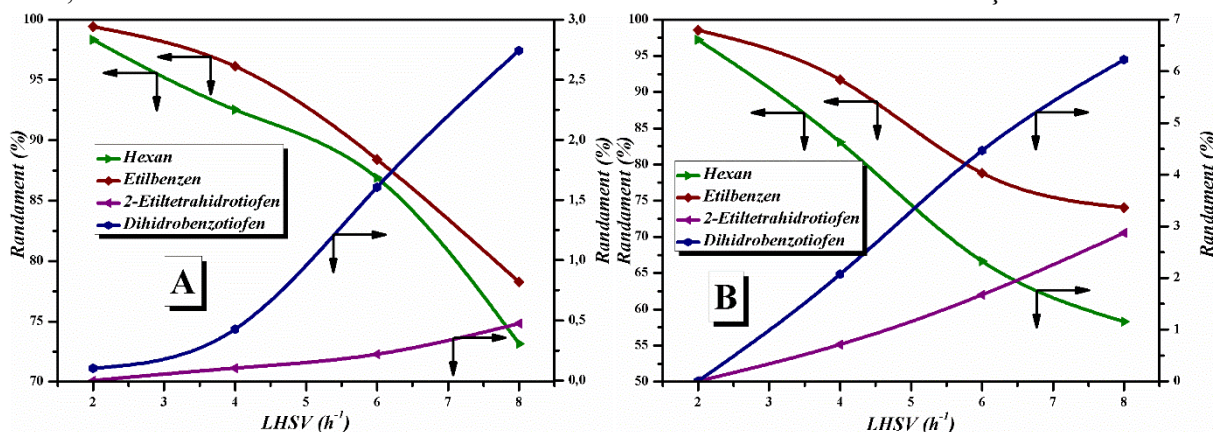


Fig. 90. Variația randamentelor în produși de reacție cu viteza volumară la hidrodeshulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-HMS, T=275 °C, p=30 bar

3.2.4. Testarea catalizatorului CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅

Pentaoxidul de niobiu a fost ales ca și component al suportului împreună cu γ -Al₂O₃ deoarece la fel ca γ -alumina are atât aciditate Lewis (asigurată de Nb) cât și aciditate Brønsted datorită grupărilor -OH remanente. Nb₂O₅ a fost folosit în studiile din literatură ca suport pentru catalizatori, adăugat ca modificator de suprafață sau amestecat chimic cu un alt oxid; se menționează că pentaoxidul de niobiu interacționează cu silicea și astfel este inhibată reducerea în mediu de hidrogen a Nb₂O₅ [132]. Datorită acidității mari, egală cu cea a unei soluții de H₂SO₄ 70% [133], pentaoxidul de niobiu este folosit la polimerizarea cationică a alchenelor, de exemplu propena, la hidratarea etenei și pentru esterificarea în faza de vapori a alcoolului etilic [50]. Nb₂O₅ a fost folosit de asemenea ca suport, singur și în amestec cu γ -alumina, pentru catalizatori de hidrodesulfurare, pe bază de Mo și Ni [101, 134-137]. Din aceste studii [101, 134-137], rezultă că la hidrodesulfurarea motorinei la 300 °C pe catalizator MoNi/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅, prezența Nb în concentrații mai mici de 14% nu are influență favorabilă asupra procesului; activitatea catalizatorului este optimă pentru un conținut de 55,76% Nb, în suport [135]. La hidrodesulfurarea tiofenului, adaosul de 20% Nb₂O₅ la γ -Al₂O₃ are ca efect dezactivarea catalizatorului de MoNi [136], în timp ce pentru catalizatorul Mo/ γ -Al₂O₃, prezența oxidului de niobiu în aceeași proporție, are influență favorabilă asupra hidrodesulfurării tiofenului [137]. În studiile de hidrodesulfurare a tiofenului (350 °C) și dibenzotiofenului (320 °C), pe catalizator de MoNi pe suport de Al₂O₃ cu adaos de Nb₂O₅ de la 0 până la 8% /99/, se arată că adaosul de pentaoxid de niobiu are ca efect creșterea conversiei dibenzotiofenului de la 71% (pentru 0% Nb₂O₅) la 83% când suportul conține 8% Nb₂O₅; în cazul tiofenului activitatea catalizatorului crește de la 16,74·10⁻⁶ mol tiofen transformat/g Cat·min la 22,04·10⁻⁶ mol tiofen transformat/g Cat·min.

Studiul nostru a avut ca obiectiv cercetarea influenței adaosului de Nb₂O₅ în concentrație relativ mică la suportul de γ -Al₂O₃, asupra procesului de hidrodesulfurare a tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului, singuri și în amestec, pe catalizator de CoMo. Comparativ cu catalizatorul 4%Co8%Mo/ γ -Al₂O₃, catalizatorul pe bază de niobiu utilizat în prezentul studiu (4%Co8%Mo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅), conține 5% masă Nb, în amestecul de γ -Al₂O₃ și Nb₂O₅. Introducerea pentaoxidului de niobiu în suport, asigură o anumită rezistență a catalizatorului în procesul de sulfurizare, în sensul că proprietățile texturale și aciditatea catalizatorului pe bază de niobiu se modifică relativ puțin după sulfurizare comparativ cu catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃; de exemplu, suprafața specifică a catalizatorului CoMo/ γ -Al₂O₃ înainte și după sulfurizare este de 184 m²/g respectiv 140 m²/g, în timp ce pentru catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅, suprafața specifică s-a modificat foarte puțin, de la 176 m²/g la 170 m²/g (tabel. 3, cap. 2.3.1) În mod similar, aciditatea totală a catalizatorului CoMo/ γ -Al₂O₃ nesulfurizat este de 0,544 meq/g iar după sulfurizare devine 0,283 meq/g; pentru catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅, aciditatea totală scade de la 0,480 meq/g, la numai 0,421 meq/g (tabel. 5, cap. 2.3.2).

3.2.4.1. Influența temperaturii

Catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅ are o activitate mărită în procesul de hidrodesulfurare a tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului, conversiile individuale ale acestora fiind mai mari de 90% în intervalul de temperatură studiat (fig. 92).

La 200 °C conversia tiofenului a fost deja 91,27% și a ajuns la 100% la 275 °C. Variația conversiei 2-etiltiofenului cu temperatura are loc după o pantă asemănătoare cu cea a tiofenului, conversia la 200 °C fiind 96,15%, iar la 275 °C ajunge la 100%. În cazul benzotiofenului, conversia a fost de 99,94% la 200 °C și de 100% la temperaturi mai mari de 200 °C. În cazul amestecului de compuși aromatici cu sulf (fig. 92B), la temperatura de 200 °C, conversia fiecărui compus a fost mai mică comparativ cu conversia compusului la hidrodesulfurarea individuală. Astfel la hidrodesulfurarea amestecului (fig. 92B), conversia tiofenului este de 31,73% la 200 °C, a 2-etiltiofenului de 56,33%, iar a benzotiofenului de 97,37%. La temperaturi mai ridicate însă, conversiile au valori apropiate de valorile obținute la hidrodesulfurarea soluțiilor individuale; de exemplu, la temperatura de aprox. 230 °C, conversiile benzotiofenului și 2-etiltiofenului sunt practic 100%, atât la hidrodesulfurarea separată cât și în amestec iar conversia tiofenului este de 100%, în ambele situații, la temperatura de 275 °C.

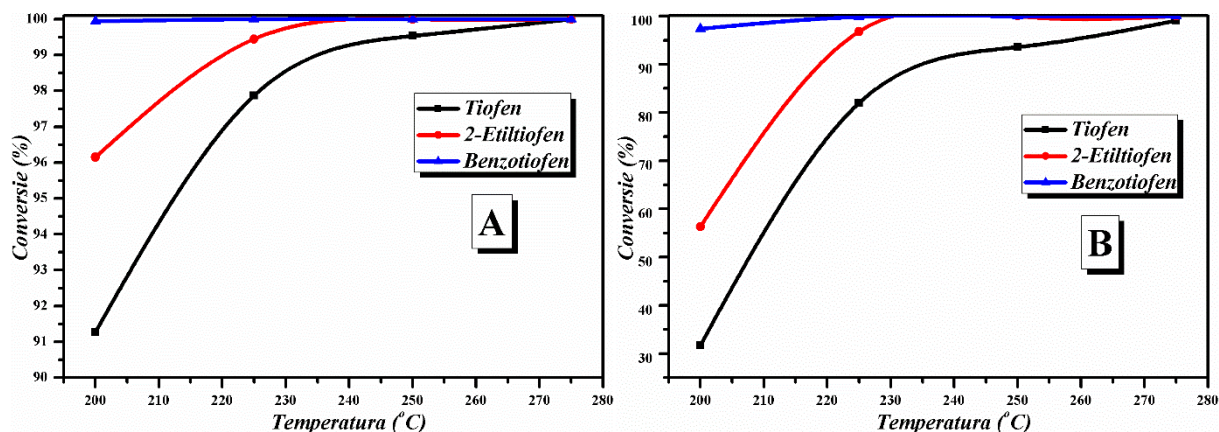


Fig. 92. Variația conversiei cu temperatura la hidrodesulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅, p=30 bar, LHSV=2h⁻¹

Influența temperaturii asupra formării produșilor de reacție la hidrodesulfurarea soluțiilor individuale și a amestecului compușilor aromatici cu sulf este prezentată în Fig. 93. Pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅, este favorizată formarea produșilor finali, randamentul în produși intermediari fiind foarte mic. În cazul hidrodesulfurării benzotiofenului, dihidrobzotiofen nu s-a indentificat pe intervalul de temperatură studiat, la 30 bar și LHSV de 2h⁻¹, iar la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului s-a obținut 2-etiltetrahidrotiofen în randamente foarte mici, de sub 1%. La hidrodesulfurarea amestecului de compuși aromatici cu sulf, (fig. 93B), randamentele în produse intermediare au crescut puțin comparativ cu randamentele obținute la hidrodesulfurarea soluțiilor individuale. De exemplu, randamentul în 2-etiltetrahidrotiofen este de 3,70% la 200 °C și scade cu creșterea temperaturii. Concomitent are loc creșterea randamentului în hexan, de la 52,64%, la 200 °C, la 100% la o temperatură de 275°C. Randamentul în dihidrobzotiofen este de 1,11% la 200 °C și de asemenea scade cu creșterea temperaturii la 0%.

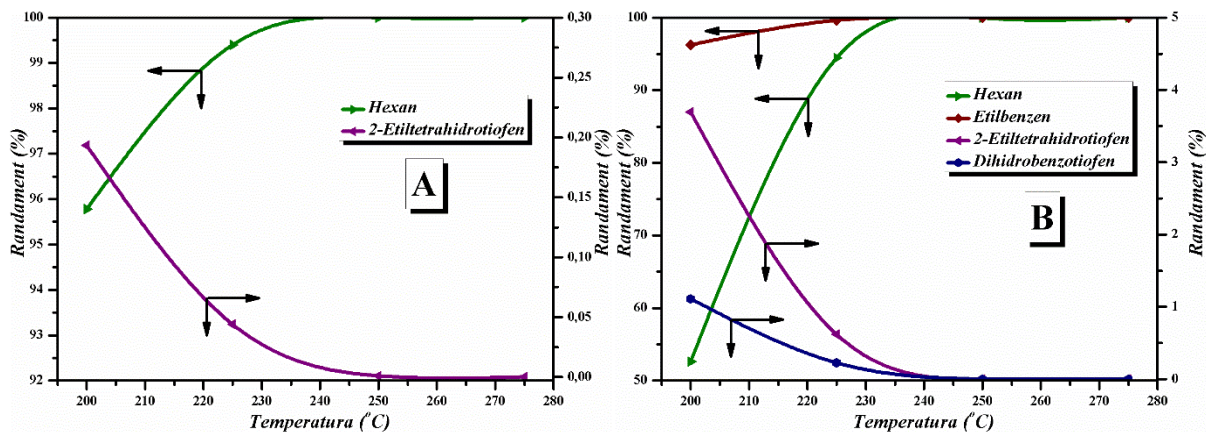


Fig. 93. Variația randamentelor în produși de reacție cu temperatura la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅, p=30 bar, LHSV=2h⁻¹

3.2.4.2. Influența presiunii

Influența presiunii asupra procesului de hidrodesulfurare a tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului, pe catalizator de CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅ a fost studiată în același condiții cu hidrodesulfurarea pe CoMo/ γ -Al₂O₃ și CoMo/ γ -Al₂O₃-HMS, în intervalul 30-60 bar, la temperatura de 200 °C și viteză volumară 2 h⁻¹.

Variația conversiilor tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului cu presiunea, este prezentată în fig. 95A pentru hidrodesulfurarea compușilor cu sulf singuri și în fig. 95B pentru hidrodesulfurarea amestecului acestor trei compuși cu sulf.

Se poate observa că la parametrii studiați, presiunea influențează foarte puțin procesul, conversiile materiilor prime cresc cu maxim 3% de la 30 bar la 60 bar. Conversia benzotiofenului este nesemnificativ influențată de creșterea presiunii, fiind mai mare de 99,9% pe tot intervalul de presiune studiat.

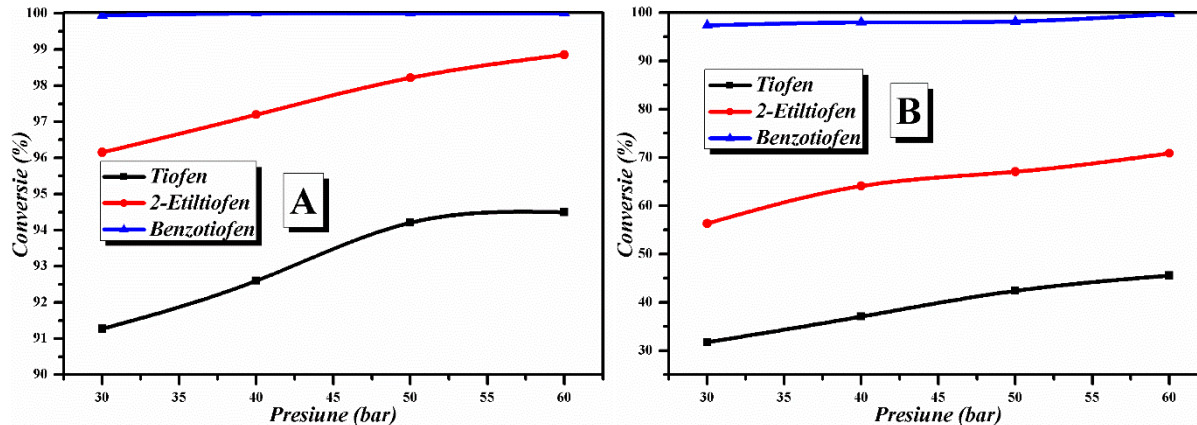


Fig. 95. Variația conversiei cu presiunea la hidrodesulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃, T=200 °C, LHSV=2h⁻¹

Randamentele în produșii de reacție finali, în acord cu influența asupra conversiei, nu sunt influențate mult de creșterea presiunii, pe intervalul studiat de la 30 bar la 60 bar (fig. 96). De exemplu în cazul hidrodesulfurării benzotiofenului, randamentul în etilbenzen la 30 bar este de 99,94%, iar la 60 bar, de 100%. La hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului, s-a obținut un randament în hexan de 95,78% la 30 bar și de 98,26% la 60 bar.

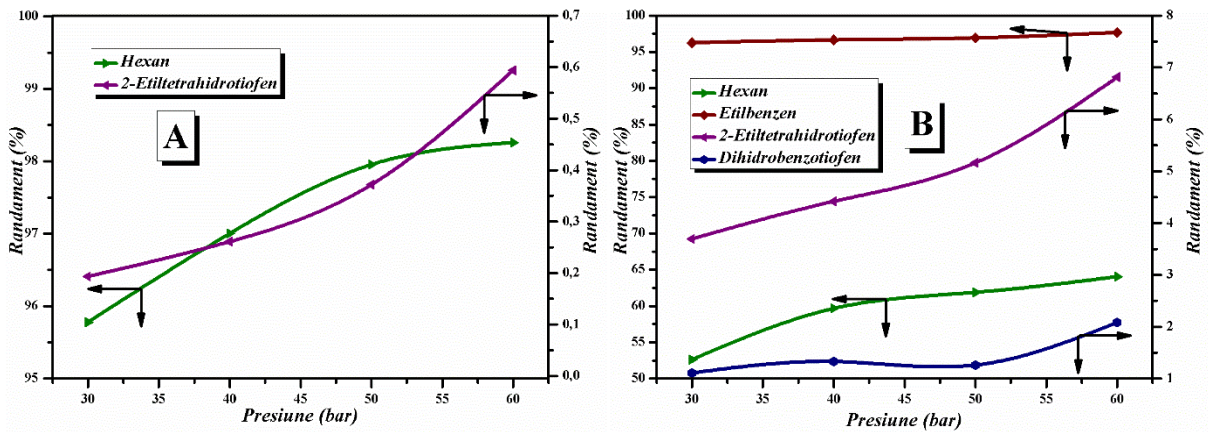


Fig. 96. Variația randamentelor în produși de reacție cu presiune la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅, T=200 °C, LHSV=2h⁻¹

3.2.4.3. Influența vitezei volumare

Variația conversiei compușilor aromatici cu sulf cu viteza volumară, de la 2 h⁻¹ la 8 h⁻¹, este redată în fig. 98. Pentru soluțiile individuale, la temperatura 275 °C și o presiune de 30 bar, conversia tiofenului scade de la 100% (la 2 h⁻¹) până la 93,02% (la 8 h⁻¹). Pentru 2-etiltiofen și benzotiofen, conversiile sunt și mai puțin influențate de variația vitezei volumare; conversia 2-etiltiofenului scade de la 100% la 97,74%, iar a benzotiofenului scade de la 100% la 98,90%. La testarea amestecului de tiofeni influența vitezei volumare asupra conversiei compușilor aromatici cu sulf este mai proeminentă. Conversia tiofenului scade de la 99,09% pentru LHSV egală cu 2 h⁻¹ până la 75,92% (la LHSV 8h⁻¹), conversia 2-etiltiofenului scade de la 100% la 89,57%, iar a benzotiofenului scade foarte puțin, de la 100% la 97,91% (fig. 98B).

Influența mai mică a vitezei volumare asupra benzotiofenului și 2-etiltiofenului se explică prin reactivitatea mai mare a acestor compuși aromatici cu sulf comparativ cu reactivitatea tiofenului, și mai ales prin activitatea foarte bună a catalizatorului CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅, care face ca mărirea vitezei volumare până la aprox. 6 h⁻¹ să nu afecteze conversiile acestor compuși cu sulf.

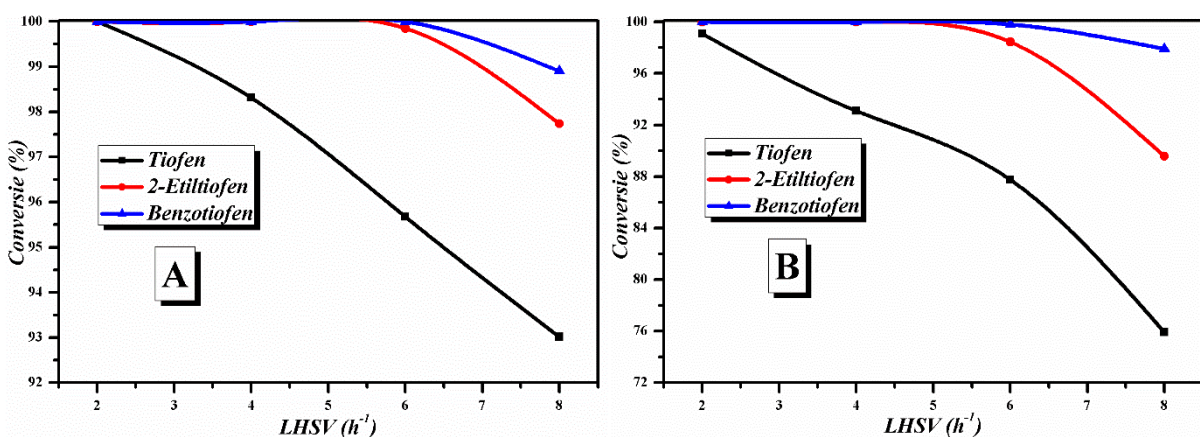


Fig. 98. Variația conversiei cu viteza volumară la hidrodesulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅, T=275 °C, p=30 bar

La hidrodesulfurarea soluțiilor individuale, variația randamentelor în produși de reacție cu viteza volumară este prezentată în fig. 99A. La viteze volumare mari, de 8 h⁻¹ randamentele în produse finale, au scăzut doar cu 1,1% (de la 100% la 98,9%) pentru etilbenzen și cu 2,26% (de la 100% la 97,74%) pentru hexan, datorită scăderii conversiilor materiilor prime. Producții intermediari de reacție, 2-etiltetrahidrotiofen și dihidrobzotiofen

nu sunt prezenți în amestecul de reacție la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și respectiv a benzotiofenului, în aceste condiții experimentate.

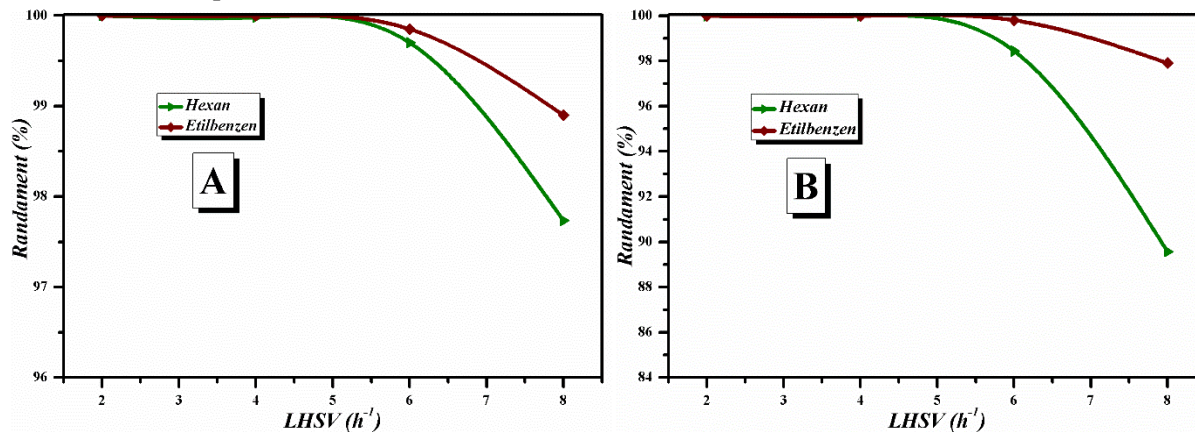


Fig. 99. Variația randamentelor în produși de reacție cu viteza volumară la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅, T=275 °C, p=30 bar

Influența relativ mică a vitezei volumare asupra procesului de hidrodesulfurare a compușilor aromatici cu sulf în prezența catalizatorului CoMo depus pe suport de γ -Al₂O₃-Nb₂O₅ permite ca, în corelație cu temperatura de reacție, să se lucreze la viteze volumare mai mari asigurând prelucrarea unui debit mai mare de materie primă, îndeosebi pentru materiile prime cu puncte de fierbere mai mari de 84 °C (care nu conțin tiofen).

3.2.5. Testarea catalizatorului CoMoRe/ γ -Al₂O₃

Un alt studiu realizat în cadrul acestei lucrări este influența introducerii oxidului de reniu, ca promotor, în catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃. În cataliza proceselor chimice, oxidul de reniu se folosește în general la alchilarea hidrocarburilor și la procese industriale precum reformarea catalitică și cracarea catalitică a hidrocarburilor, hidrogenarea selectivă, hidrodesulfurarea uleiului brut și de asemenea, dehidroaromatizarea selectivă a metanului și a etanului la benzen [138].

Renii s-a introdus în procent masic de 0,5% , sub formă de Re₂O₇; după activare și sulfurizare, o parte din oxidul de reniu se transformă în sulfură de reniu (Re₂S₇), așa cum evidențiază datele furnizate de analiza XPS a catalizatorului, care arată că Re4f1/2 prezintă spectru la o energie de aproximativ 45-47 eV, în conformitate și cu datele de literatură [139, 140].

Introducerea Re nu a contribuit la modificarea substanțială a proprietăților texturale ale catalizatorului, suprafața specifică a catalizatorului CoMoRe/ γ -Al₂O₃, fiind 180 m²/g față de 184 m²/g a catalizatorului CoMo/ γ -Al₂O₃.

Introducerea reniului în catalizatorul de hidrodesulfurare are rol de a crește aciditatea catalizatorului, astfel aciditatea totală a crescut de 1,34 ori prin introducerea a 0,5% Re.

3.2.5.1. Influența temperaturii

Hidrodesulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului pe catalizator CoMoRe/ γ -Al₂O₃ s-a dovedit mai eficientă decât pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃. Variația conversiei cu temperatura decurge după o pantă asemănătoare cu cea pentru catalizatorul fără Re, însă conversiile sunt cu aproximativ 10% procente mai mari pentru toți compușii. Conversia benzotiofenului la 200 °C este 89,49%, la 225 °C crește până la 98,24%, iar la temperaturi mai mari, ajunge la 100%. 2-Etiltiofenul are o conversie de 68,15% la 200 °C, iar tiofenul de 54,54%. La 275 °C, toți compușii s-au transformat aproape integral, conversia 2-etiltiofenului fiind de 99,76% la 275 °C iar a tiofenului de 99,16% (fig. 101).

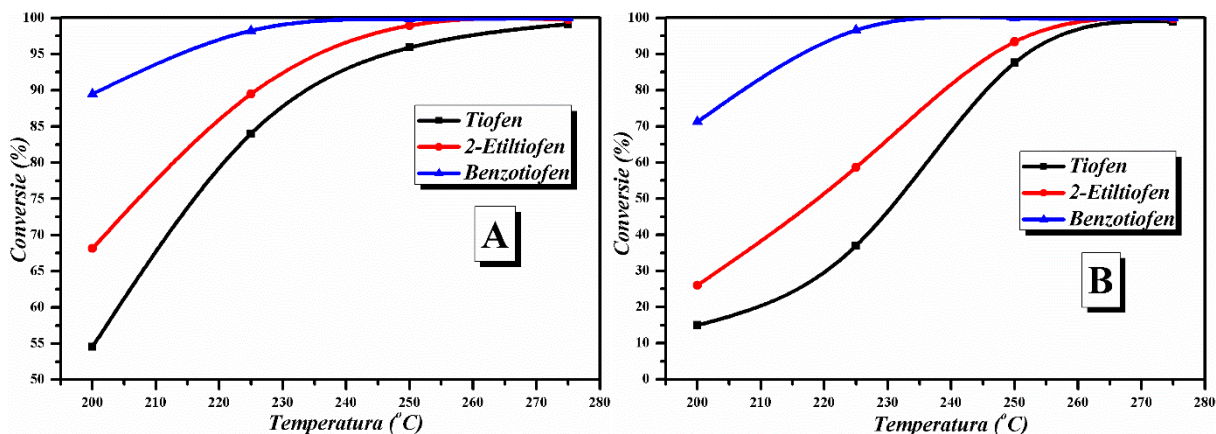


Fig. 101. Variația conversiei cu temperatura la hidrodesulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃, p=30 bar, LHSV=2h⁻¹

La hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului, se obține intermediar 2-etiltetrahidrotiofen, care în continuare se transformă în hexan, produsul final. Hidrodesulfurarea benzotiofenului, duce la formarea dihidrobenzotiofenului și în final la etilbenzen. Din fig. 102, care reprezintă variația randamentelor produșilor reacției de hidrodesulfurare cu temperatura, pe catalizator CoMoRe/ γ -Al₂O₃, se observă că produșii de reacție intermediari se transformă integral cu creșterea temperaturii de la 200 °C la 275 °C, atât în cazul soluțiilor individuale cât și pentru amestec de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen.

La hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului, pe catalizator de CoMoRe/ γ -Al₂O₃, la 200 °C, randamentul în 2-etiltetrahidrotiofen este de 4,55%, cu 2,54 procente mai mare față de randamentul obținut pe catalizator fără Re, unde randamentul a fost de 2,01%, iar hexanul (produs final) s-a obținut cu un randament de 63,6%, cu 5,5 procente mai mare decât pe catalizator fără Re. Cu creșterea temperaturii însă, produsul intermediar (2-etiltetrahidrotiofen) se transformă integral în produs final (hexan), care la 275 °C atinge un randament de 100%.

La hidrodesulfurarea benzotiofenului, pe catalizator de CoMoRe/ γ -Al₂O₃, randamentul în dihidrobenzotiofen, ca produs intermediar este de 10,38% la 200 °C și ajunge la 0% cu creșterea temperaturii până la 275 °C, în timp ce randamentul în produsul final, etilbenzen crește de la 79,10 % la 100%.

La hidrodesulfurarea amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (fig. 102B), randamentele în produși de reacție au valori mai mici decât la hidrodesulfurarea soluțiilor individuale în hexan, dar tendința de transformare a produșilor intermediari în produși finali se păstrează.

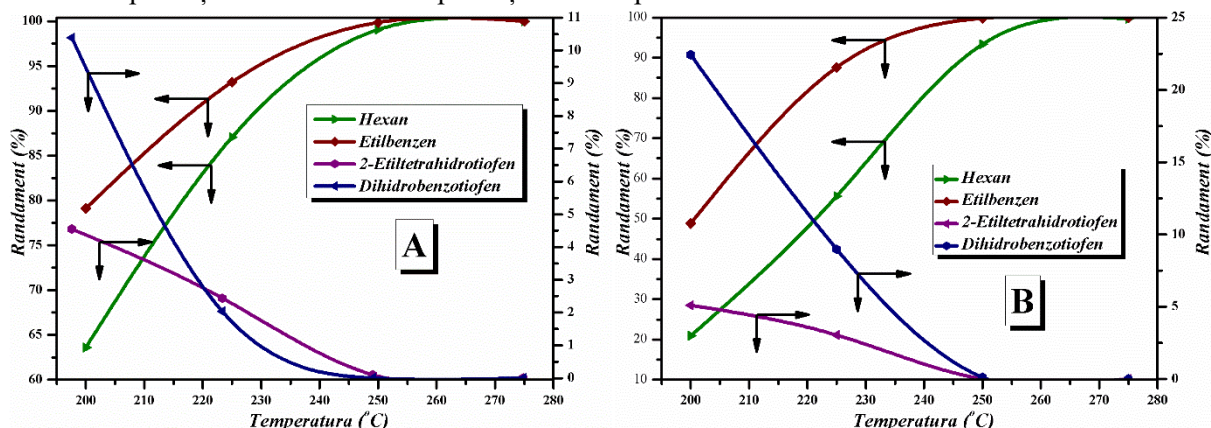


Fig. 102. Variația randamentelor în produși de reacție cu temperatura la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃, p=30 bar, LHSV=2h⁻¹

Se observă că introducerea oxidului de reniu în catalizatorul de hidrodesulfurare, favorizează procesul, prin creșterea conversiei materiilor prime dar și a randamentelor produșilor de reacție, fără formarea de produse

secundare. Reniul sub formă de heptasulfură de reniu (Re_2S_7) contribuie mai ales la hidrogenarea tiofenului la tetrahidrotiofen; prin comparație, sulfurile de cobalt și molibden din catalizator nu favorizează hidrogenarea tiofenului la tetrahidrotiofen, ele favorizează mai ales scindarea tiofenului, sub acțiunea hidrogenului, la butadienă și hidrogen sulfurat [141].

3.2.5.2. Influența presiunii

Influența presiunii asupra procesului de hidrodesulfurare a tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului, pe catalizator $\text{CoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a fost studiată în intervalul 30-60 bar, la temperatura de 200 °C și viteză volumară 2 h⁻¹.

Variația conversiei tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului cu presiunea, este prezentată în fig. 104A pentru hidrodesulfurarea compușilor cu sulf singuri și în fig. 104B pentru hidrodesulfurarea amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen.

Influența mică a presiunii asupra procesului de hidrodesulfurare, pe catalizator de $\text{CoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a fost observată pentru toți compușii aromatici cu sulf studiați: tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen. Dacă în cazul catalizatorului fără reniu, $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ conversiile au crescut între 10-20% cu creșterea presiunii de la 30-60 bar, pe catalizator $\text{CoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, presiunea are o influență și mai mică asupra procesului de hidrodesulfurare, conversiile materiilor prime au crescut cu maxim 8% la creșterea presiunii de la 30-60 bar. Creșterea acidității catalizatorului probabil că favorizează adsorbția reactanților și scindarea legăturilor C-S, chiar și la valori mai scăzute ale presiunii din reactor.

La 200 °C, viteza volumară 2 h⁻¹ și presiunea 30 bar, conversia tiofenului este de 54,54% și ajunge la 62,80 %, la o presiune de 60 bar. Conversia 2-etiltiofenului, în aceleași condiții de temperatură și viteză volumară, crește de la 68,15% (30 bar) la 78,60% (60 bar), iar conversia benzotiofenului crește de la 89,49% (30 bar) la 95,96% (60 bar). În amestec de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen, conversiile sunt mai mici și se observă din fig. 104B că presiunea influențează conversiile materiilor prime, mai ales cea a 2-etiltiofenului, care la 30 bar este de 26,02% iar la 60 bar este 66,78%.

Analizând comparativ caracteristicile texturale ale catalizatorilor $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $\text{CoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se observă că acestea au valori asemănătoare pentru cei doi catalizatori, iar izotermele de adsorbție sunt de tip IV cu buclă de histererezis H1; influența mult mai mică a presiunii asupra conversiei compușilor aromatici cu sulf pe catalizator $\text{CoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nu se datorează așadar caracteristicilor texturale ale catalizatorului.

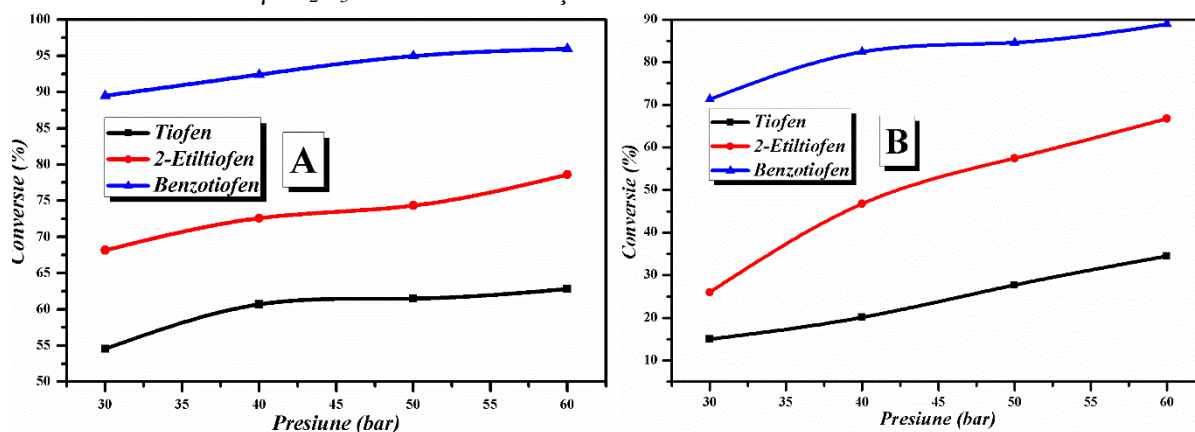


Fig. 104. Variația conversiei cu presiunea la hidrodesulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul $\text{CoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, T=200 °C, LHSV=2h⁻¹

Variația randamentelor în producții de reacție cu presiunea, este redată în fig. 105. Se observă că o creștere a presiunii de la 30 bar la 60 bar, favorizează formarea produselor finale, în cazul hidrodesulfurării benzotiofenului. Randamentul în etilbenzen la 30 bar este de 79,19%, iar în dihidrobenzotiofen este 10,38%. La 60 bar, randamentul în etilbenzen crește la 92,38 %, iar în dihidrobenzotiofen scade la 3,58% (fig. 105A).

La hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului, presiunea influențează formarea compușilor finali și a produșilor intermediari; randamentul în hexan la 30 bar este 63,60% și crește la 70,62% la 60 bar, concomitent cu creșterea randamentului în 2-etiltetrahidrotiofen, care este de 4,55% la 30 bar și crește la 7,98% la 60 bar.

Pentru amestecul de compuși aromatici cu sulf, creșterea presiunii favorizează formarea compușilor finali, ale căror randamente cresc de la 30 bar la 60 bar, în timp ce randamentele în compuși intermediari, nu se modifică semnificativ la creșterea presiunii (fig. 105B).

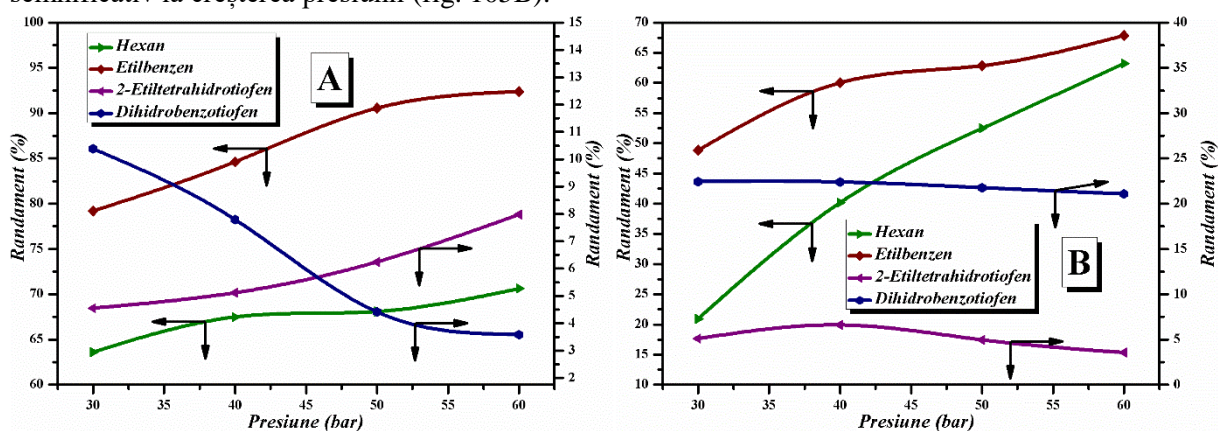


Fig. 105. Variația randamentelor în produși de reacție cu presiune la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃, T=200 °C, LHSV=2h⁻¹

3.2.5.3. Influența vitezei volumare

Cu creșterea vitezei volumare de la 2 h⁻¹ la 8 h⁻¹ scade conversia compușilor aromatici cu sulf cu până la 20% în cazul soluțiilor de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen și cu maxim 40% la hidrodesulfurarea amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (fig. 107).

Pentru soluțiile individuale de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (fig. 107A), la temperatura 275 °C și o presiune de 30 bar, conversia tiofenului scade de la 99,16% (la LHSV 2 h⁻¹) până la 79,19% (la LHSV 8 h⁻¹), conversia 2-etiltiofenului scade de la 99,76% la 87,76%, iar a benzotiofenului scade de la 100% la 90,57%.

În amestec de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen, conversiile scad mai mult cu creșterea vitezei volumare, conform fig. 107B. Comportarea catalizatorului CoMoRe/ γ -Al₂O₃, la variația vitezei volumare, este asemănătoare cu cea a catalizatorului fără reniu, CoMo/ γ -Al₂O₃.

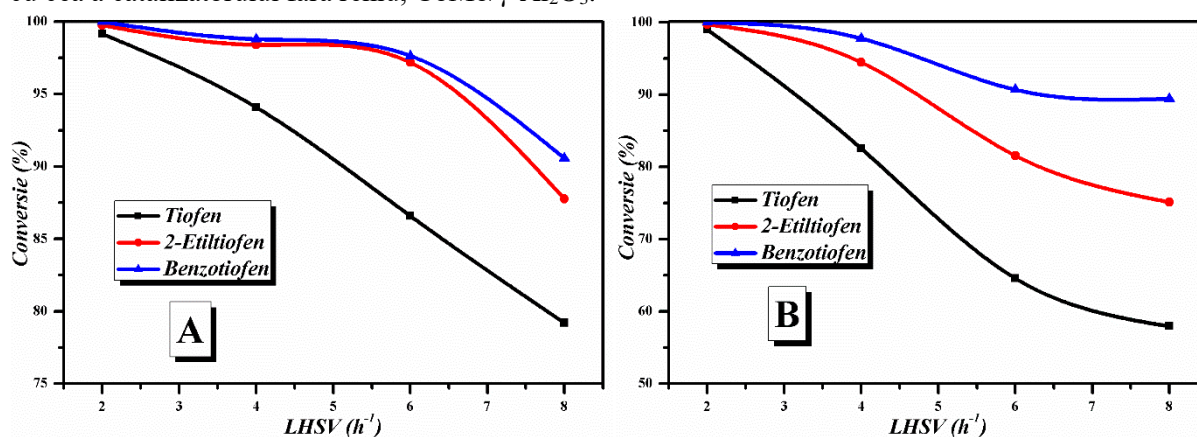


Fig. 107. Variația conversiei cu viteza volumară la hidrodesulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃, T=275 °C, p=30 bar

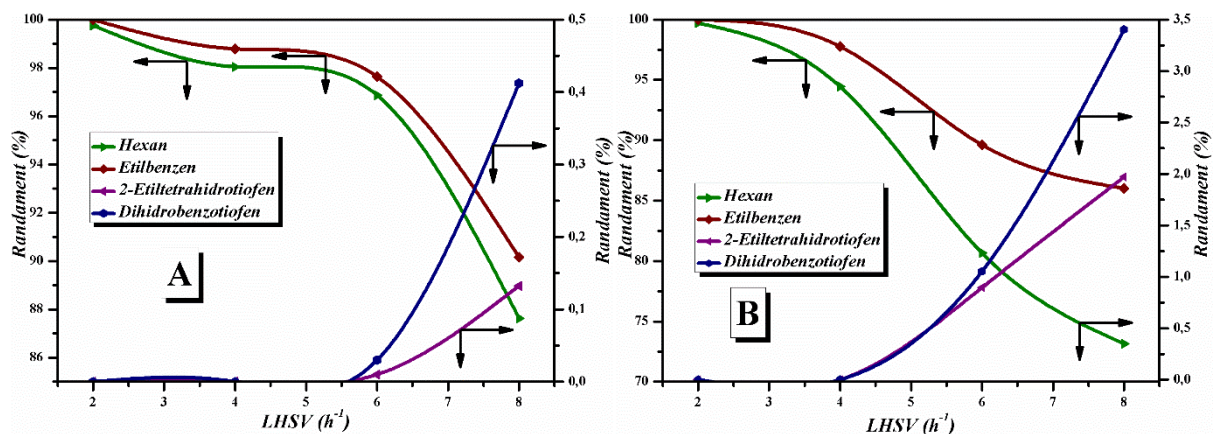


Fig. 108. Variația randamentelor în produși de reacție cu viteza volumară la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃, T=275 °C, p=30 bar

La viteze volumare mari, de 8 h⁻¹ conversiile materiilor prime au scăzut, ceea ce implică scăderea randamentele în produse finale, conform fig. 108. Creșterea randamentelor în produse intermediare (hexan, 2-etiltetrahidrotiofen și dihidrobenzotiofen), cu creșterea vitezei volumare, este foarte mică, de maxim 0,4%, la hidrodesulfurarea soluțiilor de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (fig. 108A) și de maxim 3%, la hidrodesulfurarea amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (fig. 108B).

3.2.6. Testarea catalizatorului CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS

Catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS, are un conținut de metale active de 8% Co, 4% Mo și 0,5% Re. În continuare este studiată influența modificării suportului, prin utilizarea unui suport cu 40% γ -alumină și 60% silice mezoporoasă, asupra activității catalizatorului CoMoRe la hidrodesulfurare, pentru diferiți parametri: temperatură, presiune și viteză volumară.

3.2.6.1. Influența temperaturii

Temperatura este unul dintre factorii care au cea mai mare influență asupra procesului de hidrodesulfurare a compușilor aromatici cu sulf. Acest lucru se poate observa și în fig. 110, la hidrodesulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului singuri și în amestec, pe catalizator CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS, pe intervalul 200 °C - 275 °C, la presiunea de 30 bar și o viteză volumară de 2 h⁻¹.

Conversia tiofenului, la hidrodesulfurarea soluției de tiofen în hexan este de 35% la 200°C, 60% la 225 °C și ajunge la 100% la 275 °C. Comparativ cu catalizatorul CoMoRe depus pe γ -Al₂O₃, conversia tiofenului este mai mică cu 20%, la 200 °C, însă la temperatura de 275°C, valorile conversiilor pe cei doi catalizatori sunt foarte apropiate.

Variația conversiei 2-etiltiofenului, cu temperatura, crește după o pantă asemănătoare cu cea a tiofenului, având valoarea de 55% la 200 °C, iar la 275 °C aproape 100%. Și în cazul 2-etiltiofenului se observă o conversie mai mică la 200 °C pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS, față de catalizator CoMoRe/ γ -Al₂O₃.

Benzotiofenul are cea mai mare conversie pe domeniul de temperatură studiat, la 200 °C, conversia este de 60%, atinge 90% la 225 °C, iar la temperaturi mai mari de 245°C se apropie de conversie maximă.

În amestec de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen, hidrodesulfurarea pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS are loc similar cu reacția pe componenți individuali, conversiile cresc în ordinea: tiofen < 2-etiltiofen < benzotiofen, la 200 °C având valorile 5%, 20% respectiv 55%, la 250 °C conversiile sunt 62%, 85% și 95% iar la 275 °C valorile conversiilor sunt apropiate, fiind 98,73% pentru tiofen, 97,61% pentru 2-etiltiofen respectiv 99,81% pentru benzotiofen.

Se observă că, pentru catalizatorul CoMoRe, introducerea silicei mesoporoase în suport a dus la scăderea conversiilor tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului, comparativ cu cel depus pe suport de γ -Al₂O₃; însă

conversii mai mici sunt doar la temperaturi 200 °C -250 °C, pentru că la 275 °C, introducerea HMS în suport nu mai influențează semnificativ procesul. Același lucru se întâmplă și în absența Re, respectiv pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-HMS, față de catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃.

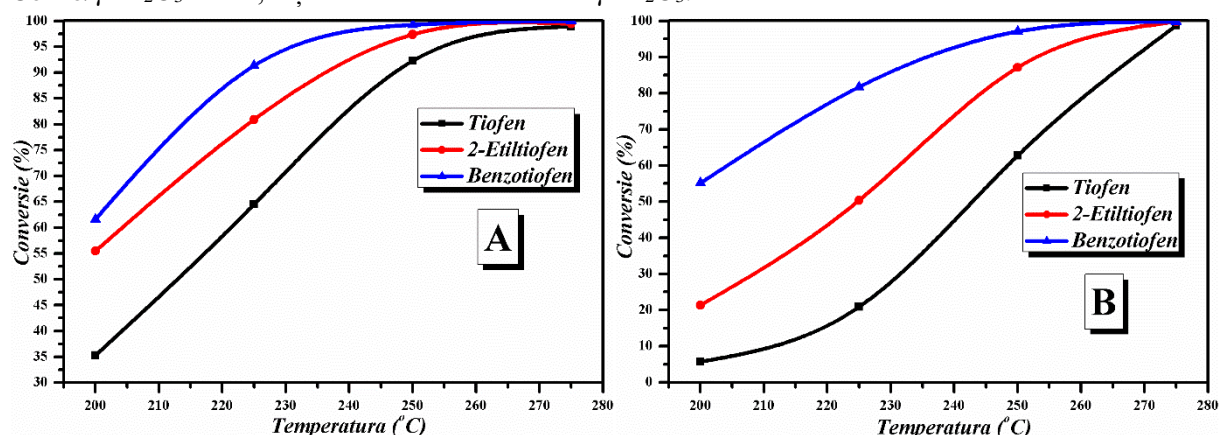


Fig. 110. Variația conversiei cu temperatura la hidrosulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS, p=30 bar, LHSV=2h⁻¹

Variația cu temperatura, a randamentelor produșilor de reacție la hidrosulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului, pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS, este prezentată în fig. 111.

La hidrosulfurarea 2-etiltiofenului, rezultă 2-etiltetrahidrotiofen, care în continuare se transformă în hexan, produs final. Hidrosulfurarea benzotiofenului, duce la formarea dihidrobenzotiofenului și în final la etilbenzen. Produșii de reacție intermediari, se transformă integral, cu creșterea temperaturii de la 200 °C la 275 °C, similar cum se întâmplă și la hidrosulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃.

La hidrosulfurarea 2-etiltiofenului la 200 °C, randamentul în 2-etiltetrahidrotiofen este 7%, scade la 3% la 225 °C și ajunge practic la 0% la 275 °C. Randamentul în hexan, produsul final, crește de la 40%, la 200 °C până la 100% la 275 °C.

La hidrosulfurarea benzotiofenului, randamentul în dihidrobenzotiofen la 200 °C, este de 15%, scade la 10% la 225 °C și ajunge la 0% la temperaturi mai mari de 250 °C. Randamentul în etilbenzen, crește de la 55% la 100% pe intervalul 200 °C-275 °C.

În amestec de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (fig. 111B), variația randamentelor în produșii de reacție cu temperatura, decurge după o pantă mai mică comparativ cu cea a soluțiilor individuale; la temperatura de 200 °C randamentele produșilor au valori mai mici comparativ cu cele obținute la hidrosulfurarea separată, însă la 275 °C valorile obținute în amestec devin apropiate de randamentele rezultate la hidrosulfurarea soluțiilor individuale. Randamentul în etilbenzen la 200 °C este de 30% , la 225 °C este 60% și crește la 90% la 250°C până la 100% la 275 °C. Randamentul în hexan crește de la 10% la 200 °C și ajunge de asemenea la 100%, la 275 °C.

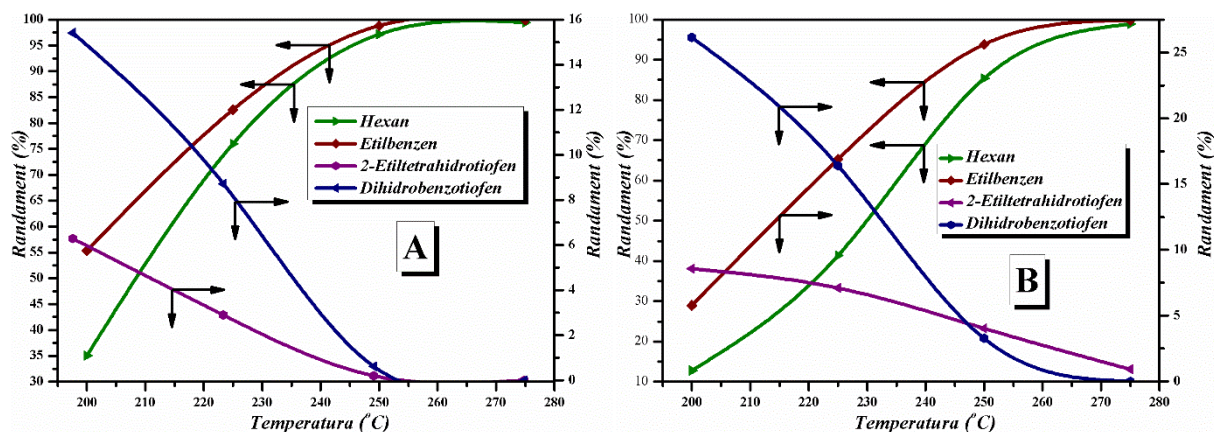


Fig. 111. Variația randamentelor în produși de reacție cu temperatura la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMoRe/γ-Al₂O₃-HMS, p=30 bar, LHSV=2h⁻¹

3.2.6.2. Influența presiunii

La temperaturi mai mari de 250 °C, catalizatorul CoMoRe/γ-Al₂O₃-HMS, prezintă o bună activitate în procesul de hidrodesulfurare a tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului. Pentru a evidenția mai bine influența presiunii asupra conversiei și randamentelor produșilor la hidrodesulfurarea pe acest catalizator, s-a ales o temperatură de reacție mai mică (200 °C), la care catalizatorul CoMoRe/γ-Al₂O₃-HMS realizează conversii mai mici.

Se observă că mărirea presiunii în reactor are ca efect creșterea conversiei compuşilor aromatici cu sulf (fig. 113A). Astfel pentru o creștere a presiunii de la 30 bar la 60 bar, la 200°C și viteză volumară de 2 h⁻¹ conversia tiofenului la hidrodesulfurarea individuală crește relativ puțin, de la 35% la 40% (o creștere de 14,28%); conversiile 2-etiltiofenului și benzotiofenului cresc în schimb mai mult, de la 55% la 68% pentru 2-etiltiofen (o creștere de 23,63%), iar conversia benzotiofenului crește de la 62% la 74% (creștere de 19,35%). Influența mai mare poate fi explicată prin favorizarea adsorbției moleculelor de 2-etiltiofen și benzotiofen (mai voluminoase) cu creșterea presiunii comparativ cu adsorbția tiofenului, cu volum mai mic, care este influențată mai puțin de creșterea presiunii. La hidrodesulfurarea amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen, conversiile cresc de asemenea cu creșterea presiunii (fig. 113B), dar la fel ca și în cazul utilizării celorlalți catalizatori, în amestec conversiile sunt mai mici. Se observă o creștere a conversiei tiofenului de la 5% la 10% cu creșterea presiunii de la 30 bar la 60 bar. Conversia 2-etiltiofenului a crescut de la 20% (30 bar) la 50% (60 bar) iar conversia benzotiofenului a crescut de la 55% (30 bar) la 70% (60 bar).

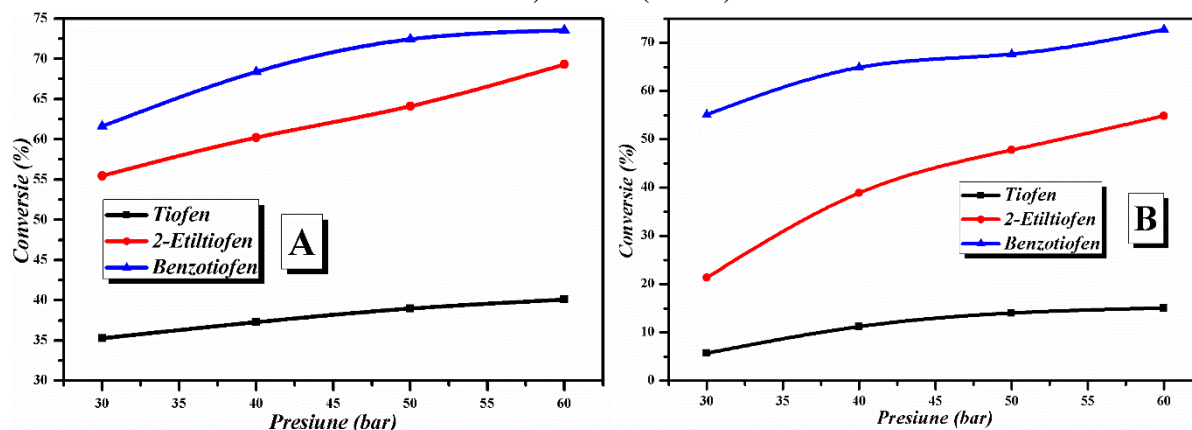


Fig. 113. Variația conversiei cu presiunea la hidrodesulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMoRe/γ-Al₂O₃-HMS, T=200 °C, LHSV=2h⁻¹

Din graficul care arată influența presiunii asupra randamentelor în produși de reacție, pe catalizator CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS, se observă că presiunea are o influență mai mare asupra formării etilbenzenului (la hidrodesulfurarea benzotiofenului) față de formarea hexanului (la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului, fig. 114).

La hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului, pe catalizator CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS, randamentul în hexan crește cu creșterea presiunii. La 30 bar, randamentul în hexan este de 35%, iar la 60 bar de 41,15%, în timp ce randamentul în 2-etiltetrahidrotiofen (produs intermediar) rămâne aproximativ constant. În cazul benzotiofenului, randamentul în produsul intermediar, dihidrobenzotiofen, crește mai mult cu creșterea presiunii în prezența catalizatorului CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS, de la 15% (30 bar) la 27% (60 bar). Randamentul în produs final, etilbenzen, este de asemenea influențat de creșterea presiunii, acesta având o creștere de la 65% la 75%, cu creșterea presiunii de la 30 bar la 60 bar.

În amestecul de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen, se observă din fig. 114B, că o presiune mai mare duce la formarea numai a produșilor finali. Astfel, pentru produșii finali de reacție, creșterea presiunii de la 30 bar la 60 bar, a dus la creșterea randamentului în hexan de la 12% la 35%, iar randamentul în etilbenzen a crescut de la 30% la 45%. Randamentul în produs intermediar, dihidrobenzotiofen, a scăzut la hidrodesulfurarea benzotiofenului, de la 25% la 30 bar la 20% la 60 bar, ceea ce indică faptul că pe catalizator CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS, creșterea presiunii favorizează formarea produșilor finali. La hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului, randamentul în 2-etiltetrahidrotiofen este influențat în mică măsură de creșterea presiunii, randamentul crescând doar cu aprox. 2%.

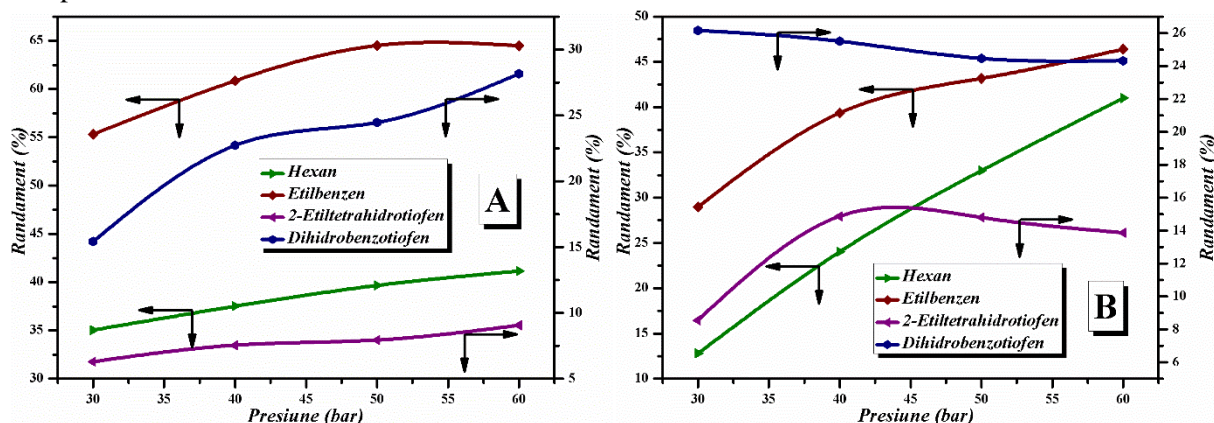


Fig. 114. Variația randamentelor în produși de reacție cu presiune la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS, T=200 °C, LHSV=2h⁻¹

Influența presiunii asupra reducerii conținutului de sulf, la hidrodesulfurarea soluțiilor individuale de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen, pe catalizator CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS, este redată în fig. 115.

3.2.6.3. Influența vitezei volumare

Influența vitezei volumare asupra procesului de hidrodesulfurare a tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului pe catalizator CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS a fost studiată în domeniul 2-8 h⁻¹, la temperatura de 275 °C și o presiune de 30 bar. La temperatură și presiune constantă, conversiile compușilor aromatici cu sulf, au scăzut cu creșterea vitezei volumare, conform graficelor din fig. 116. Astfel, la hidrodesulfurarea soluțiilor individuale, când viteza volumară crește de la 2 h⁻¹ la 8 h⁻¹, conversia benzotiofenului scade de la 100% la 90%, conversia 2-etiltiofenului scade de la 98% la 83% iar conversia tiofenului scade de la 98% la 78% (fig. 116A). În amestec, influența vitezei volumare asupra conversiei compușilor aromatici cu sulf, pe catalizator CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS este mai pronunțată, în ordinea: benzotiofen < 2-etiltiofen < tiofen. Scăderea conversiei cu creșterea vitezei volumare este cea mai pronunțată la hidrodesulfurarea tiofenului, care a scăzut de la 98% la 40%, cu creșterea vitezei volumare de la 2 h⁻¹ la 8 h⁻¹ (fig. 116B), deoarece tiofenul mai puțin reactiv este influențat mai pronunțat de scăderea timpului de reacție, la temperatură și presiune constante.

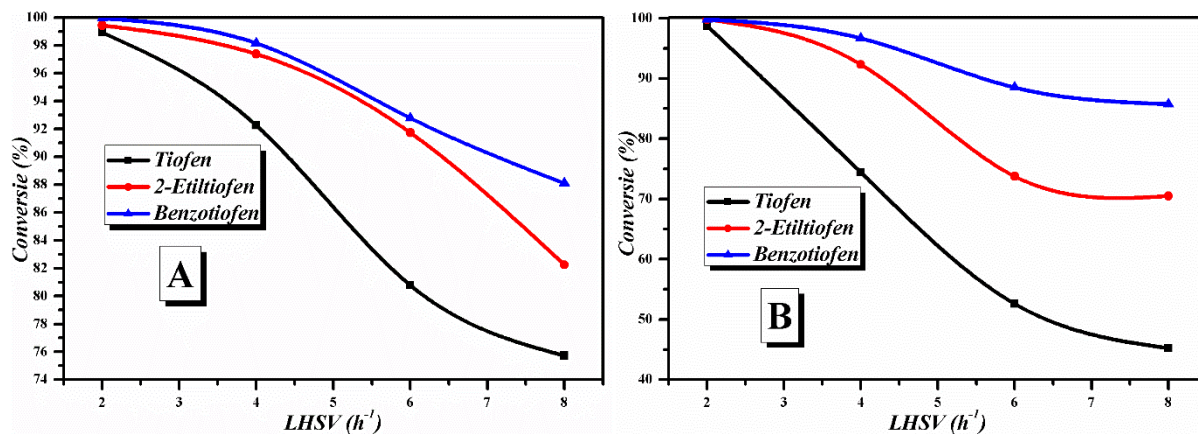


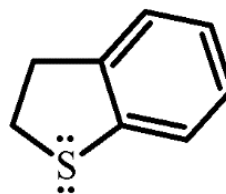
Fig. 116. Variația conversiei cu viteza volumară la hidrodesulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS, T=275 °C, p=30 bar

Variația randamentelor în produși de reacție, cu viteza volumară, este redată în fig. 117. La viteze volumare mari de 8 h⁻¹, randamentele în produși finali au scăzut implicit, datorită scăderii conversiilor materiilor prime. Totuși se constată creșterea randamentului în produse intermediare, dihidrobenzotiofen și 2-etiltetrahidrotiofen, cu creșterea vitezei volumare deoarece prin scăderea timpului de staționare în reactor este influențată viteza de transformare a produșilor nou formați.

Influența vitezei volumare asupra produșilor intermediari este mai pronunțată în cazul hidrodesulfurării pe catalizator de CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS, față de catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃. În cazul catalizatorului CoMoRe/ γ -Al₂O₃, mai activ (cap. 4.5.3), randamentul de dihidrobenzotiofen la hidrodesulfurarea benzotiofenului singur este de maxim 0,42% iar la hidrodesulfurarea amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen ajunge la 3,5% (fig. 108). Prin comparație, în prezența catalizatorului CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS, care are activitate ceva mai mica (cap. 4.6.3), randamentul maxim de dihidrobenzotiofen este de 1,4% la hidrodesulfurarea benzotiofenului și de cca 4,8% pentru hidrodesulfurarea amestecului celor trei compuși cu sulf (fig. 117), fapt care dovedește că acest catalizator nu este suficient de activ în reacția de hidrodesulfurare. Din cele prezentate rezultă că în acest caz, suportul, respectiv interacțiunile care au loc între suport și metalele active influențează activitatea catalizatorului în reacția de hidrodesulfurare totală. În cazul hidrodesulfurării amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen, randamentul în dihidrobenzotiofen este mult mai mare (4,8%) comparativ cu randamentul obținut la hidrodesulfurarea benzotiofenului singur (1,4%); randamentul în produs intermediar este de asemenea mare și la hidrodesulfurarea amestecului de compuși cu sulf pe catalizator CoMoRe/ γ -Al₂O₃. Acest fapt, poate fi explicat prin competiția dintre dihidrobenzotiofen și tiofen (inclusiv 2-etiltiofen) față de centri activi ai catalizatorului. Astfel, se poate aprecia că dihidrobenzotiofenul se desoarbe, cel puțin parțial pe măsură ce se formează și apoi, la hidrodesulfurarea amestecului de compuși cu sulf, dihidrobenzotiofenul intră în competiție cu tiofenul față de centri acizi ai catalizatorului, competiție pe care dihidrobenzotiofenul o pierde într-o anumită măsură, așa cum arată rezultatele experimentale. Bazicitatea tiofenului este mai mare decât a dihidrobenzotiofenului, deci tiofenul se adsoarbe mai ușor deoarece nucleul aromatic cu sulf al benzotiofenului a devenit saturat iar nucleul benzenic rămas din dihidrobenzotiofen nu are bazicitatea nucleului tiofenic.



Tiofen



Dihidrobenzotiofen

Această competiție dintre dihidrobenzotiofen și tiofen este accentuată în defavoarea dihidrobenzotiofenului odată cu scăderea timpului de reacție (viteză volumară mare).

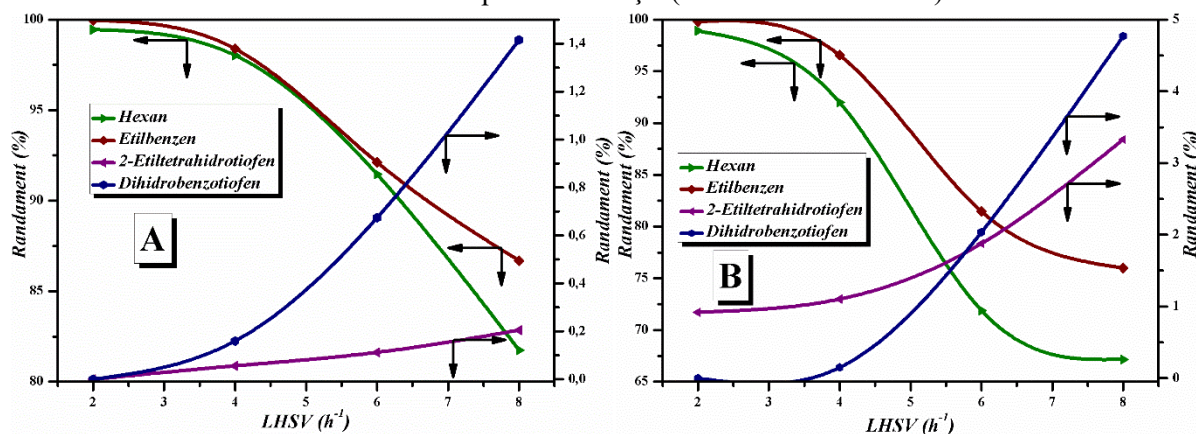


Fig. 117. Variația randamentelor în produși de reacție cu viteza volumară la hidrodesulfurarea 2-iltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-iltiofenși benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMoRe/γ-Al₂O₃-HMS, T=275 °C, p=30 bar

3.2.7. Testarea catalizatorului CoMoRe/γ-Al₂O₃-Zn-HZSM5

Introducerea zeolitului HZSM5, modificat cu Zn, în suportul de γ-Al₂O₃, a avut ca scop studiul influenței unui zeolit modificat cu zinc în timpul procesului de cristalizare, asupra activității catalizatorului CoMoRe. Adăugarea zeolitului modificat în suportul de γ-Al₂O₃, a dus la o creșterea a diametrului porilor cu 12,86%, de la 3,42 nm (catalizator CoMoRe/γ-Al₂O₃) la 3,86 nm (catalizator CoMoRe/γ-Al₂O₃-Zn-HZSM5); aciditatea totală a catalizatorului a scăzut însă de la 0,731 meq/g la 0,674 meq/g iar concentrația centrilor acizi tari a scăzut de la 0,161 meq/g la 0,135 meq/g, în urma introducerii zeolitului HZSM5, modificat cu Zn.

3.2.7.1. Influența temperaturii

Influența temperaturii asupra reacției de hidrodesulfurare folosind catalizatorul CoMoRe/γ-Al₂O₃- Zn-HZSM5 a fost studiată pe soluții individuale de tiofen, 2-iltiofen și benzotiofen în hexan și pe amestec de tiofen, 2-iltiofen și benzotiofen, în intervalul de temperatură 200 °C - 275 °C, la presiune de 30 bar și viteză volumară 2 h⁻¹. Variația conversiei tiofenului, 2-iltiofenului și benzotiofenului cu temperatura, pe catalizator CoMoRe/γ-Al₂O₃-Zn-HZSM5, este prezentată în fig. 119. La hidrodesulfurarea soluțiilor individuale (fig. 119A), conversia tiofenului pe catalizatorul CoMoRe/γ-Al₂O₃-Zn-HZSM5 la 200 °C este de 24,22%, deci mult mai mică decât conversia tiofenului pe catalizatorul CoMoRe/γ-Al₂O₃ (54,54%), sau decât cea pe catalizatorul CoMoRe/γ-Al₂O₃-HMS (35,28%). Se observă însă că odată cu creșterea temperaturii, conversia tiofenului pe catalizatorul CoMoRe, pe diferite suporturi, este apropiată. Astfel, la 275 °C, conversia tiofenului pe catalizatorul CoMoRe/γ-Al₂O₃-Zn-HZSM5 este 96,1%, pe catalizatorul CoMoRe/γ-Al₂O₃-HMS este 98,9%, iar pe catalizatorul CoMoRe/γ-Al₂O₃ este 99,2%.

Variația conversiei 2-iltiofenului cu temperatura, pe catalizatorul CoMoRe/γ-Al₂O₃-Zn-HZSM5 are loc după o pantă similară cu cea a conversiei tiofenului, influența temperaturii fiind mai pronunțată până la 250 °C. La 275 °C, conversia 2-iltiofenului este de 97,6%, ușor mai mică decât valorile conversiilor pe catalizatorii CoMoRe/γ-Al₂O₃ (99,8%) și CoMoRe/γ-Al₂O₃-HMS (99,5%), la aceeași temperatură.

Benzotiofenul este cel mai reactiv, conversia la 200 °C fiind de 55% și ajunge la 100% la o temperatură de 275 °C.

La hidrodesulfurarea amestecului de tiofen, 2-iltiofen și benzotiofen, fig. 119 B, la 200 °C, conversiile compușilor aromatici cu sulf, au fost mai mici, față de conversiile în soluțiile individuale. La temperaturi mai ridicate însă, conversiile ating valori apropiate cu cele de la hidrodesulfurarea soluțiilor individuale; astfel la 275 °C, conversia tiofenului este 85%, conversia 2-iltiofenului este 95% iar a benzotiofenului este 100%.

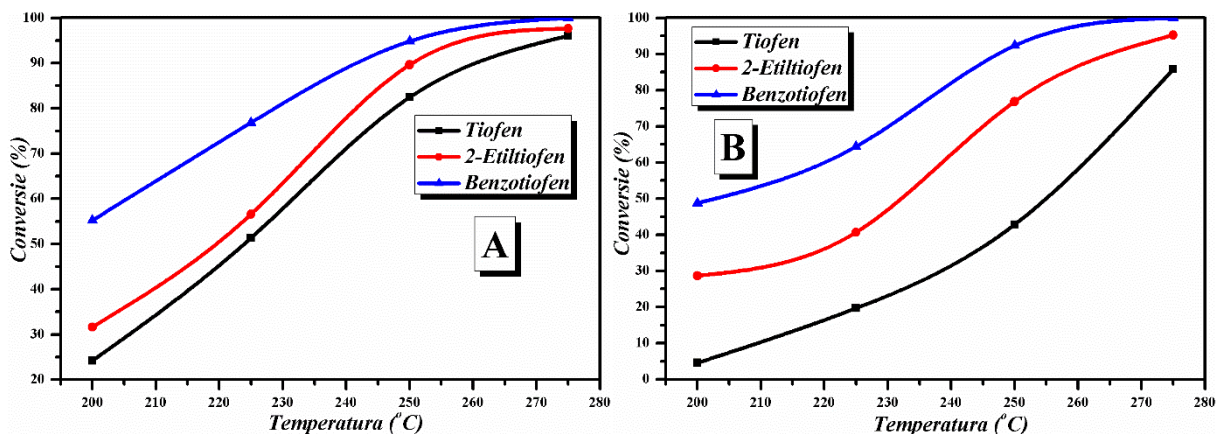


Fig. 119. Variația conversiei cu temperatura la hidrodesulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃-Zn-HZSM5, p=30 bar, LHSV=2h⁻¹

Variația randamentelor în produși de reacție cu temperatura, la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului, pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃-Zn-HZSM5, este prezentată în fig. 120A (soluții individuale) și în fig. 120B (amestec de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen).

La hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului, rezultă 2-etiltetrahidrotiofen, care în continuare se transformă în hexan, produs final. Hidrodesulfurarea benzotiofenului duce la formarea dihidrobenzotiofenului și în final la etilbenzen. Similar cu ceilalți catalizatori cu reniu, CoMoRe/ γ -Al₂O₃ și CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS, randamentul în produși de reacție intermediari scade cu creșterea temperaturii de la 200 °C la 275 °C și se transformă integral în produși finali de hidrodesulfurare.

La hidrodesulfurarea soluției de 2-etiltiofen, randamentul în 2-etiltetrahidrotiofen este practic zero pe tot domeniul de temperatură studiat. Randamentul în hexan crește de la 30%, la 200 °C până la 100% la 275 °C. Comparativ cu ceilalți catalizatori CoMoRe/ γ -Al₂O₃ și respectiv CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS, pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃-Zn-HZSM5, nu s-a format 2-etiltetrahidrotiofen, ca produs intermediar. În schimb, la hidrodesulfurarea soluției individuale de benzotiofen în hexan, randamentul în produs intermediar, dihidrobenzotiofen, la 200 °C este de 25%, scade la 20% la 225 °C, dar ajunge la 0% la 275 °C. Randamentul în etilbenzen crește de la 55% la 100% pe intervalul 200 °C – 275 °C. Randamentele în produși de reacție, la hidrodesulfurarea amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (fig. 120B), au valori apropiate cu cele de la hidrodesulfurarea soluțiilor individuale, pe tot domeniul de temperatură.

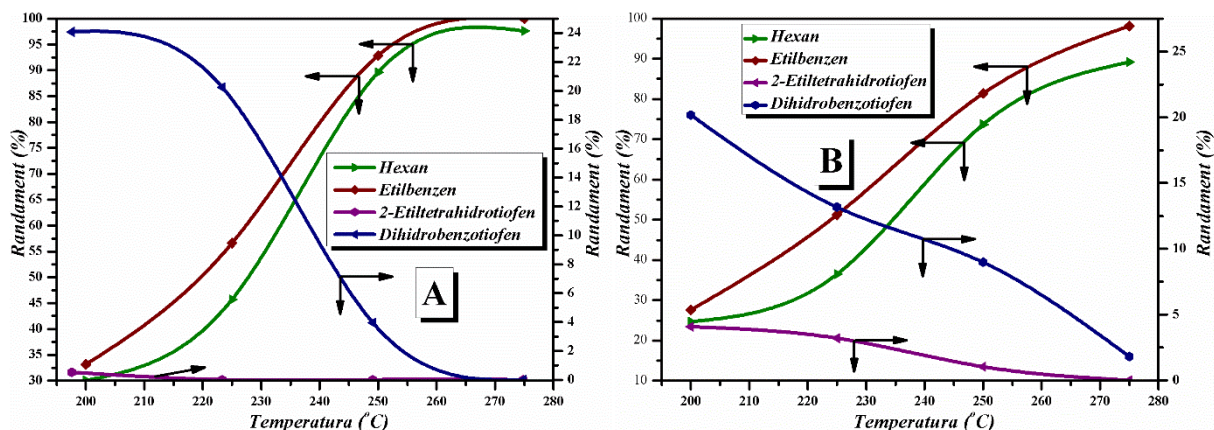


Fig 120. Variația randamentelor în produși de reacție cu temperatura la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃-Zn-HZSM5, p=30 bar, LHSV=2h⁻¹

3.2.7.2. Influența presiunii

Influența presiunii, în intervalul 30 bar - 60 bar, asupra procesului de hidrodesulfurare a tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului, s-a urmărit la temperatura de 200 °C și viteza volumară 2 h⁻¹. Creșterea conversiei cu mărirea presiunii în reactor, are loc diferit pentru tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen, după cum se observă în fig. 122A. Conversia 2-etiltiofenului a crescut de la 31,66% la 52,42%, cu creșterea presiunii de la 30 bar la 60 bar. În cazul tiofenului conversia la 30 bar este 24,22% și crește până la 35,23% la 60 bar, iar în cazul benzotiofenului conversia a crescut de la 55,23% la 60,74%. La hidrodesulfurarea amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (fig. 122B), rezultatele indică faptul că presiunea influențează cel mai mult hidrodesulfurarea benzotiofenului (conversia a crescut de la 48,77% la 64,96%) și mai puțin hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și tiofenului (ex. conversia 2-etiltiofenului crește de la 28,69% la 37,41%).

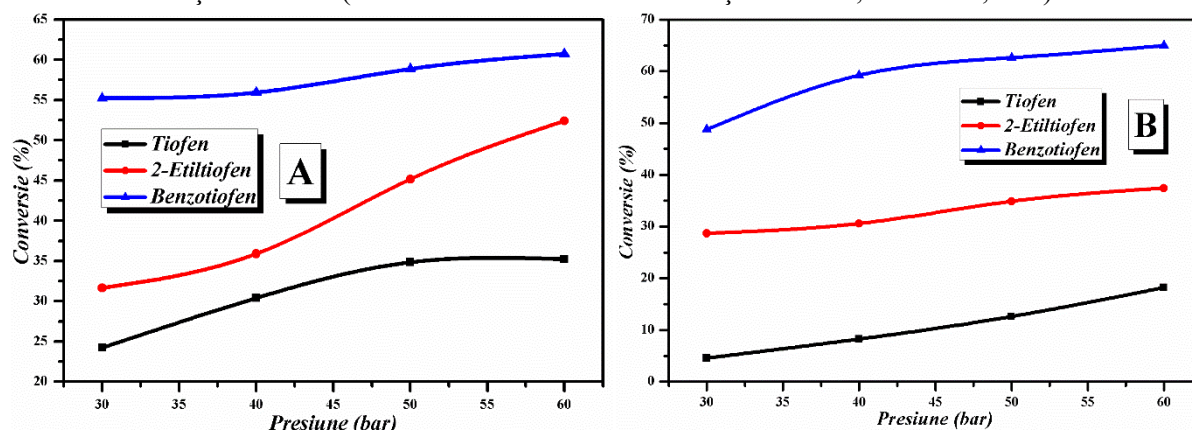


Fig. 122. Variația conversiei cu presiunea la hidrodesulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃-Zn-HZSM5, T=200 °C, LHSV=2h⁻¹

Influența presiunii asupra randamentelor în produși de reacție, la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului, pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃-Zn-HZSM5 este prezentată în fig. 123. Creșterea presiunii influențează formarea compușilor intermediari, randamentele în 2-etiltetrahidrotiofen și dihidrobenzotiofen cresc cu creșterea presiunii de la 30 bar la 60 bar, la hidrodesulfurarea soluțiilor individuale de 2-etiltiofen și benzotiofen cât și la hidrodesulfurarea amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen. Efectul mai pronunțat se observă la hidrodesulfurarea amestecului (fig. 123B), când randamentul în 2-etiltetrahidrotiofen a crescut de la 4,08% la 10,70%, iar randamentul în dihidrobenzotiofen a crescut de la 20,18% la 42,65%. În cazul hidrodesulfurării benzotiofenului, randamentul în etilbenzen (produs final) a scăzut de la 27,60% la 22,31% iar la hidrodesulfurarea 2-etilbenzenului, randamentul în hexan a crescut de la 24,69% la 37,41%.

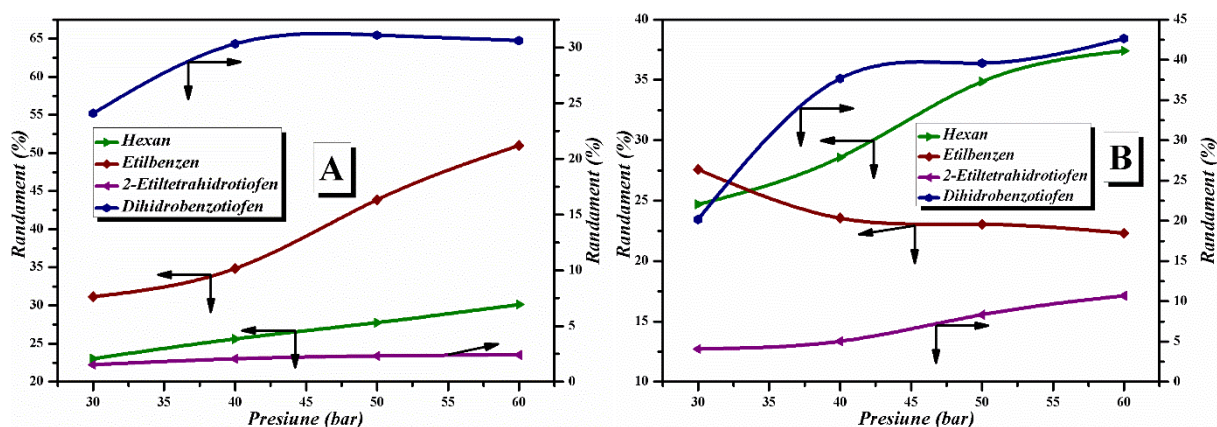


Fig. 123. Variația randamentelor în produși de reacție cu presiune la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃-Zn-HZSM5, T=200 °C, LHSV=2h⁻¹

3.2.7.3. Influența vitezei volumare

Cu creșterea vitezei volumare de la 2 h^{-1} la 8 h^{-1} , pe catalizatorul $\text{CoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Zn-HZSM5}$, conversia compușilor aromatici cu sulf scade cu până la 20% în cazul soluțiilor individuale de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen și cu maxim 36% la hidrodesulfurarea amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen, în hexan (fig. 125).

Pentru soluțiile individuale de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (fig. 125A), la temperatura $275 \text{ }^\circ\text{C}$ și o presiune de 30 bar, conversia tiofenului scade de la 96% (LHSV 2 h^{-1}) la 75,76% (LHSV 8 h^{-1}), conversia 2-etiltiofenului scade de la 97,61% la 77,54%, iar a benzotiofenului scade de la 100% la 82,56%.

În amestec de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen, creșterea vitezei volumare la 8 h^{-1} (fig. 125B), a dus de asemenea la mai conversii relativ mici, astfel, conversia tiofenului la 2 h^{-1} a fost de 76,83%, iar la 8 h^{-1} conversia a fost de 40,34%; conversia 2-etiltiofenului a fost 95,30% (la 2 h^{-1}) și 77,27% (la 8 h^{-1}); conversia benzotiofenului a fost 100% la 2 h^{-1} și 77,2% la 8 h^{-1} .

La fel ca și în cazul celorlalți catalizatori, pe catalizatorul $\text{CoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Zn-HZSM5}$, la temperatură și presiune constantă, conversiile compușilor aromatici cu sulf, au scăzut cu creșterea vitezei volumare, datorită scăderii timpului de staționare în reactor (timp de contact mai mic cu catalizatorul).

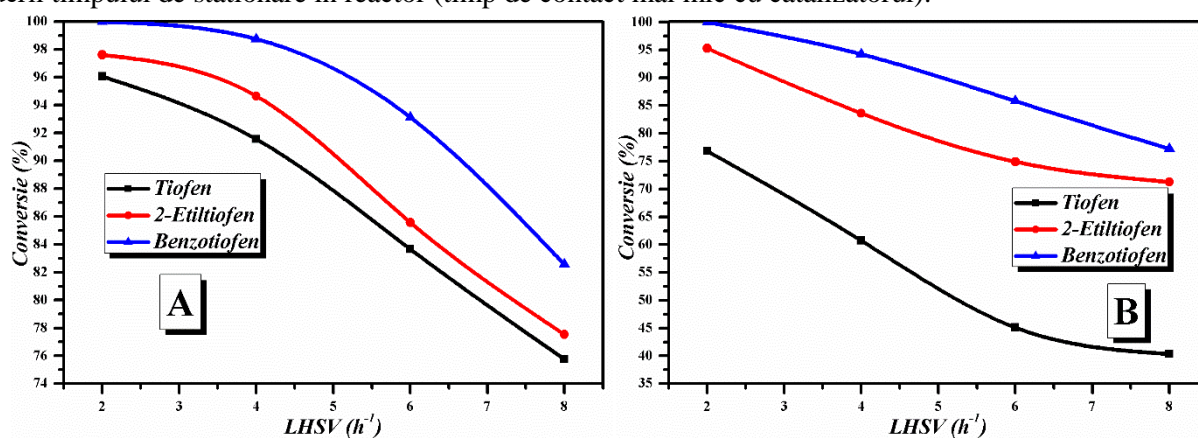


Fig. 125. Variația conversiei cu viteza volumară la hidrodesulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul $\text{CoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Zn-HZSM5}$, $T=275 \text{ }^\circ\text{C}$, $p=30 \text{ bar}$

Variația randamentelor în produși de reacție, cu viteza volumară este redată în fig. 126. La viteze volumare mari (8 h^{-1}), randamentele în produși finali au scăzut implicit, datorită scăderii conversiilor materiilor prime. La hidrodesulfurarea soluțiilor de 2-etiltiofen și benzotiofen (fig. 126A), se constată creșterea randamentului în produse intermediare, 2-etiltetrahidrotiofen (de la 0% până la 1,64%) și dihidrobenzotiofen (de la 0% până la 4,9%) cu creșterea vitezei volumare și scăderea randamentelor în produse principale, deoarece scade timpul de staționare în reactor. Scăderea randamentelor în produse principale, hexan (la hidrodesulfurarea 2etilbenzenului) și etilbenzen (la hidrodesulfurarea benzotiofenului), cu creșterea vitezei volumare, se observă și la hidrodesulfurarea amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen, pe catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Zn-HZSM5}$. Randamentul în hexan a scăzut de la 89,2% la 60,9%, iar randamentul în etilbenzen a scăzut de la 98,2% la 63,6%, cu creșterea vitezei volumare de la 2 h^{-1} la 8 h^{-1} .

O scădere pronunțată a randamentelor în produși finali, cu creșterea vitezei volumare, dovedește faptul că acest catalizator nu este suficient de activ în reacția de HDS totală.

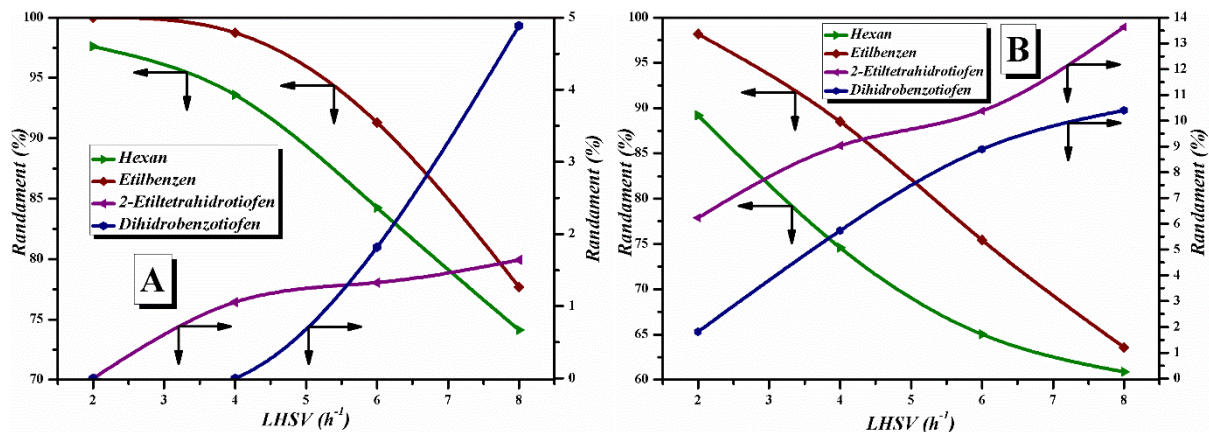


Fig. 126. Variația randamentelor în produși de reacție cu viteza volumară la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și benzotiofenului (graficul A) și a amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (graficul B), pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃-Zn-HZSM5, T=275 °C, p=30 bar

3.2.8. Hidrodesulfurarea pe catalizatori pe bază de CoMoNi

Catalizatorii 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃, 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃-HMS, 2%Co11,5%Mo0,8%Ni0,5%Re/ γ -Al₂O₃ și 2%Co11,5%Mo2%Ni/ γ -Al₂O₃ au fost preparați prin metoda impregnării descrisă la capitolul 2 (2.2.8, 2.2.9, 2.2.10 și 2.2.11) și caracterizați în capitolul 2.3. Catalizatorul 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃-HMS are suprafața specifică, volumul total de pori și diametrul porilor mai mici comparativ cu ceilalți trei catalizatori care au ca suport γ -Al₂O₃ (tabel 3). Catalizatorul 2%Co11,5%Mo0,8%Ni0,5%Re/ γ -Al₂O₃ a dat cele mai bune rezultate la hidrodesulfurarea tiofenului. Acest catalizator are cea mai mare concentrație a centrilor acizi slabi; prin introducerea unor cantități mici de Re sub formă de oxid, are loc creșterea concentrației totale a centrilor acizi de la 0,633 meq/g în cazul catalizatorului 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃ la 0,761meq/g pentru catalizatorul 2%Co11,5%Mo0,8%Ni0,5%Re/ γ -Al₂O₃. Catalizatorul 2%Co11,5%Mo0,8%Ni0,5%Re/ γ -Al₂O₃ a fost testat și în reacția de hidrogenare a naftalinei [142].

Pentru a investiga stabilitatea catalizatorilor 2%Co11,5%Mo2%Ni/ γ -Al₂O₃, 2%Co11,5%Mo0,8%Ni0,5%Re/ γ -Al₂O₃, 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃-HMS, și 2%Co11,5%Mo2%Ni/ γ -Al₂O₃ au fost realizate experimente de hidrodesulfurare a tiofenului la temperatura de 200 °C, presiune 40 bar și viteză volumară 2 h⁻¹, urmărindu-se conversia tiofenului din 15 în 15 minute, timp de 150 minute. Rezultatele activităților catalizatorilor în funcție de timp sunt prezentate în fig. 128. Toți catalizatorii au prezentat un comportament similar: după 90 de minute, conversia începe să se mențină aproximativ constantă, catalizatorii au o activitate catalitică relativ stabilă. Pe baza acestor rezultate, la experimentele de hidrodesulfurare efectuate în continuare s-a ales ca timp de colectare probă, 2 h de la începutul alimentării materiei prime.

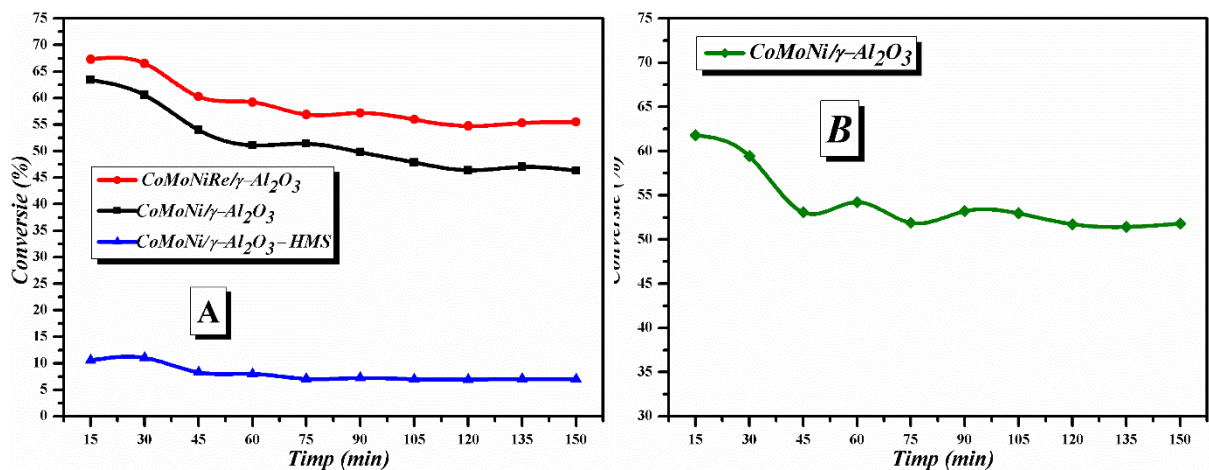


Fig. 128. Variația conversiei tiofenului, în timp, la 225 °C, 40 bar și LHSV 2 h⁻¹.

Catalizatorii au fost testați la diferite temperaturi, presiuni și viteze volumare urmărindu-se influența acestor parametrii asupra procesului de hidrodesulfurare a tiofenului.

3.2.8.1. Influența temperaturii

Variația conversiei tiofenului cu temperatura de reacție, pe cei patru catalizatori cu Ni, este prezentată în fig. 129. Conversia tiofenului, la hidrodesulfurarea acestuia pe toți catalizatorii cu Ni, crește continuu pe tot intervalul de temperatură investigat, de la 200 °C până la 275 °C.

Dintre cei 4 catalizatori studiați catalizatorul cu cea mai mică activitate este catalizatorul CoMoNi/ γ -Al₂O₃-HMS, conversia tiofenului ajunge la maxim 65%, la 275°C, presiune de 40 bar și viteză volumară 2 h⁻¹. Conversia tiofenului, la hidrodesulfurarea pe ceilalți trei catalizatori (2%Co11,5%Mo2%Ni/ γ -Al₂O₃, 2%Co11,5%Mo0,8%Ni0,5%Re/ γ -Al₂O₃ și 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃) este mai mare de 97%, în aceleași condiții de temperatură și presiune: 275 °C, 40 bar și 2 h⁻¹. Se mai observă din fig. 129, variația exponențială a conversiei tiofenului cu temperatura, pe catalizatorul 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃-HMS (curba B), catalizatorul având activitate de HDS mai mare, la temperaturi mai mari de 250 °C. Pe ceilalți trei catalizatori, 2%Co11,5%Mo2%Ni/ γ -Al₂O₃ (curba D), 2%Co11,5%Mo0,8%Ni0,5%Re/ γ -Al₂O₃ (curba C) și 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃ (curba A), conversia tiofenului crește accentuat cu creșterea temperaturii până la 250 °C după care, la temperaturi mai mari curbele se aplatizează la valori ale conversiei de cca. 97%.

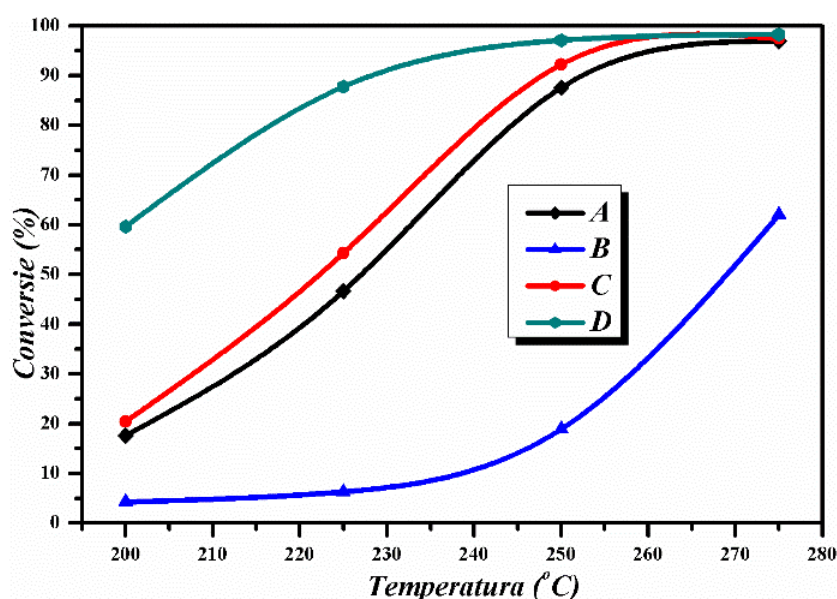


Fig. 129. Variația conversiei cu temperatura la hidrodesulfurarea tiofenului, pe catalizatorii A: 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃; B: 2%Co11, 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃-HMS; C: 5%Mo0,8%Ni0,5%Re/ γ -Al₂O₃ (C), 2%Co11,5%Mo2%Ni/ γ -Al₂O₃ (D), la p=40 bar, LHSV=2h⁻¹

3.2.8.2 Influența presiunii

Influența presiunii asupra procesului de hidrodesulfurare a tiofenului, a fost studiată în intervalul 30-60 bar, la temperatura de 200 °C și viteză volumară 2 h⁻¹. Din fig. 131, se observă că presiunea are un efect mai pronunțat asupra conversiei tiofenului în cazul catalizatorului CoMoNi/ γ -Al₂O₃-HSM, când conversia tiofenului crește de la 57% la 75%, cu creșterea presiunii de la 30 bar la 60 bar. Pe catalizatorii CoMoNi/ γ -Al₂O₃ și CoMoNiRe/ γ -Al₂O₃, mai activi, influența presiunii asupra procesului de hidrodesulfurare este practic nesemnificativă.

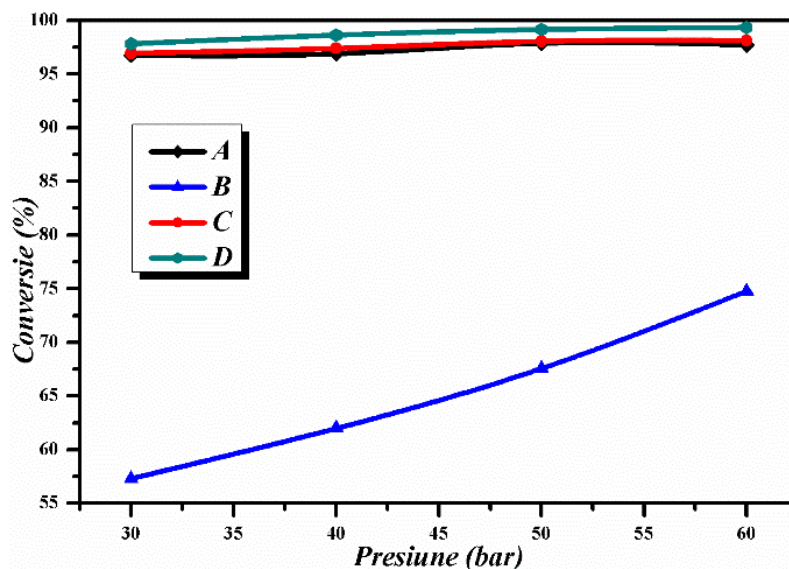


Fig. 131. Variația conversiei cu presiunea la hidrodesulfurarea tiofenului, pe catalizatorii 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃ (A), 2%Co11, 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ - Al₂O₃-HMS (B), 5%Mo0,8%Ni0,5%Re/ γ - Al₂O₃ (C), 2%Co11,5%Mo2%Ni/ γ - Al₂O₃ (D), la t=275 °C, LHSV=2h⁻¹

Variația conținutului de sulf cu presiunea, la hidrodesulfurarea tiofenului pe cei patru catalizatori este redată în fig. 132. Se poate observa că în cazul catalizatorilor 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃ (curba A), 2%Co11,5%Mo0,8%Ni0,5%Re/ γ -Al₂O₃ (curba C) și 2%Co11,5%Mo2%Ni/ γ -Al₂O₃ (curba D), creșterea presiunii are influență relativ mică asupra reducerii conținutului de sulf; de exemplu, la 275 °C, viteză volumară 2 h⁻¹, 30 bar, pe catalizatorul 2%Co11,5%Mo2%Ni/ γ -Al₂O₃, care este cel mai activ (fig. 132 D), conținutul de sulf a scăzut de la 2380 ppm la 51,68 ppm. Creșterea presiunii până la 60 bar, la hidrodesulfurarea aceluiași amestec de tiofen în hexan, cu 2380 ppm sulf, a avut ca efect micșorarea conținutului de sulf la 15,5 ppm, așadar o reducere suplimentară datorată creșterii presiunii de numai 36,18 ppm (51,68 ppm -15,5 ppm). Această reducere poate fi totuși importantă pentru procesul de hidrodesulfurare a fracțiunilor petroliere deoarece standardul EURO 5, în vigoare pentru combustibili diesel și benzină auto, limitează conținutul de sulf la max. 10 ppm.

În cazul catalizatorului 2%Co11,2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃-HMS, care a manifestat o activitate mai mică comparativ cu ceilalți trei catalizatori, creșterea presiunii a avut o influență mai mare asupra hidrodesulfurării tiofenului, exprimată în efectul presiunii asupra scăderii conținutului de sulf (fig. 132 B); astfel, în cazul hidrodesulfurării la 30 bar, conținutul de sulf a scăzut de la 2380 ppm la numai 1017,04 ppm iar prin creșterea presiunii la 60 bar, concentrația sulfului a scăzut de la 2380 ppm la 600,7 ppm, adică o diferență de 1017,04-600,7=416,34 ppm.

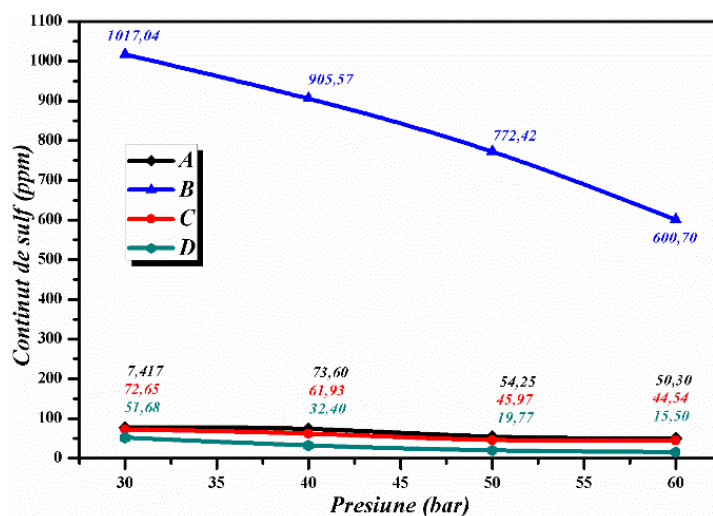


Fig. 132. Variația conținutului de sulf cu presiunea la hidrodesulfurarea tiofenului, pe catalizatorii 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃ (A), 2%Co11, 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ - Al₂O₃-HMS (B), 5%Mo0,8%Ni0,5%Re/ γ - Al₂O₃ (C), 2%Co11,5%Mo2%Ni/ γ - Al₂O₃ (D), la T=275 °C, LHSV=2h⁻¹

3.2.8.3. Influența vitezei volumare

Variația conversiei tiofenului cu viteza volumară este redată în fig. 133, de la 1 h⁻¹ la 4 h⁻¹, la temperatură și presiune constante (275 °C și 60 bar).

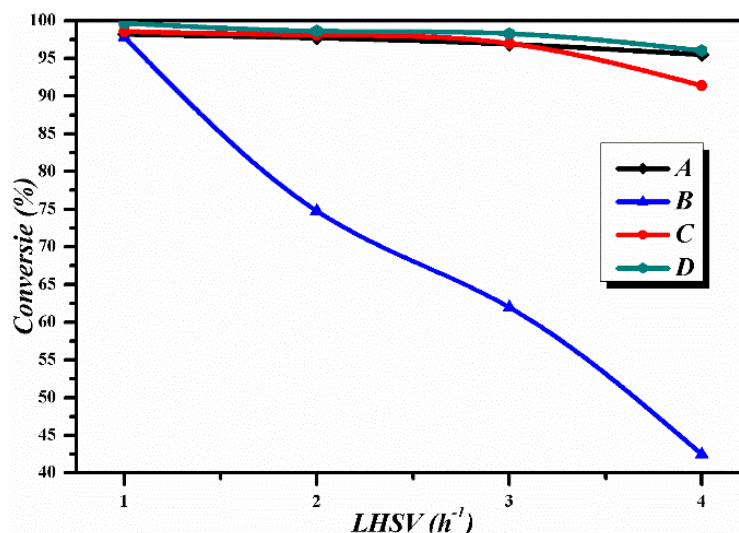


Fig. 133. Variația conversiei cu viteza volumară, la hidrodesulfurarea tiofenului, pe catalizatorii 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃ (A), 2%Co11, 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ - Al₂O₃-HMS (B), 5%Mo0,8%Ni0,5%Re/ γ - Al₂O₃ (C), 2%Co11,5%Mo2%Ni/ γ - Al₂O₃ (D), la T=275 °C, P=60 bar

În cazul catalizatorilor mai activi, CoMoNi/ γ -Al₂O₃ și CoMoNiRe/ γ -Al₂O₃, creșterea vitezei volumare nu determină o scădere semnificativă a conversiei (Fig. 133); în schimb, la HDS tiofenului pe catalizatorul mai puțin activ, CoMoNi/ γ -Al₂O₃-HMS, creșterea vitezei volumare de la 1 h⁻¹ la 4 h⁻¹ are ca efect micșorarea conversiei de la 98% la 43%.

3.3. Analiza comparativă a eficienței catalizatorilor în procesul de hidrodesulfurare

Concentrațiile de sulf reziduale obținute la hidrodesulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului, pe diferiți catalizatori, la 275 °C, 30 bar și LHSV 2 h⁻¹ sunt centralizate în tabelul 8. Din datele prezentate, se observă că activitatea cea mai mare o are catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅, concentrația reziduală de sulf fiind zero la hidrodesulfurarea individuală a tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului și 7,23 ppm la hidrodesulfurarea amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen. Introducerea pentaoxidului de niobiu în suport, asigură o anumită rezistență a catalizatorului în procesul de sulfurizare, în sensul că proprietățile texturale și aciditatea catalizatorului pe bază de niobiu se modifică relativ puțin după sulfurizare comparativ cu catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃; de exemplu, suprafața specifică a catalizatorului CoMo/ γ -Al₂O₃ înainte și după sulfurizare este de 184 m²/g respectiv 140 m²/g, în timp ce pentru catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅, suprafața specifică s-a modificat foarte puțin, de la 176 m²/g la 170 m²/g. În mod similar, aciditatea totală a catalizatorului CoMo/ γ -Al₂O₃ nesulfurizat este de 0,544 meq/g iar după sulfurizare devine 0,283 meq/g; pentru catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅, aciditatea totală scade de la 0,480 meq/g, la numai 0,421 meq/g.

Pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅, la 275 °C 30 bar și LHSV 2 h⁻¹, conversia sulfului la hidrodesulfurarea individuală a tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului a fost de 100% (fig. 135 A-C) iar la hidrodesulfurarea amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen de 99,7% (fig. 135 D).

Tabel 8. Concentrația sulfurului în amestecul de reacție, la hidrodesulfurarea tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului, la 275 °C 30 bar și LHSV 2 h⁻¹

Catalizator	Concentrație sulfurului (ppm)			
	Tiofen	2-etiltiofen	Benzotiofen	Amestec de T-ET-BT
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	95,78	51,34	5,45	155,74
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -HMS	107,72	39,86	13,85	158,47
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅	0	0	0	7,23
CoMoRe/ γ -Al ₂ O ₃	19,99	5,73	0	10,19
CoMoRe/ γ -Al ₂ O ₃ -HMS	25,54	13,14	0,99	20,04
CoMoRe/ γ -Al ₂ O ₃ -Zn ZSM5	93,84	56,94	0	164,05

O altă posibilitate prin care se crește activitatea catalizatorului CoMo/ γ -Al₂O₃ este introducerea unor cantități mici de Re₂O₇, prin creșterea concentrației centrilor acizi; aciditatea totală a crescut de 1,34 ori prin introducerea a 0,5% Re. Catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃ a avut ca efect scăderea accentuată a concentrației sulfurului în amestecul de reacție comparativ cu CoMo/ γ -Al₂O₃, atât la hidrodesulfurarea individuală cât și în amestec a compușilor cu sulf (tabel 8). În cazul în care s-a introdus silice mezoporoasă în suport, se observă scăderea activității catalizatorului CoMo/ γ -Al₂O₃-HMS față de cea a catalizatorului CoMo/ γ -Al₂O₃ și a activității catalizatorilor CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS și CoMoRe/ γ -Al₂O₃-ZnZSM5 față de cea a catalizatorului CoMoRe/ γ -Al₂O₃, probabil datorită scăderii concentrației de centri acizi slabi. Scăderea concentrației acestora se datorează înlocuirii parțiale a Al₂O₃ cu SiO₂ și duce la scăderea acidității Lewis datorită rețelei de oxid de siliciu. Catalizatorii CoMo/ γ -Al₂O₃-HMS și CoMoRe/ γ -Al₂O₃-Zn ZSM5 au conversii ale sulfurului ceva mai mici comparativ cu CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅, la 275 °C, 30 bar și LHSV 2 h⁻¹. Pe catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-HMS conversia sulfurului din compușii cu sulf investigați a fost de 95,47% la hidrodesulfurarea tiofenului, de 98,32% la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și 99,41% la hidrodesulfurarea benzotiofenului (fig. 135 A-C). Pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS conversia sulfurului a fost de 96,06%, la hidrodesulfurarea tiofenului, de 97,6% la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului și 100% la hidrodesulfurarea benzotiofenului (fig. 135 A-C).

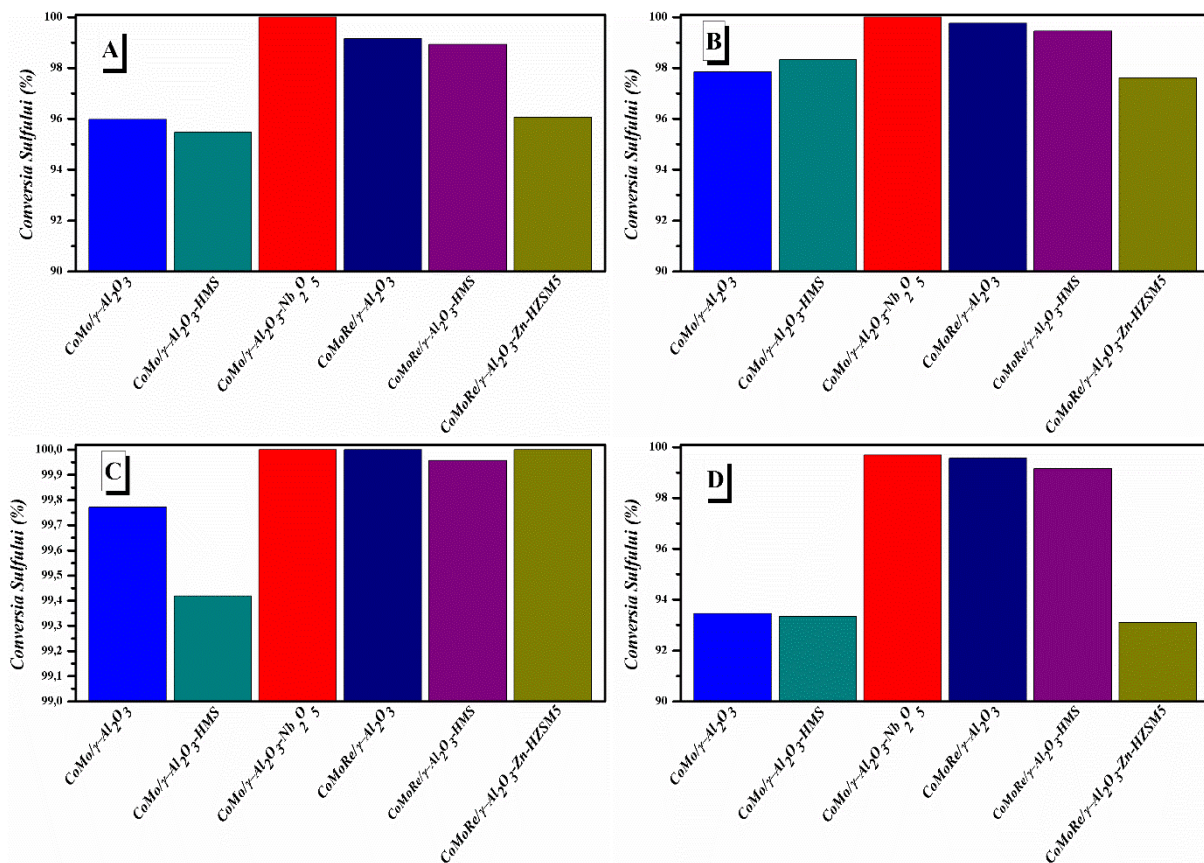


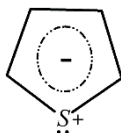
Fig. 135. Conversia sulfului la hidrodesulfurarea tiofenului (A), 2-etiltiofenului (B) benzotiofenului (D) și amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen (C), la 275 °C 30 bar și LHSV 2 h⁻¹

4. MECANISMUL REACȚIILOR DE HIDRODESULFURARE A COMPUȘILOR AROMATICI CU SULF

În literatura de specialitate au fost propuse numeroase mecanisme pentru reacția de hidrodesulfurare a compușilor aromatici cu sulf, însă în aceste studii sunt prezentate, în mod surprinzător, mai mult reacțiile globale ale etapelor de hidrodesulfurare și în mai mică măsură etapele elementare ale acestor transformări chimice. Încă din studiile timpurii ale hidrodesulfurării tiofenului [143, 144] se consideră că tiofenul se hidrodesulfurează mai întâi la butadienă și H₂S iar apoi butadiena se hidrogenează rapid la butan. Ulterior, cele mai multe studii publicate au luat de asemenea în considerare formarea butadienei ca produs de reacție intermediar la hidrodesulfurarea tiofenului [45, 145, 146].

Pe baza cunoștințelor actuale în domeniu și a rezultatelor noastre experimentale, în acest capitol prezentăm principalele etape elementare și intermediarii de reacție de la hidrodesulfurarea compușilor aromatici cu sulf, studiați în cadrul tezei.

Tiofenul și derivații săi au caracter aromatic, dovedit prin energia de conjugare mare, 16 - 31 kcal/mol (în funcție de metoda de determinare [147]) și prin proprietățile chimice, în special prin ușurința cu care acești compuși aromatici cu sulf dau reacții de substituție electrofilă. Caracterul aromatic scade pe măsură ce crește numărul de nuclee aromatice, cum este cazul benzotiofenului, comparativ cu tiofenul, iar în acest caz afinitatea nucleelor aromatice față de centre cu densitate electronică redusă (inclusiv ioni metalici) crește. De exemplu, indicele Bird de aromaticitate pentru benzen este egal cu 100, pentru tiofen este 66 iar pentru benzotiofen este egal cu 57 [147]. Sextetul de electroni aromatic al tiofenului se realizează și prin participarea a doi electroni neparticipanți ai sulfului, care astfel sunt delocalizați pe întreg ciclul; ca urmare, la sulf apare un deficit pronunțat de electroni iar la nucleu există o densitate mărită de electroni. La limită, pentru tiofen se poate scrie structura:



Datorită acestei structuri, nucleul tiofenului are afinitate pentru centri cu densitate electronică scăzută ai catalizatorilor de hidrodesulfurare (centri acizi); o comportare similară au și ceilalți compuși aromatici cu sulf.

Legătura carbon-sulf are energie de disociere mai mică decât legăturile carbon-carbon din tiofen. Lungimea legăturilor C-S din tiofen este de 1,714 Å, în timp ce legăturile carbon-carbon din tiofen au lungimi de 1,370 Å (C2-C3), respectiv 1,423 Å (C3-C4) [148].

Catalizatorii utilizați în studiile noastre sunt pe bază de oxizi ai unor metale tranziționale (Co, Mo, Re, Ni), depuși pe suporturi acide. Metalele tranziționale au orbitali d parțial ocupați cu electroni: Co – 3d7; Mo – 4d5; Ni – 3d8; Re – 5d5. Catalizatorii au fost mai întâi sulfurizați parțial prin tratare cu dimetildisulfură, astfel că în componența catalizatorilor utilizați la hidrodesulfurare există atât oxizi metalici cât și sulfuri metalice, fapt dovedit de analizele XPS ale catalizatorilor. Metalele din catalizatori (sub formă de oxizi și sulfuri) sunt așadar centre cu densitate electronică scăzută și se vor comporta ca acizi Lewis față de nucleul tiofenului care este bază Lewis.

Adsorbția tiofenului pe suprafața catalizatorilor utilizați se face, dependent de legătura/interacțiunea metal-tiofen, în două moduri:

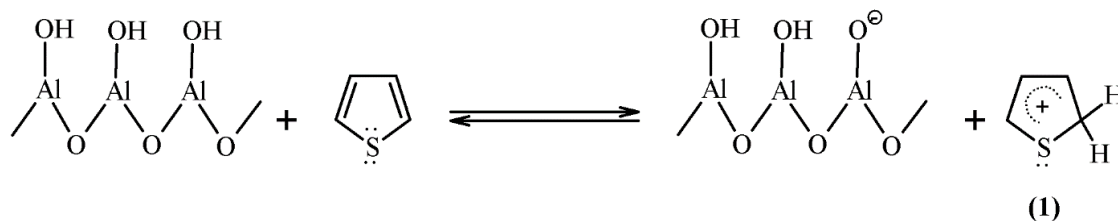
- un orbital de legătură π al tiofenului se întrepătrunde cu orbitalul vacant al metalului și densitatea electronică trece preponderent pe metal;
- un orbital de antilegătură π^* al tiofenului se umple cu electroni d ai metalului tranzițional.

Astfel de legături sunt întâlnite printre altele și în cazul acetilurilor metalelor tranziționale [149]. De asemenea, așa se poate explica de ce compușii care conțin nuclee tiofenice formează combinații coordinative cu metale tranziționale, cu proprietăți semiconductoare foarte interesante [150].

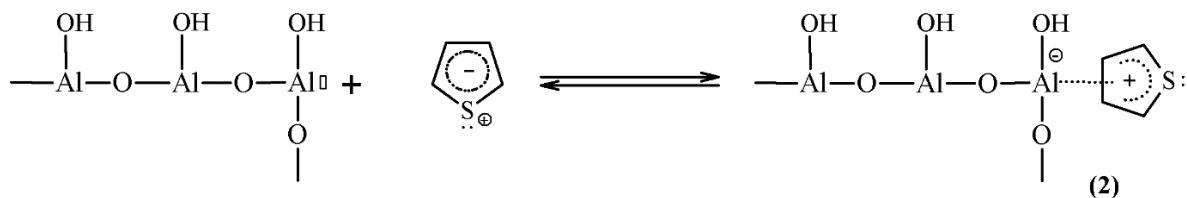
Ca suport pentru catalizatori s-a utilizat în primul rând γ -Al₂O₃ singură și modificată cu diferite adaosuri (cap. 2.1); suportul asigură aciditatea catalizatorului. γ -Al₂O₃ se obține din hidroxid de aluminiu prin încălzire la 450 °C. γ -Alumina are aciditate Lewis datorită ionului Al³⁺ și aciditate Brønsted datorită faptului că unii din atomii exteriori de oxigen mai păstrează atomi de hidrogen de la Al(OH)₃ inițial [151]. Un plus de aciditate Lewis asigură totodată și ionii metalici din oxizii și sulfurile metalice, componente ale catalizatorilor utilizați. Suportul de silce mezoporoasă prezintă de asemenea aciditate Lewis și aciditate Brønsted.

Se poate aprecia că la hidrodesulfurare, tiofenul și hidrogenul sunt adsorbiți chimic pe centrii activi ai catalizatorului. Centrii acizi ai catalizatorului pot interacționa cu tiofenul în două moduri:

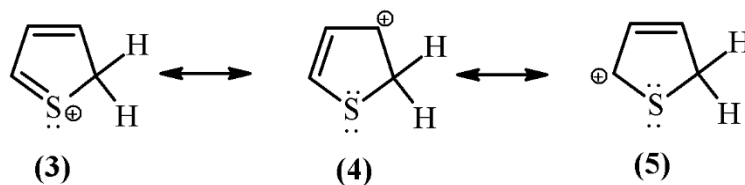
- centrii acizi Brønsted (ex. din γ -Al₂O₃) protonează tiofenul la nucleu unde densitatea de electroni este mărită prin contribuția sulfurii; cationul (1) care rezultă face pereche de ioni cu anionul format prin eliberarea protonului:



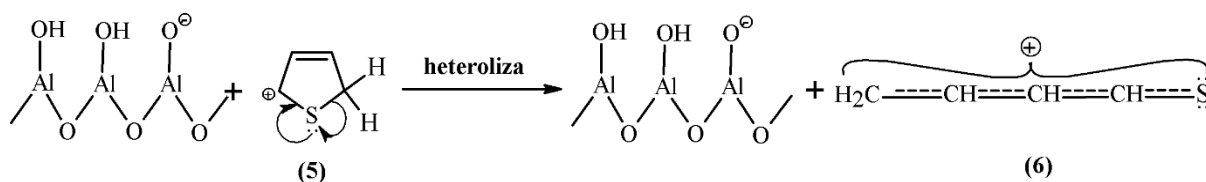
- centrii acizi Lewis (ex. Al³⁺) formează o legătură cu nucleul tiofenului prin intermediul unui orbital vacant al aluminiului și doi electroni de la nucleu:



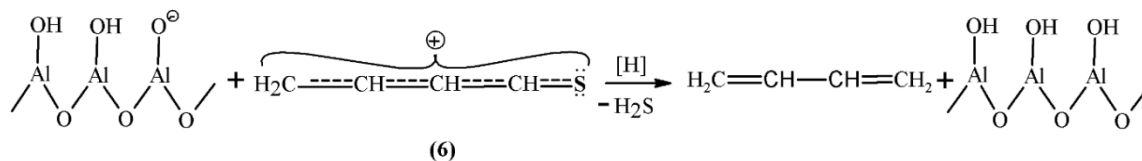
Formal, pentru intermediarii (1) și (2) pot scrie structuri limită; de ex. pentru specia (1):



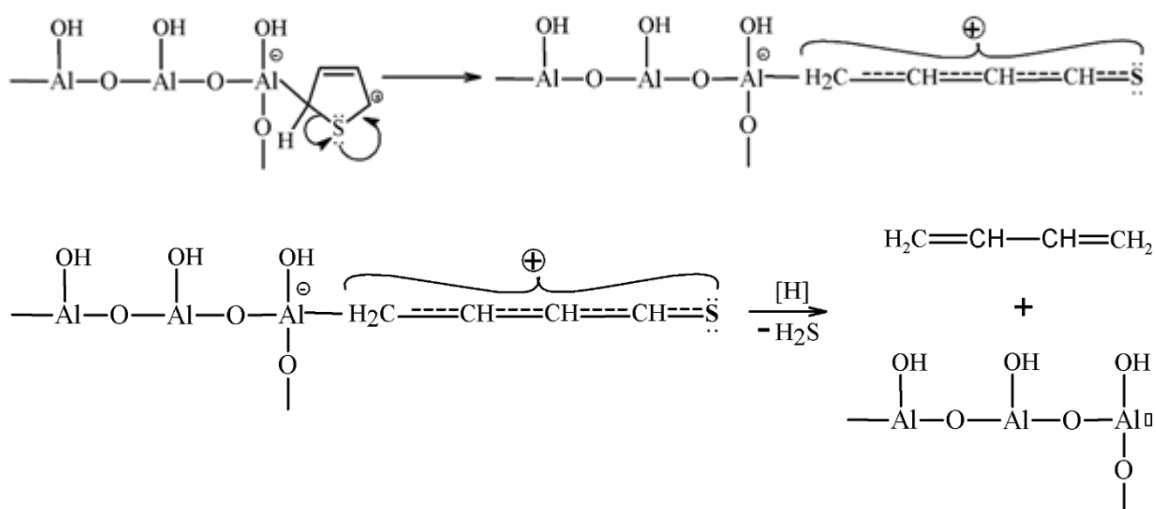
În etapa următoare, intermediarii (1) și (2) dau o reacție de scindare heterolitică a unei legături C-S, evidențiată de ex. pentru structura limită (5):



Această reacție de scindare a carbocationului în poziția β este endotermă pentru că se rupe o legătură covalentă σ mai puternică și se formează o legătură π mai slabă și de aceea această etapă este favorizată de creșterea temperaturii; reacția este de asemenea favorizată de formarea cationului cu sarcina delocalizată (6). Toate speciile intermediare sunt adsorbite pe catalizator. În continuare specia (6) este hidrogenată de hidrogenul chimisorbit cu formare, mai întâi, de butadienă și H_2S , iar apoi butadiena se hidrogenează rapid la butan.

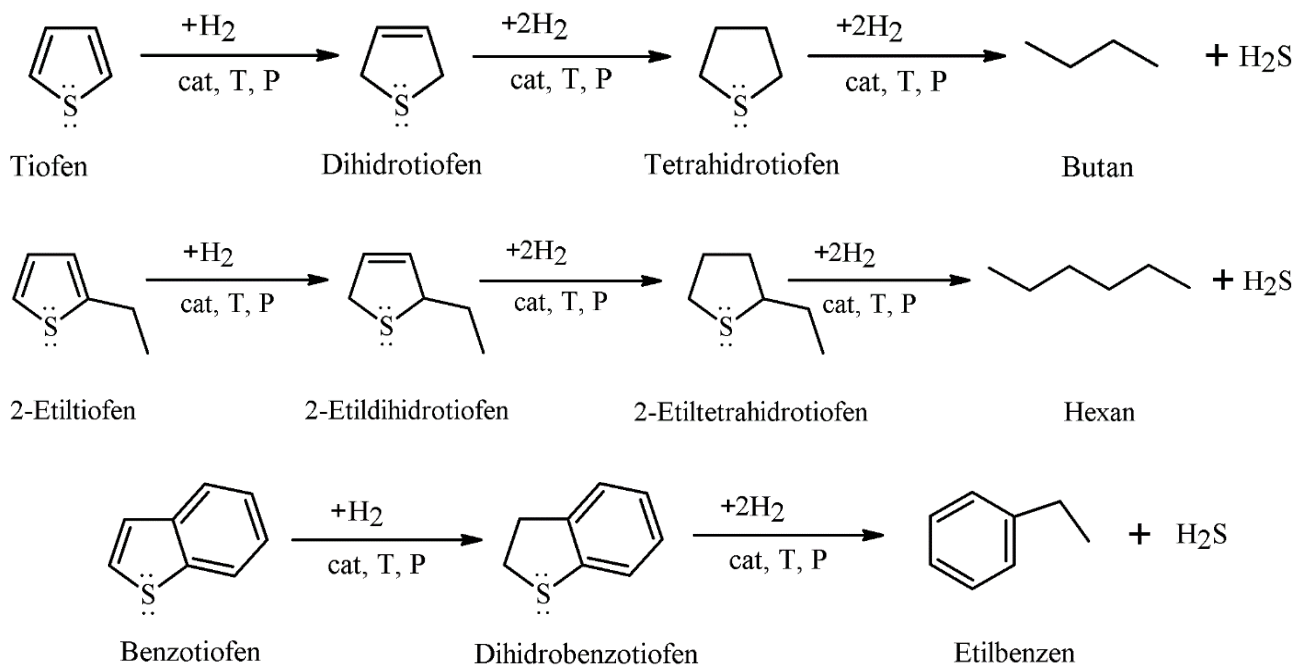


În mod similar, când tiofenul este adsorbit pe centrul acizi Lewis ai catalizatorului, reacțiile sunt:



Pentru hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului la hexan și H_2S și a benzotiofenului la etilbenzen și H_2S etapele reacțiilor decurg la fel. Simultan cu reacțiile de hidrogenoliză ale tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului, prezentate mai sus, au loc și reacții de hidrogenare ale acestor compuși. Tiofenul și derivații săi se pot hidrogena în două etape, însă prima etapă decurge mai lent deoarece se distruge caracterul aromatic. În studiile noastre de

hidrodesulfurare a tiofenului și 2-etiltiofenului nu s-au obținut produșii intermediari dihidrotiofen și 2-etildihidrotiofen.



5. CINETICA PROCESULUI DE HIDRODESULFURARE A TIOFENULUI

Studiul cinetic al procesului de hidrodesulfurare a tiofenului (0,625% masă tiofen în hexan) a fost realizat la temperaturile 175 °C, 200 °C, 225 °C și 275 °C . La fiecare temperatură s-a variat presiunea de la 30-60 bar din 10 în 10 bar și viteza volumară de la 1- 4 h⁻¹ din oră în oră.

Studiul cinetic a fost realizat pentru următorii catalizatori:

- catalizatorul bimetalic CoMo/ γ -Al₂O₃
- catalizatorii trimetalici:
 - 2% Co11,5% Mo2% Ni/ γ -Al₂O₃
 - 2% Co11,5% Mo0,8% Ni/ γ -Al₂O₃
 - 2% Co11,5% Mo0,8% Ni/ γ -Al₂O₃-HMS
- catalizatorul tetrametalic 2% Co11,5% Mo0,8% Ni0,5% Re / γ -Al₂O₃

Pentru mecanismul de reacție, s-a folosit modelul Langmuir-Hinshelwood-Hougen- Watson (LHHW) și s-au propus două modele cinetice:

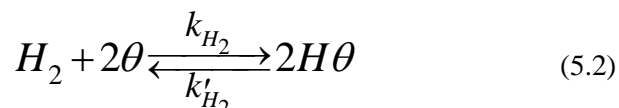
1. **primul model:** s-a considerat că H₂ se adsoarbe pe alt tip de centrii activi față de centrii activi pe care se adsoarbe tiofenul;

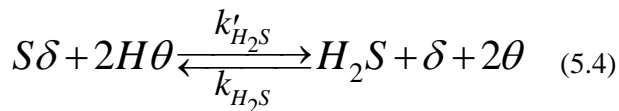
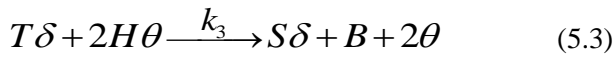
2. **al doilea model:** s-a considerat că cei doi reactanți se adsorb pe aceleași tip de centrii activi.

În continuare sunt redată ecuațiile care descriu modelele cinetice propuse:

5.1. Model cinetic I : în care adsorbția se realizează pe două tipuri de centri activi

Redarea schematică a succesiunii reacțiilor :





Unde T=tiofen;

B= butadiena,

H θ = hidrogenul adsorbit disociativ.

S-a obținut următoarea relație care exprimă viteza de reacție în funcție de constantele de adsorbție la echilibru:

$$r_3 = k \cdot \frac{K_T \cdot K_{H_2} \cdot p_T \cdot p_{H_2}}{\left(1 + K_T \cdot p_T + \frac{K_{H_2S} \cdot p_{H_2S}}{K_{H_2} \cdot p_{H_2}}\right) \cdot \left(1 + K_{H_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{H_2}^{\frac{1}{2}}\right)^2} \quad (5.11)$$

Unde $k = k_3 \cdot C_\delta \cdot C_\theta^2$

p_T = presiunea parțială a tiofenului,

p_{H_2} = presiunea parțială a hidrogenului,

p_{H_2S} = presiunea parțială a hidrogenului sulfurat,

k = constanta de viteză pentru reacția de hidrodesulfurarea tiofenului,

K_T =constanta de echilibru pentru adsorbția tiofenului,

K_{H_2} = constanta de echilibru pentru adsorbția hidrogenului,

K_{H_2S} = constanta de echilibru pentru adsorbția hidrogenului sulfurat.

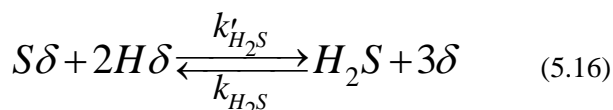
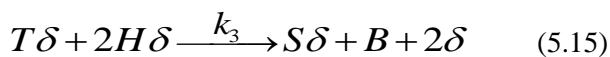
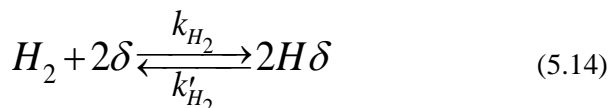
Deoarece s-a folosit un exces mare de hidrogen (60:1 molar), s-a considerat că termenul $\frac{K_{H_2S} \cdot p_{H_2S}}{K_{H_2} \cdot p_{H_2}}$ este

nesemnificativ, iar ecuația care exprimă viteza de reacție se poate simplifica astfel:

$$r_3 = k \cdot \frac{K_T \cdot K_{H_2} \cdot p_T \cdot p_{H_2}}{\left(1 + K_T \cdot p_T\right) \cdot \left(1 + K_{H_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{H_2}^{\frac{1}{2}}\right)^2} \quad (5.12)$$

5. 2. Model cinetic II : în care adsorbția se realizează pe același tip de centru activ

Sucesiunea reacțiilor este următoarea:



Unde T=tiofen;

B= butadiena;

H δ = hidrogenul adsorbit disociativ.

A rezultat relația care exprimă viteza de reacție dependent de constantele de adsorbție la echilibru:

$$r_3 = k \cdot \frac{K_T \cdot K_{H_2} \cdot p_T \cdot p_{H_2}}{\left(1 + K_T \cdot p_T + K_{H_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{H_2}^{\frac{1}{2}} + \frac{K_{H_2S} \cdot p_{H_2S}}{K_{H_2} \cdot p_{H_2}}\right)^3} \quad (5.22)$$

Unde $k = k_3 \cdot C_\delta^3$

Deoarece s-a folosit un exces mare de hidrogen (60:1 molar), s-a considerat și în acest caz că termenul

$\frac{K_{H_2S} \cdot p_{H_2S}}{K_{H_2} \cdot p_{H_2}}$ este nesemnificativ, iar ecuația care exprimă viteza de reacție se poate simplifica astfel:

$$r_3 = k \cdot \frac{K_T \cdot K_{H_2} \cdot p_T \cdot p_{H_2}}{\left(1 + K_T \cdot p_T + K_{H_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{H_2}^{\frac{1}{2}}\right)^3} \quad (5.23)$$

Constanta de viteză k , este descrisă de relația Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (5.24)$$

6.4. Rezultate si discuții

Valorile parametrilor cinetici la hidrodesulfurarea tiofenului sunt redată în Tabelul 8.

Eroarea relativă medie, este definită de ecuația (5.39) și are valoarea cuprinsă între 3,93 pentru catalizatorul 11,5%Co2%Mo0.8%Ni0,5%Re/ γ -Al₂O₃ și 6,46, în cazul catalizatorului 4%Co8%Mo/ γ -Al₂O₃ (Tabel 8).

Valorile obținute pentru eroarea relativă medie (ARE) și coeficientul de corelare dintre datele experimentale și calculate (R^2) indică faptul că modelul Langmuir-Hinshelwood, care descrie adsorbția pe doi centrii activi, descrie cel mai bine cinetica reacției de hidrodesulfurare a tiofenului pe catalizatorii testați.

Conform modelului I, energiile de activare pe diferiți catalizatori, în procesul de hidrodesulfurare a tiofenului cresc în următoare ordine: 4%Co8%Mo/ γ -Al₂O₃ < 11,5%Co2%Mo2%Ni/ γ -Al₂O₃ < 11,5%Co2%Mo0.8%Ni0,5%Re/ γ -Al₂O₃ < 11,5%Co2%Mo0.8%Ni/ γ -Al₂O₃ < 11,5%Co2%Mo0.8%Ni/ γ -Al₂O₃.HMS.

Rezultate cinetice se corelează cu datele experimentale obținute la testarea catalizatorilor, dintre acești 5 catalizatori, cea mai bună activitate în procesul de hidrodesulfurare o are catalizatorul 4%Co8%Mo/ γ -Al₂O₃. Astfel, pentru acest catalizator procesul de hidrodesulfurare decurge cu cea mai mică energie de activare, respectiv de 48,73 kJ·mol⁻¹ (Tabelul 9).

Valorile energiilor de activare obținute în cadrul tezei la hidrodesulfurarea tiofenului pe cei cinci catalizatori au același ordin de mărime cu energiile de activare publicate în literatură. Liu Chao și colab. [76] au obținut la hidrodesulfurarea tiofenului pe catalizator CoMoNi/ γ -Al₂O₃, valoarea energiei de activare de 65,8 kJ/mol, iar Yongli Huang și colab. [63] au obținut o energie de activare de 69,9 kJ/mol, pe catalizator CoMoNi/ γ -Al₂O₃, dar cu concentrații ale metalelor diferite de ale noastre. Valorile energiei de activare sunt ceva mai mari decât de cele obținute în prezentul studiu, pe catalizator 11,5%Co2%Mo0.8%Ni/ γ -Al₂O₃, care este de 59,64 kJ/mol și de 49,73 kJ/mol pentru catalizatorul 11,5%Co2%Mo2%Ni/ γ -Al₂O₃. Pe catalizatori bimetalici 2%Ni6%Mo/SiO₂, Borgna și colab. [71] au obținut o energie de activare de 83,3kJ/mol, valoare de aproape 2 ori mai mare decât energia de activare obținută în prezentul studiu pe catalizatorul 4%Co8%Mo/ γ -Al₂O₃.

Diferența dintre energiile de activare estimate prin studiul cinetic făcut în lucrare și energiile de activare din literatură se datorează activităților mai mari ale catalizatorilor utilizați care au condus, în condiții de severitate de reacție mai mică, la conversii ale tiofenului mai mari, comparativ cu conversiile raportate în literatură; de exemplu, Liu Chao și colab. [76] au determinat parametrii cinetici pentru hidrosulfurarea tiofenului pe catalizatori bazați de CoMoNi/ γ -Al₂O₃, la temperaturi cuprinse între 270-350 °C în timp ce temperatura de reacție din prezentul studiu a variat între 200-300 °C.

Tabel 9. Parametrii modelului cinetic, coeficientul de determinare, funcția obiectivă și eroarea relativă

Catalizatori		A_0 ($kmol \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}$)	E_{HDS} ($kJ \cdot mol^{-1}$)	K_{OT} (bar^{-1})	K_{OH_2} (bar^{-1})	ΔH_T ($kJ \cdot mol^{-1}$)	SEE	R^2	ARE
4%Co8%Mo/ γ -Al ₂ O ₃	1	5,67(1+/-0,477)	48,73(1+/-0,040)	0,25(1+/-0,576)	0,60(1+/-0,082)	11,20(1+/-0,211)	0,021	0,983	4,16
	2	1,54(1+/-0,448)	46,73(1+/-0,037)	0,55(1+/-0,550)	1,40(1+/-0,104)	11,27(1+/-0,198)	0,038	0,968	6,46
11,5%Co2%Mo0.8%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	1	11,30(1+/-0,665)	59,64(1+/-0,047)	0,24(1+/-0,771)	5,82(1+/-0,156)	10,00(1+/-0,324)	0,011	0,986	4,10
	2	53,66(1+/-0,436)	59,24(1+/-0,031)	0,28(1+/-0,527)	0,14(1+/-0,036)	10,00(1+/-0,220)	0,018	0,985	4,27
11,5%Co2%Mo0.8%Ni/ γ -Al ₂ O ₃ - HMS	1	8,14(1+/-0,068)	72,28(1+/-0,004)	1,03(1+/-0,249)	3162(1+/-1,60)	20,39(1+/-0,056)	0,0065	0,995	4,69
	2	47,14(1+/-0,054)	71,13(1+/-0,003)	8,67(1+/-0,150)	1,90(1+/-0,057)	10,00(1+/-0,068)	0,011	0,992	5,98
11,5%Co2%Mo0.8%Ni0,5%Re/ γ - Al ₂ O ₃	1	4,88(1+/-0,348)	57,70(1+/-0,025)	0,48(1+/-0,452)	1589(1+/-2,69)	10,00(1+/-0,188)	0,0114	0,988	3,93
	2	17,98(1+/-0,256)	55,97(1+/-0,019)	0,66(1+/-0,328)	0,67(1+/-0,590)	10,00(1+/-0,135)	0,010	0,989	3,98
11,5%Co2%Mo2%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	1	5,45(1+/-0,12)	49,73(1+/-0,009)	25,23(1+/-0,17)	0,57(1+/-0,021)	4,06(1+/-0,17)	0,018	0,991	4,41
	2	0,324(1+/-0,19)	45,67(1+/-0,017)	97,71(1+/-0,26)	31246(1+/-3,93)	10,21(1+/-104)	0,020	0,99	4,64

O evaluare a corelării datelor experimentale cu modelele cinetice propuse, este reprezentată grafic în fig. 140. Se observă că valorile estimate prin calcul și valorile experimentale sunt apropiate.

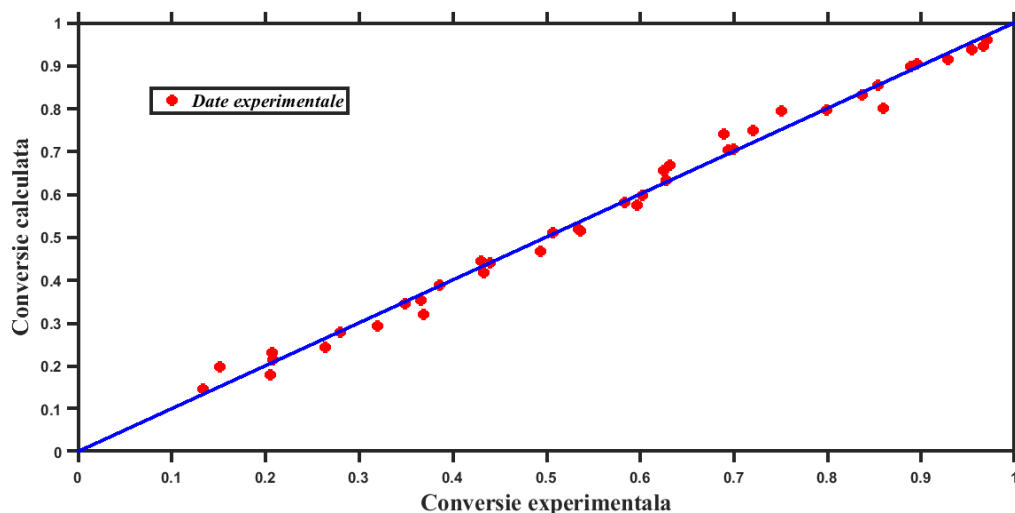


Fig. 140. Valorile calculate ale conversiei tiofenului comparativ cu valorile experimentale pe catalizator 11,5%Co2%Mo2%Ni/ γ -Al₂O₃

6. CONCLUZII

1. În cadrul programului experimental pentru studiul procesului de hidrodesulfurare a compușilor aromatici cu sulf (tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen), s-au preparat prin metoda umplerii porilor 12 catalizatori pe bază de metale tranziționale, depuse pe diferite suporturi catalitice cu γ -Al₂O₃:

- 2 catalizatori monometalici:

- 4% Co/ γ -Al₂O₃
- 8% Mo/ γ -Al₂O₃

- 3 catalizatori bimetalici:

- 4% Co8% Mo/ γ -Al₂O₃
- 4% Co8% Mo/ γ -Al₂O₃-HMS
- 4% Co8% Mo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅

- 6 catalizatori trimetalici:

- 4% Co8% Mo0,5% Re/ γ -Al₂O₃
- 4% Co8% Mo0,5% Re/ γ -Al₂O₃-HMS
- 4% Co8% Mo0,5% Re/ γ -Al₂O₃-Zn-HZSM5
- 2% Co11,5% Mo2% Ni/ γ -Al₂O₃
- 2% Co11,5% Mo0,8% Ni/ γ -Al₂O₃
- 2% Co11,5% Mo0,8% Ni/ γ -Al₂O₃-HMS

- un catalizator tetrametalic:

- 2% Co11,5% Mo0,8% Ni0,5% Re/ γ -Al₂O₃.

2. Catalizatorii de hidrodesulfurare preparați au fost caracterizați prin: *determinarea caracteristicilor structurale* (suprafața specifică-BET, diametrul mediu al porilor și volumul de pori), *determinarea distribuției tăriei acide* (identificarea concentrației de centri acizi tari, de tărie medie și slab acizi), *analiza morfologică* (prin microscopie electronică de baleiaj - SEM), *identificarea grupărilor funcționale* (spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier - FTIR), *confirmarea speciilor prezente* (difracție de raze X - XRD și spectroscopie de

fotoelectroni cu excitare în domeniul razelor X - XPS). Catalizatorii bimetalici, trimetalici și tetrametalici au fost caracterizați înainte de activare și sulfurizare.

a) Din analiza caracteristicilor texturale rezultă o structură mezoporoasă ordonată caracteristică tuturor catalizatorilor.

- catalizatorii $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$, $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{CoMoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$, $\text{CoMoNiRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, prezintă o structură mezoporoasă cu pori cilindrici deschiși la ambele capete, evidențiată de izoterma de adsorbție-desorbție de tip IV cu bucla histeresis H_1 .

-catalizatorii $\text{CoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$, $\text{CoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Zn-HZSM5}$ prezintă o structură mezoporoasă cu pori cilindrici obturați la un capăt, evidențiată de izoterma de adsorbție-desorbție de tip IV cu bucla histeresis H_4 .

b) Suprafața specifică a catalizatorilor este cuprinsă între $122 \text{ m}^2/\text{g}$ – $280 \text{ m}^2/\text{g}$. Catalizatorii monometalici $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ au aproximativ aceași suprafață specifică $198 \text{ m}^2/\text{g}$ respectiv $192 \text{ m}^2/\text{g}$. Depunerea succesivă a mai multor metale pe același suport de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a condus la o ușoară scădere a suprafeței specifice, astfel: catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, are o suprafață specifică de $184 \text{ m}^2/\text{g}$, iar catalizatorul $\text{CoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ are o suprafață specifică de $180 \text{ m}^2/\text{g}$. Introducerea silicei mezoporoase în suport a dus la o creștere semnificativă a suprafeței specifice; catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$, are cea mai mare suprafață specifică de $280 \text{ m}^2/\text{g}$, iar catalizatorul $\text{CoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Zn-HZSM 5}$ de $273 \text{ m}^2/\text{g}$. Introducerea oxidului de niobiu în suportul de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nu a influențat semnificativ suprafața specifică a catalizatorului de CoMo , aceasta fiind $176 \text{ m}^2/\text{g}$ pentru catalizatorul depus pe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ și $184 \text{ m}^2/\text{g}$ pentru catalizatorul depus pe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

c) Toți catalizatorii au diametrul mediu al porilor între 3-4 nm încadrându-se domeniul mezoporilor.

d) Caracteristicile texturale ale catalizatorilor se modifică în urma sulfurizării prin scăderea suprafeței specifice, scăderea volumului porilor și scăderea diametrului mediu al porilor. Aceste modificări se datorează înlocuirii oxigenului din trioxidul de molibden (MoO_3), cu sulf și formarea polisulfurii de molibden. Atomul de sulf fiind mai voluminos, moleculele de polisulfură de molibden cu valența 6+ la atomul de molibden vor avea un volum mai mare decât cele de oxid polimeric de molibden, determinând reducerea dimensiunilor porilor și chiar înfundarea unora dintre aceștia.

e) Distribuția tăriei acide a centrilor catalitici s-a determinat prin neutralizarea centrilor acizi ai catalizatorilor cu dietilamină (metoda termodesorbției) și s-a evaluat prin tipuri de centrii acizi, slabi, de tărie medie sau puternic acizi. Catalizatorul cu cea mai mare aciditate totală, raportată la unitatea de masă, este catalizatorul $\text{CoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$ și se datorează acidității mari a zeolitului HMS și a Re_2O_7 . Pentru majoritatea catalizatorilor tăria acidă a scăzut după sulfurizare cu excepția catalizatorului CoMo depus pe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, pentru care concentrația centrilor acizi nu se modifică semnificativ după sulfurizare.

f) Analiza prin microscopie electronică de baleiaj – SEM s-a realizat la două magnitudini (1000X și 15000X) pentru examinarea morfologică a catalizatorilor și s-au evidențiat particule de diferite forme: alungite, cilindrice și conglomerate pentru toți catalizatorii, iar cel mai omogen din punct de vedere al distribuției dimensiunilor particulelor este catalizatorul $\text{CoMoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Zn-HZSM5}$.

g) Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier - FTIR a permis identificarea grupărilor funcționale pe materialele preparate. În spectrele tuturor catalizatorilor s-au observat benzi IR la aproximativ 3420 cm^{-1} și 1630 cm^{-1} , benzi caracteristice vibrațiilor de întindere și deformare a legăturilor O-H iar benzile din regiunea $500\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ și 800 cm^{-1} sunt caracteristice vibrațiilor de întindere ale legăturilor din structura AlO_6 , respectiv AlO_4 . Vibrația de întindere a legăturii Co-O prezintă benzi spectrale între $500\text{-}590 \text{ cm}^{-1}$, în funcție de starea de oxidare a cobaltului. CoOOH prezintă bandă spectrală la 585 cm^{-1} , CoO la 505 cm^{-1} , iar Co_3O_4 la 570 cm^{-1} . În spectrele catalizatorilor depuși pe suport de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$ și $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Zn-HZSM 5}$, benzile IR s-au observat la $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$, 800 cm^{-1} și 460 cm^{-1} , benzi specifice vibrațiilor de întindere simetrică Si-O-Si, respectiv benzi de deformare a legăturii Si-O-Si.

h) Difractogramele de raze X ale catalizatorilor prezintă picuri intense XRD care sunt specifice suportului de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la $20\sim 36,7^\circ$; $45,5^\circ$ și $66,8^\circ$. Toți catalizatorii au suferit modificări structurale similare după sulfurizare, fie prin scăderea intensității picurilor fie prin dispariția picurilor specifice, ceea ce indică faptul că speciile prezente au trecut în stare amorfă, sau cristalitele sunt prea mici pentru a înregistra semnal în domeniul razelor X.

i) Din analiza XPS a catalizatorilor, s-a pus în evidență faptul că și înainte de sulfurizare și după sulfurizare, Co se află în starea de oxidare Co^{+3} și Co^{+2} (specifică Co_3O_4 și CoOOH respectiv CoO și CoAl_2O_4), iar după sulfurizare s-a identificat și prezența Co metallic. Pentru molibden înainte de sulfurizare și după sulfurizare s-a identificat Mo cu starea de oxidare +6 care corespunde MoO_3 . Prin sulfurizare se formează sulfură de molibden (IV). Reeniul prezintă atât înainte de sulfurizare cât și după sulfurizare, o linie $4f_{7/2}$ la o energie corespunzătoare Re^{+7} , care se poate atribui Re_2O_7 sau Re_2S_7 . Analiza XPS arată formarea Ni cu starea de oxidare +2 înainte de sulfurizare care corespunde NiO și după sulfurizare cu aceeași stare de oxidare corespunde NiS și Ni_3S_2 . În cazul niobiului, după sulfurizare nu se modifică energia de legătură ceea ce indică faptul că niobiul rămâne sub formă de Nb_2O_5 .

3. În scopul evaluării performanțelor catalizatorilor s-a experimentat hidrogenoliza tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului și s-au determinat conversia compușilor aromatici cu sulf, randamentele în producția de reacție care se găsesc în faza lichidă în condiții normale și conținutul de sulf netransformat, exprimat în ppm. Variabilele de proces de interes au fost temperatura în stratul catalitic, presiunea și viteza volumară, iar pentru fiecare catalizator testat și pentru fiecare materie primă, programul experimental a constat din 10 experiențe la anumite valori ale temperaturii, vitezei volumare și presiunii.

a) Toți catalizatorii testați prezintă o activitate catalitică relativ stabilă după 90 minute de la începutul reacției de hidrodesulfurare, activitate determinată la hidrodesulfurarea tiofenului la temperatura de 200°C , presiune 40 bar și viteză volumară 2h^{-1} . Pe baza acestor rezultate, la experimentele de hidrodesulfurare efectuate în continuare s-a ales ca timp de colectare probă, 2 h de la începutul alimentării materiei prime.

b) Produsul de reacție intermediar identificat la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului este 2-etiltetrahidrotiofenul, iar produsul final este hexanul. La hidrodesulfurarea benzotiofenului, se formează dihidrobenzotiofen ca produs intermediar și etilbenzen ca produs final.

c) Catalizatorul $4\%\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prezintă o activitate mai scăzută față de cea a catalizatorului $4\%\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, probabil datorită unei concentrații mai scăzute a centrilor acizi, determinanți pentru derularea procesului de hidrodesulfurare. Conversia tiofenului la 300°C , 30 bar și LHSV de 1h^{-1} este 61,5% pe catalizatorul $4\%\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și 39,6% pe $4\%\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

d) Pentru catalizatorii bimetalici, activitatea în reacția de hidrodesulfurare a tiofenului, benzotiofenului și 2-etiltiofenului, crește în ordinea: $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS} < \text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. La hidrodesulfurarea unui amestec de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen, cu un conținut de 2380 ppm sulf, la 275°C , 30 bar și LHSV de 2h^{-1} , conținutul de sulf s-a redus la 158,48 ppm, pe catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HMS}$, la 155,75 ppm pe $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și la 7,23 ppm pe catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Catalizatorul CoMo depus pe suport de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ determină eliminarea completă a sulfului din materia primă (conținut de sulf de 2380 ppm) la hidrodesulfurarea individuală a tiofenului, 2-etiltiofenului și benzotiofenului, precum și reducerea sub 10 ppm ppm în cazul hidrodesulfurării amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen în hexan.

Introducerea pentaoxidului de niobiu în suport, asigură o anumită rezistență a catalizatorului în procesul de sulfurizare, în sensul că proprietățile texturale și aciditatea catalizatorului pe bază de niobiu se modifică relativ puțin după sulfurizare comparativ cu catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; suprafața specifică a catalizatorului $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ înainte și după sulfurizare este de $184\text{ m}^2/\text{g}$ respectiv $140\text{ m}^2/\text{g}$, în timp ce pentru catalizatorul $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, suprafața specifică s-a modificat foarte puțin, de la $176\text{ m}^2/\text{g}$ la $170\text{ m}^2/\text{g}$ (tabel 3, cap.2.3.1) În mod similar, aciditatea totală a catalizatorului $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nesulfurizat este de 0,544 meq/g iar după sulfurizare

devine 0,283 meq/g; pentru catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅, aciditatea totală scade de la 0,480 meq/g, la numai 0,421 meq/g (tabel .5, cap.2.3.2).

e). Activitatea mărită a catalizatorului CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅ se datorează introducerii niobiului în suportul de γ -Al₂O₃, care asigură o anumită rezistență a catalizatorului în procesul de sulfurizare, în sensul că proprietățile texturale și aciditatea catalizatorului pe bază de niobiu se modifică relativ puțin după sulfurizare comparativ cu catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃ fără pentaoxid de niobiu.

f) Introducerea reniului în catalizatorul de hidrodesulfurare CoMoRe/ γ -Al₂O₃ are rol de a crește aciditatea acestuia, concentrația centrilor acizi după sulfurizare fiind 0,685 meq/g față de 0,283 meq/g reprezentând concentrația centrilor slab acizi ai catalizatorului CoMo/ γ -Al₂O₃. Introducerea a 0,5% reniu a condus la conversii ale tiofenului, 2-etiltiofenului și benztiofenului cu aproximativ 10% procente mai mari față de conversiile pe catalizator fără reniu, în aceleași condiții experimentale. Prin comparație, CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS are activitate mărită în procesul de hidrodesulfurare a tiofenilor, față de catalizatorul CoMo/ γ -Al₂O₃-HMS.

În ceea ce privește concentrația totală a centrilor acizi după sulfurizare, pentru catalizatorul CoMoRe, aceasta scade în ordinea: CoMoRe/ γ -Al₂O₃ (0,685 meq/g) > CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS (0,655 meq/g) > CoMoRe/ γ -Al₂O₃-Zn-HZSM 5 (0, 580 meq/g), astfel activitatea catalizatorilor scade în aceeași ordine. Cel mai activ catalizator CoMoRe în reacția de hidrodesulfurare a tiofenilor, este cel depus pe γ -alumină. Introducerea silicei mesoporoase în suport a dus la scăderea conversiilor tiofenului, 2-etiltiofenului și benztiofenului, comparativ cu cel depus pe suport de γ -Al₂O₃; însă conversii mai mici s-au înregistrat doar la temperaturi de 200 °C -250 °C, în timp ce la 275 °C introducerea HMS în suport nu mai influențează semnificativ procesul. Prin hidrodesulfurarea amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benztiofen în hexan pe catalizatorul de CoMoRe/ γ -Al₂O₃-Zn-HZSM5, conținutul total de sulf s-a redus cu 93,11% (la 275 °C, 30 bar și viteză volumară 2h⁻¹). În aceleași condiții, pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃, conținutul total de sulf s-a redus cu 99,6%, iar pe catalizatorul CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS s-a redus cu 99,2%

g) Dintre cei 4 catalizatori care conțin nichel, 2%Co11,5%Mo2%Ni/ γ -Al₂O₃, 2%Co11,5%Mo0,8%Ni0,5%Re/ γ -Al₂O₃, 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃-HMS și 2%Co11,5%Mo2%Ni/ γ -Al₂O₃, catalizatorul cu cea mai mică activitate este catalizatorul CoMoNi/ γ -Al₂O₃-HMS, pentru care conversia tiofenului la 275 °C, o presiune de 40 bar și viteză volumară 2 h⁻¹, ajunge la maxim 65%. Conversia tiofenului, la hidrodesulfurarea pe ceilalți trei catalizatori este mai mare de 99%, în aceleași condiții de temperatură și presiune. Catalizatorul 2%Co11,5%Mo0,8%Ni0,5%Re/ γ -Al₂O₃ a dat cele mai bune rezultate la hidrodesulfurarea tiofenului deoarece are cea mai mare concentrație a centrilor acizi slabi.

h) Temperatura este factorul care are cea mai mare influență asupra procesului de hidrodesulfurare a tiofenului, 2-etiltiofenului și benztiofenului; conversiile compușilor cu sulf cresc continuu pe tot intervalul de temperatură investigat.

i) Mărirea presiunii în reactor are ca efect creșterea conversiei compușilor aromatici cu sulf, dar efectul este mai pronunțat la hidrodesulfurarea benztiofenului și etiltiofenului comparativ cu tiofenul; efectul de creștere a conversiei este mai pronunțat în cazul benztiofenului și etiltiofenului deoarece acești compuși sunt mai voluminoși iar creșterea presiunii favorizează mai mult adsorbția lor pe suprafața catalizatorului. În ceea ce privește randamentele în producția de reacție finali (hexan și etilbenzen), s-a observat că pe catalizatorii investigați depuși pe γ -Al₂O₃ și pe γ -Al₂O₃-Nb₂O₅ (CoMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅, CoMoRe/ γ -Al₂O₃) aceste randamente sunt influențate mai puțin de creșterea presiunii comparativ cu catalizatorii depuși pe suport γ -Al₂O₃ cu silice mezoporoasă, (CoMo/ γ -Al₂O₃-HMS, CoMoRe/ γ -Al₂O₃-HMS, CoMoRe/ γ -Al₂O₃-Zn-HZSM 5).

j) Influența relativ mică a vitezei volumare îndeosebi asupra procesului de hidrodesulfurare a 2-etiltiofenului și benztiofenului în prezența catalizatorului CoMo/ γ -Al₂O₃-Nb₂O₅ permite ca în corelație cu temperatura de reacție să se lucreze la viteze volumare mai mari asigurând prelucrarea unui debit mai mare de materie primă, îndeosebi pentru materiile prime mai grele, cu interval de distilare mai mare de 84 °C, care nu conțin tiofen.

k) Randamentul în produsul intermediar, dihidrobenzotiofen, crește mai accentuat cu creșterea vitezei volumare la hidrodesulfurarea amestecului de tiofen, 2-etiltiofen și benzotiofen, comparativ cu hidrodesulfurarea benzotiofenului singur. Acest fapt, poate fi explicat prin competiția față de centri activi ai catalizatorului dintre dihidrobenzotiofen și tiofen (inclusiv 2-etiltiofen) deoarece tiofenul și 2-etiltiofenul au bazicitate mai mare decât dihidrobenzotiofenul.

4. Hidrodesulfurarea amestecului de compuși aromatici cu sulf este însoțită de un efect de inhibare a reacției de hidrodesulfurare comparativ cu hidrodesulfurarea compușilor cu sulf singuri cu precizarea că tiofenul este mai mult influențat la hidrodesulfurarea în amestec, apoi 2-etiltiofenul și mai puțin benzotiofenul.

- a. Acest efect poate fi explicat prin competiția dintre cei trei compuși aromatici cu sulf față de centri activi ai catalizatorului; benzotiofenul se adsorbe mai rapid la suprafața catalizatorului și în acest fel este întârziată adsorbția tiofenului cu efect de micșorare a conversiei.
- b. În condițiile hidrodesulfurării industriale a fracțiunilor petroliere, aceste fracțiuni conțin mai mulți compuși cu sulf, astfel că trebuie ținut seama că există o abatere importantă de la aditivitate la hidrodesulfurarea amestecurilor de compuși aromatici cu sulf comparativ cu hidrodesulfurarea individuală a acestor compuși.

5. Pe baza cunoștințelor actuale în domeniu și a rezultatelor experimentale obținute în teză, a fost propus mecanismul de reacție la hidrodesulfurarea compușilor aromatici cu sulf. Centrii acizi ai catalizatorului interacționează cu nucleul tiofenic și rezultă un cation intermediar cu sarcina pozitivă delocalizată pe nucleul aromatic. La temperatura de reacție, acest intermediar se transformă în prezența hidrogenului adsorbit, în hidrogen sulfurat și hidrocarbura corespunzătoare.

6. Studiul cinetic al procesului de hidrodesulfurare a tiofenului a fost realizat pentru următorii catalizatori:

- 4%Co8%Mo/ γ -Al₂O₃
- 2%Co11,5%Mo2%Ni/ γ -Al₂O₃
- 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃
- 2%Co11,5%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃-HMS
- 2%Co11,5%Mo0,8%Ni0,5%Re/ γ -Al₂O₃

a) Valorile obținute pentru eroarea relativă medie (ARE) și coeficientul de corelare dintre datele experimentale și cele calculate (R^2) indică faptul că modelul Langmuir-Hinshelwood, care descrie adsorbția pe doi centri activi, descrie cel mai bine cinetica reacției de hidrodesulfurare a tiofenului pe catalizatorii testați.

b) Energiile de activare pe diferiți catalizatori, în procesul de hidrodesulfurare a tiofenului cresc în următoarea ordine: 4%Co8%Mo/ γ -Al₂O₃ (48,73 kJ/mol) < 11,5%Co2%Mo2%Ni/ γ -Al₂O₃ (49,73 kJ/mol) < 11,5%Co2%Mo0,8%Ni0,5%Re/ γ -Al₂O₃ (57,70 kJ/mol) < 11,5%Co2%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃ (59,64 kJ/mol) < 11,5%Co2%Mo0,8%Ni/ γ -Al₂O₃-HMS (72,28 kJ/mol).

c) Rezultate cinetice se corelează cu datele experimentale obținute la testarea catalizatorilor, dintre acești 5 catalizatori, cea mai bună activitate în procesul de hidrodesulfurare o are catalizatorul 4%Co8%Mo/ γ -Al₂O₃. Astfel, pentru acest catalizator procesul de hidrodesulfurare decurge cu cea mai mică energie de activare, respectiv de 48,73 kJ·mol⁻¹.

Lucrări publicate cu rezultate din teză

A. Articole în reviste cotate Thomson Reuters (ISI)

1. **Rami Doukeh**, Mihaela Bomboș, Ancuța Trifoi, Oana Mihai, Daniela Popovici, Ion Bolocan, Dorin Bombos, *Kinetics of thiophene hydrodesulphurization over supported Mo-Co-Ni catalyst*, *Comptes Rendus Chimie*, 2018, **21**(3), p. 277-287.
2. **Rami Doukeh**, Mihaela Bomboș, Ancuța Trifoi, Minodora Pasare, Ionuț Banu, Ion Bolocan, *Dimethylsulphide hydrodesulphurization on NiCoMo/Al₂O₃ catalyst*, *Revista de Chimie*, 2017, **68**(7), p 1496-1500.
3. **Rami Doukeh**, Ancuța Trifoi, Mihaela Bomboș, Ionuț Banu, Minodora Pasare, Ion Bolocan, *Hydrodesulphurization of thiophene over Co, Mo and CoMo/ γ -Al₂O₃ Catalysts*, *Revista de Chimie*, 2018, **69**(2), p 396-399.
4. **Rami Doukeh**, Mihaela Bomboș, Marioara Moldovan, Ion Bolocan, *Hydrodesulphurization of thiophenes over CoMoRe/ ZSM5- γ -Al₂O₃ Catalyst*, *Revista de Chimie*, 2018, **69**(6), p 1386-1390.
5. **Rami Doukeh**, Mihaela Bombos, Daniela Popovici, Minodora Pasare, Ion Bolocan, *Effect of Support on the Performance of CoMoRe Catalyst in Thiophene and Benzothiophene Hydrodesulfurization*, *Revista de Chimie*, 2019, **70**(1), p 27-32.

B. Lucrări prezentate la conferințe internaționale

1. **Rami Doukeh**, Gabriel Vasilievici, Mihaela Bomboș, Dorin Bomboș, Ion Bolocan, *Catalyst acidity influence on hydrodesulfurization process of petroleum fractions*, *The Sixthbalkan Mining Congressbalkanmine*, Petroșani, September 20-23, 2015.
2. **Doukeh Rami**, Bolocan Ion, Velea Sanda, Bomboș Mihaela, Vasilievici Gabriel, Bomboș Dorin, Georgescu Vasile. *Fuel Hydrodesulfurization In Heterogeneous Catalysis, International Symposium Priorities Of Chemistry For A Sustainable Development PRIOCHEM, Editia A XI – A*, Bucharest, Romania, October 29-30, 2015 (**Lucrare premiată cu premiul special**).
3. Rami Doukeh, Gabriel Vasilievici, Mihaela Bomboș, Dorin Bomboș, Ion Bolocan, *Rhenium Influence On The Performance Of Hydrodesulfurization Catalyst*, *Chimia 2016 International Conference “New Trends In Applied Chemistry”*, Constanta, Romania, May 26– 28, 2016.
4. **Rami Doukeh**, Ionut Banu, Mihaela, Ion Bolocan, Dorin Bomboș, *A Kinetic Study of Benzothiophene Hydrodesulfurization over a Ni-Co-Mo/ γ -Al₂O₃ Catalyst*, *2nd International Colloquium Energy And Environmental Protection*, Ploiești Romania, November 9-11, 2016.
5. **Rami Doukeh**, Mihaela Bomboș, Gabriel Vasilievici, Ion Bolocan, *Study Of Thiophenes Hydrodesulfurization On Co-Mo-Re Catalysts*, *3rd International Colloquium Energy and Environmental Protection*, Ploiești Romania, November 14-16, 2018.
6. **Rami Doukeh**, Mihaela Bomboș, Ion Bolocana, *Kinetic Models for Hydrodesulfurization of Thiophene on Co-Mo/ γ -Al₂O₃ Catalyst*, *3rd International Colloquium Energy and Environmental Protection*, Ploiești Romania, November 14-16, 2018.

C. Participarea la proiecte

Proiect nr. 155536: *Cunoaștere, inovare și dezvoltare prin burse doctorale*, Proiect cofinanțat din fondul social european prin programul operațional sectorial pentru dezvoltarea resurselor umane 2007 – 2013, Universitatea Politehnică din București, 2015 (6 luni).

Direcții viitoare de cercetare

- Hidrodesulfurarea altor compuși aromatici policiclici cu sulf cu și fără grupări alchil la nucleu.
- Studiul comportării la hidrodesulfurare a unor amestecuri binare de compuși aromatici cu sulf.
- Studiul cinetic la hidrodesulfurarea 2-etiltiofenului, benzotiofenului și a amestecului de tiofen 2-etiltiofen și benzotiofen.

Bibliografie

1. Directiva Uniunii Europene (UE) 802/ 2016 privind reducerea conținutului de sulf din anumiți combustibili lichizi; Hotărârea nr. 346/2016 privind limitarea conținutului de sulf din combustibilii lichizi.
2. Legea nr. 293/2018 privind reducerea emisiilor naționale de anumiți poluanți atmosferici.
3. Rașeev, S., *Conversia hidrocarburilor*, vol. 3, Editura Zecasin, București, 1997.
4. Speight, J.G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2014.
5. Kiss, E.F., Micic, D.R., Tomic, D.M., Nikoli-Djoric, B.N., Simikic, D.M., *The Journal of Supercritical Fluids*, **86**, p. 23-32, 2014.
6. Suciu, C.G., Tunescu, C.T., *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, vol. 1, Editura tehnica, Bucuresti, 1981.
7. Stanislaus Antony, S., Marafi Abdulazeem, M., Mohan S.R., *Catalysis Today*, **153**(1), p. 1-68, 2010.
8. Sánchez-Delgado, A.R., *Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.
9. Zhao, H., *Catalytic Hydrogenation and Hydrodesulfurization of Model Compounds*, PhD Thesis, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State, 2009.
10. Stan-Jones, S.J.D., Pujado, R.P., *Handbook of Petroleum Processing*, Springer, Netherlands, 2006.
11. Corma, A., Martinez, A., Martinez Soria, V., Monton, J. B., *Journal of Catalysis*, **153**(1), p. 25-31, 1995.
12. Song, C., Reddy, M.K., *Applied Catalysis A: General*, **176**(1), p. 1-10, 1999.
13. Nava, R., Infantes-Molina, A., Castaño, P., Guil-López, R., Pawelec, B., *Fuel*, **90**(8), p. 2726-2737, 2011.
14. Zepeda, T.A., Fierro, J.L.G., Pawelec, B., Nava, R., Klimova, T., Fuentes, G.A., Halachev, T., *Chemistry of Materials*, **17**(16), p. 4062-4073, 2005.
15. Vradman, L., Landau, V.M., Herskowitz, M., Ezersky, V., Talianker, M., Nikitenko, S., Kolytyn, Y., Gedanken, A., *Journal of Catalysis*, **213**(2), p. 163-175, 2003.
16. Ancheyta, J., *Modelling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2011.
17. Samain, L., Jaworski, A., Edén, M., Ladd, M.D., Seo, D.K., Garcia-Garcia, F.J., Häussermann, U., *Journal of Solid State Chemistry*, **217**, p. 1-8, 2014.
18. Zhou, R., Snyder, R.I., *Acta Crystallographica Section B*, **47**(5), p. 617-630, 1991.
19. Paglia, G., Buckley, C.E., Rohl, A.L., Hart, R.D., Winter, K., Studer, A.J., Hunter, B.A., Hanna, J.V., *Chemistry of Materials*, **16**(2), p. 220-236, 2004.

20. Paglia, G., Buckley, C. E., Rohl, A. L., Hunter, B. A., Hart, R. D., Hanna, J. V., Byrne, L. T., *Physical Review B*, **68**(14), p. 144110, 2003.
21. Trueba, M., Trasatti, S.P., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2005**(17), p. 3393-3403, 2005.
22. Zhang, M., Fan, J., Chi, K., Duan, A., Zhao, Z., Meng, X., Zhang, H., *Fuel Processing Technology*, **156**, p. 446-453, 2017.
23. Castillo-Araiza, C.O., Chávez, G., Dutta, A., Reyes, J.A., Nuñez, S., García-Martínez, J.C., *Fuel Processing Technology*, **132**, p. 164-172, 2015.
24. Čejka, J., Bekkum van, H., *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects*, vol. **157**, Elsevier Science 2005.
25. Szostack, R., *Handbook of Molecular Sieves*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1952.
26. Yinyong Sun, Roel Prins, *Angewandte Chemie International Edition*, **47**(44), p. 8478-8481, 2008.
27. Guo, H., Sun, Y., Prins, R., *Catalysis Today*, **130**(1), p. 249-253, 2008.
28. Hattori, H., Ono Y., *Solid Acid Catalysis From Fundamentals to Applications*, CRC Press Taylor and Francis Group, 2015.
29. Nava, R., Pawelec, B., Morales, J., Ortega, R.A., Fierro, J.L.G., *Microporous and Mesoporous Materials*, **118**(1), p. 189-201, 2009.
30. Sun, Y., Walspurger, S., Tessonnier J.P., Louis, B., Sommer, J., *Applied Catalysis A: General*, **300**(1), p. 1-7, 2006.
31. Valencia, D., Klimova, T., *Catalysis Communications*, **21**, p. 77-81, 2012.
32. Kanda, Y., Aizawa, T., Kobayashi, T., Uemichi, Y., Namba, S., Sugioka, M., *Applied Catalysis B: Environmental*, **77**(1), p. 117-124, 2007.
33. Vartuli, J.C., Roth, W.J., Degnan, T.F., *Mesoporous Materials (M41S): From Discovery to Application*. In: *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Taylor and Francis, New York, 2008.
34. Souza, M.J.B., Marinkovic, B.A., Jardim, P.M., Araujo, A.S., Pedrosa, A.M.G., Souza, R.R., *Applied Catalysis A: General*, **316**(2), p. 212-218, 2007.
35. Kanda, Y., Kobayashi, T., Uemichi, Y., Namba, S., Sugioka, M., *Applied Catalysis A: General*, **308**, p. 111-118, 2006.
36. Anastas, P.T., Crabtree, R.H., *Green Catalysis: Heterogeneous Catalysts*, Vol **2**, Wiley VCH, New Jersey, USA, 2009.
37. Wang, M., Zhang, Q., Zhang, T., Wang, Y., Wang, J., Long, K., Song, Z., Liu, X., Ning, P., *Chemical Engineering Journal*, **313**, p. 1370-1381, 2017.
38. Dimitrov, L., Palcheva, R., Spojakina, A., Jiratova, K., *Journal of Porous Materials*, **18**(4), p. 425-434, 2011.
39. Gildert Gary R., Groten Willibrord A., Putman Hugh M., *Procedeu pentru hidrodesulfurarea petrolului*, RO 123255 B1, 29.04. 2011, Titular: Catalytic Distillation Technologies Pasadena, Texas, US.
40. Topsoe, H., Clausen, B.S., Massoth, F.E., *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*, Springer-Verlag New York, 1996.
41. Raybaud, P., Kresse, G., Hafner, J., Toulhoat, H., *Journal of Physics: Condensed Matter*, **9**(50), p. 11085-11106, 1997.
42. Vissers, J.P.R., Groot, C.K., Van Oers E.M., De Beer V.H.J., Prins, R., *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, **93**(8-9), p. 813-822, 1984.
43. Ledoux, M.J., Michaux, O., Agostini, G., *Journal of Catalysis*, **102**(2), p. 275-288, 1986.
44. Pecoraro, T.A., Chianelli, R. R., *Journal of Catalysis*, **67**(2), p. 430-445, 1981.
45. Weber, T., Prins, R., Van Santen, R.A., *Transition Metal Sulphides. Chemistry and Catalysis*, Nato ASI, vol. **60**, Springer Science+Business Media, Dordrecht, 1998.
46. Chen, Y.Y., Dong, M., Qin, Z., Wen, X.D, Fan, W., Jianguo Wang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **338**(1), p. 44-50, 2011.

47. Joshi, Y.V., Ghosh, P., Venkataraman P.S., Delgass, W. N., Thomson, K.T., *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**(22), p. 9698-9709, 2009.
48. Li, H., Huang, M., Cao, G., *Stability, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **91**, p. 8-14, 2017.
49. Kogan, V.M., Thi Dung, N., Yakerson, V., *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, **104**, p. 303-309, 1995.
50. Ullmann'S, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, seventh edition, Wiley-VCH, New Jersey, USA, 2011.
51. Gang, S., Wei, H., Pei, Y., Yu, F., Xiaojun B., *Chinese Journal of Catalysis*, **34**(4), p. 659-666, 2013.
52. Ge, H., Li, X., Qin, Z., Lu, Z., Wang J., *Catalysis Communications*, **9**(15), p. 2578-2582, 2008.
53. Hui, G., Xue-kuan, L., Jian-guo, W., Zhan-jun, L., Zhang-feng, Q., Li-gong, Z., *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **37**(2), p. 199-204, 2009.
54. Lagos, G., Garcia, R., Agudo, A.L., Yates, M., Fierro, J.L.G., Gil-Llambias, F.J., Escalona, N., *Applied Catalysis A: General*, **358**(1), p. 26-31, 2009.
55. Laurenti, D., Ninh Thi, K.T., Escalona, N., Massin, L., Vrinat, M., Gil Llambias, F.J., *Catalysis Today*, **130**(1), p. 50-55, 2008.
56. Sepulveda, C., Escalona, N., Garcia, R., Laurenti, D., Vrinat, M., *Catalysis Today*, **195**(1), p. 101-105, 2012.
57. Escalona, N., Gil Llambias, F.J., Vrinat, M., Nguyen, T.S., Laurenti, D., Agudo, A.L., *Catalysis Communications*, **8**(3), p. 285-288, 2007.
58. Chen, W., Long, X., Li, M., Nie, H., Li, D., *Catalysis Today*, **292**, p. 97-109, 2017.
59. Liu, B., Chai, Y., Li, Y., Wang, A., Liu, Y., Liu, C., *Applied Catalysis A: General*, **471**, p. 70-79, 2014.
60. Van Haandel, L., Bremmer, G.M., Hensen, E.J.M., Weber, T., *Journal of Catalysis*, **342**, p. 27-39, 2016.
61. Liu, B., Chai, Y., Li Y., Wang, A., Liu, Y., Liu, C., *Fuel*, **123**, p. 43-51, 2014.
62. Huirache-Acuna, R., Pawelec, B., Loricera, C.V., Rivera-Munoz, E.M., Nava, R., Torres, B., Fierro, J.L.G., *Applied Catalysis B: Environmental*, **125**, p. 473-485, 2012.
63. Zhou, Z.H.Y, Qi, Y., Li, X., Cheng, Z., Yuan, W., *Chemical Engineering Journal*, **172**(1), p. 444-451, 2011.
64. Ninh, T.K.T., Laurenti, D., Leclerc, E., Vrinat, M., *Applied Catalysis A: General*, **487**, p. 210-218, 2014.
65. Zepeda, T.A., Infantes-Molina, A., Díaz de León, J.N., Fuentes, S., Alonso-Nunez, G., Torres-Otanez, G., Pawelec, B., *Applied Catalysis A: General*, **484**, p. 108-121, 2014.
66. Moses, P.M., Hinnemann, B., Topsoe, H., Norskov, J.K., *Journal of Catalysis*, **268**(2), p. 201-208, 2009.
67. Yao, X.Q., Li, Y.W., Jiao, H., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **726**(1), p. 67-80, 2005.
68. Ancheyta, J., Speight, J.G., *Hidroprocessing of Heavy Oils and Residua*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Milton Park-Abingdon, 2007.
69. Kumar, K.V., Porkodi, K., Rocha, F., *Catalysis Communications*, **9**(1), p. 82-84, 2008.
70. Froment, Gilbert F., Bischoff, Kenneth B., *Chemical Reactor. Analysis and Design*, John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 1979.
71. Borgna, A., Hensen, E.J.M., Van Veen, J.A.R., Niemantsverdriet, J.W., *Journal of Catalysis*, **221**(2), p. 541-548, 2004.
72. Van Parijs, I. A., Froment, G.F., *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, **25**(3), p. 431-436, 1986.
73. Yu, H., Li, S., Jin, H., *Oil Shale*, **27**(2), p. 126-134, 2010.
74. Jarullah, A.T., Mujtaba, I.M., Wood, A.S., *Chemical Engineering Science*, **66**(5), p. 859-871, 2011.
75. Alibouri, M., Ghoreishi, S.M., Aghabozorg, H.R., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**(9), p. 4283-4292, 2009.
76. Chao, L., Zhiming, Z., Yongli, H., Zhenmin, C., Weikang, Y., *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **22**(4), p. 383-391, 2014.

77. Lappas, A. A., Budisteanu, R., Drakaki, K., Vasalos, I. A., *Global Nest: The International Journal*, **1**(1): p. 15-22, 1999.
78. Speight, J.G., Ozum, B., *Petroleum Refining Processes*, Marcel Dekker Inc., New York, 2002.
79. Munnik, P., De Jongh, P.E., De Jong, K.P., *Chemical Reviews*, **115**(14), p. 6687-6718, 2015.
80. Chen, A., Xu, H., Yue, Y., Hua, W., Shen, W., Gao, Z., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **203**(1), p. 299-306, 2003.
81. Gregg, S.J., Sing, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd edition, Academic Press, London, 1982.
82. Santen, R. A., Moulijn, J. A., Van Leeuwen-Piet, W. N., Averill, B. A., *Catalysis: An Integrated Approach*. 2 edition, Elsevier, Amsterdam, 1999.
83. Schiith, F., Sing K.S.W, Weitkamp, Jens., *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH, New Jersey, USA, 2002.
84. Dulescu, C., Juganaru, T., Bombos, D., Mihai, O., Popovici, D., *Comptes Rendus Chimie*, **21**(3), p. 288-302, 2018.
85. Popescu (Stanica), A.I., Bombos, M., Popovici, D.R., Bombos, D., Bolocan, I., *Revista de Chimie.(Buchares)*, **68**(2), p. 210-214, 2017.
86. Fu, T., Chang, J., Shao, J., Li, Z., *Journal of Energy Chemistry*, **26**(1), p. 139-146, 2017.
87. Li, P., Liu, X., Zhang, C., Chen, Y., Huang, B., Liu, T., Jiang, Z., Li, C., *Applied Catalysis A: General*, **524**, p. 66-76, 2016.
88. AL-Hammadi, S, A., Al-Amer, A., Saleh, T.A., *Chemical Engineering Journal*, **345**, p. 242-251, 2018.
89. Tabatabaee, M., Saberi, N., *International Journal of Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials*, **1**(4), p. 253-256, 2012.
90. Palcheva, R., Kaluza, L., Dimitrov, L., Tyuliev, G., Avdeev, G., Jiratova, K., Spojakina, A., *Applied Catalysis A: General*, **520**, p. 24-34, 2016.
91. Ghampson, I.T., Pecchi, G., Fierro, J. L.G., Videla, A., Escalona, N., *Applied Catalysis B: Environmental*, **208**, p. 60-74, 2017.
92. Ganiyu, S.A., Alhooshani, K., Ali, S.A., *Applied Catalysis B: Environmental*, **203**, p. 428-441, 2017.
93. Bordoloi, A., Halligudi, S.B., *Journal of Catalysis*, **257**(2), p. 283-290, 2008.
94. Su, X., Wang, G., Bai, X., Wu, W., Xiao, L., Fang, Y., Zhang, Y., *Chemical Engineering Journal*, **293**, p. 365-375, 2016.
95. Handore, K., Bhavsar, S., Horne, A., Chhattise, P., Mohite, K., Ambekar, J., Pande, N., Chabukswar, V., *Journal of Macromolecular Science, Part A*, **51**(12), p. 941-947, 2014.
96. Kalam, A., Al-Sehemi, A.G., Al-Shihri, A.S., Du, G., Ahmad, T., *Materials Characterization*, **68**, p. 77-81, 2012.
97. Rahdar, A., Aliahmad, M., Azizi, Y., *Journal of Nanostructures*, **5**(2), p. 145-151, 2015.
98. Park, Y., Kim, H., Park, J., *International Journal of Environmental Science and Development*, **3**(2), p. 81-85, 2012.
99. Ayodele, B.V., Shahirah, M.N.N., Khan, M.R., Cheng, C.K., *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, **21**(1), p. 248-260, 2017.
100. Pengfei, Y., Lili, S., Xiangyu, H., Chuanhui, X., Haiying, W., Feng, W., *Rare Metal Materials and Engineering*, **45**(7), p. 1700-1704, 2016.
101. Puello-Polo, E., Marquez, E., Brito, J. L., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **88**(1), p. 90-99, 2018.
102. Liu, Z.Z., Shang, X., Dong, B., Chai, Y.M., *Journal of Catalysis*, **361**, p. 204-213, 2018.
103. Zhang, C., Li, P., Liu, X., Liu, T., Jiang, Z., Li, C., *Applied Catalysis A: General*, **556**, p. 20-28, 2018.
104. Alibouri, M., Ghoreishi, S.M., Aghabozorg, H.R., *The Journal of Supercritical Fluids*, **49**(2), p. 239-248, 2009.
105. Ghazaleh, H., Ehsan, B., Emami, M.R.S., *Journal of Molecular Liquids*, **238**, p. 499-507, 2017.

106. Chan, X., Pu, T., Chenb, X., James, A., Lee, J., Parise, J.B., Kim, D.H., Kim, T., *Catalysis Communications*, **97**, p. 65-69, 2017.
107. Ventura, W.M., Batalha, D.C, Fajardoa, H.V., Taylora, J.G., Marins N.H., Noremberg, B.S., Tański, T., Carreño, N.L.V., *Catalysis Communications*, **99**, p. 135-140, 2017.
108. Lopes O.F., Paris, E.C., Ribeiro, C., *Applied Catalysis B: Environmental*, **144**, p. 800-808, 2014.
109. Carvalho, K.T.G., Nogueira, A.E, Lopes O.F., Byzynski, G., Ribeiro, C., *Ceramics International*, **43**(4), p. 3521-3530, 2017.
110. Yang, F., Liu, D., Wang, H., Liu, X., Han, J., Ge, Q., Zhu, X., *Journal of Catalysis*, **349**, p. 84-97, 2017.
111. Aboul-Fotouh, S.M.K., Ali, L.I., Naghmash, M.A., Aboul-Gheit, N.A.K., *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **45**(5), p. 581-588, 2017.
112. Afreen, G., Patra, T., Upadhyayula, S., *Molecular Catalysis*, **441**, p. 122-133, 2017.
113. Yang, J., Liu, H., Martens, W.N., Frost, R.L., *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**(1), p. 111-119, 2010.
114. Turner, N.H., Singlet, A.M., *Surface and Interface Analysis*, **15**(3): p. 215-222, 1990.
115. Khassin, A.A., Yurieva, T.M., Kaichev, V.V., Bukhtiyarov, V.I., Budneva, A.A., Paukshtis, E.A., Parmon, V.N., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **175**(1), p. 189-204, 2001.
116. Barreca, D., Massignan, C., Daolio, S., Fabrizio, M., Piccirillo, C., Armelao, L., Tondello, E., *Chemistry of Materials*, **13**(2), p. 588-593, 2001.
117. Zafeiratos, S., Dintzer, T., Teschner, D., Blume, R., Hävecker, M., Knop-Gericke, A., Schlögl, R., *Journal of Catalysis*, **269**(2), p. 309-317, 2010.
118. Zepeda, T.A., Pawelec, B., Obeso-Estrella, R., Díaz de León, J.N., Fuentes, S., Alonso-Núñez, G., Fierro, J.L.G., *Applied Catalysis B: Environmental*, **180**, p. 569-579, 2016.
119. Ganta, D., Sinha, S., Haasch, R.T., *Surface Science Spectra*, **21**(1), p. 19-27, 2014.
120. Iranmahboob, J., Gardner, S.D., Toghiani, H., Hill, D.O., *Journal of Colloid and Interface Science*, **270**(1), p. 123-126, 2004.
121. Sabat, K.C., Paramguru, R.K., Pradhan, S., Mishra, B.K., *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **35**(2), p. 387-399, 2015.
122. Salavati-Niasari, M., Khansari, A., Davar, F., *Inorganica Chimica Acta*, **362**(14), p. 4937-4942, 2009.
123. Li Yang, Qiu Wenlan, Qin Fan, Fang, H., Hadjiev, V.G., *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**(8), p. 4511-4516, 2016.
124. Matsumoto, R., Nishizawa, Y., Kataoka, N., Tanaka, H., Yoshikawa, H., Tanuma, S., Yoshihara, K., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **207**, p. 55-59, 2016.
125. Okal, J., Tylus, W., Kepinski, L., *Journal of Catalysis*, **225**(2), p. 498-509, 2004.
126. Rasouli, M., Yaghoobi, N., *Letters, C.*, **148**(8), p. 2325-2336, 2018.
127. Jiang, N., Tang, Q., Sheng, M., You, B., Jiang, D., Sun, Y., **6**(4), p. 1077-1084, 2016.
128. Mansour, A.N., *Surface Science Spectra*, **3**(3), p. 231-238, 1994.
129. Ma, X., Sakanishi, K., Mochida, I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35** (8), p 2487–2494, 1996.
130. Bin, L., Lei, L., Yong-ming, C., Jin-chong, Z., Chen-guang, L., *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **46**(4), p. 441-450, 2018.
131. Contreras, R., Rogelio, C.G., Jorge, R., Lena, R.A., Aída, G.A., Iván, P.L., Perla, C.V., Cecilia, S.L., *Catalysis Today*, **130**(2), p. 320-326, 2008.
132. Ko, E.I., Weissman, J.G., *Catalysis Today*, **8**(1), p. 27-36, 1990.
133. Prasetyoko, D., Ramli, Z., Endud, S., Nur, H., *Advances in Materials Science and Engineering*, **2008**, p. 1-12, 2008.
134. Jiao, H., Zhao, X., Lv, C., Wang, Y., Yang, D., Li, Z., Yao, X., *Scientific Reports*, **6**, p. 34068, 2016.
135. Weissman, J.G., *Catalysis Today*, **28**(1), p. 159-166, 1996.
136. Rocha, A.S, Faro Jr A.C., Oliviero L., Van Gestel, J., Maugé, F., *Journal of Catalysis*, **252**(2), p. 321-334, 2007.

137. Rocha, A.S., Faro Jr, A.C., Oliviero, L., Le lias M.A., Travert, A., Van Gestel, J., Mauge, F., *Catalysis Letters*, **111**(1), p. 27-34, 2006.
138. Arnoldy, P., *Applied Catalysis*, **48**(2), p. 241-252, 1989.
139. Aliaga J.A., Alonso-Núñez, G., Zepeda, T., Araya, J.F., Rubio P.F., Bedolla-Valdez Z., Paraguay-Delgado, F., Farías, M., Fuentes, S., González, G., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **447**, p. 29-34, 2016.
140. Tysoe, W.T., Zaera, F., Somorjai, G.A., *Surface Science*, **200**(1), p. 1-14, 1988.
141. Pascal, P., *Nouveau traité de chimie minérale*, Vol. **16**, Masson, Paris, 1960.
142. Popescu (Stanica), A.I., Bomboș M., Doukeh, R., Bomboș, D., Bolocan, I., *Revista de Chimie -Bucharest*, **67**(9), p. 1838 – 1842, 2016.
143. Kwart, H., Schuit, G.C.A., Gates, B.C., *Journal of Catalysis*, **61**(1), p. 128-134, 1980.
144. Lipsch, J.M.J.G, Schuit, G.C.A., *Journal of Catalysis*, **15**(2), p. 179-189, 1969.
145. Li, S., Liu, Y., Feng, X., Chen, X., Yang, C., *Molecular Catalysis*, **463**, p. 45-53, 2019.
146. Mochida, I., Choi, K.H., *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **47**(3), p. 145-163, 2004.
147. Szajda, M., Lam, J.N., *Thiophenes and their Benzo Derivatives: Structure*, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Katritzky, A.R., Rees, C.W., Scriven, E.F.V, Editors Pergamon: Oxford. p. 437-490, 1996.
148. Bak, B., Christensen, D., Hansen-Nygaard, L., Rastrup-Andersen, J., *Journal of Molecular Spectroscopy*, **7**(1), p. 58-63, 1961.
149. Cuiban, F., Bolocan, I., Barbu, E., *Chimie organică modernă*, vol. **1**, Editura Universității din Ploiești, , 2004.
150. Russell, R.K., Press, J.B., *Thiophenes and Their Benzo Derivatives: Applications*, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Katritzky, Alan R., Rees, C.W., Scriven, E.F.V., Editors Pergamon: Oxford. p. 679-729, 1996.
151. Nenitescu, C.D., *Chimie generala*. Ed. Didactica si Pedagogica, București, 1985.