

MINISTERUL EDUCAȚIEI NATIONALE  
UNIVERSITATEA PETROL - GAZE DIN PLOIEȘTI  
FACULTATEA DE TEHNOLOGIA PETROLULUI ȘI PETROCHIMIE

# **REZUMAT TEZA DE DOCTORAT**

## **CERCETARI REFERITOARE LA REDUCEREA CONTINUTULUI DE SULF DIN COMBUSTIBILII PETROLIERI**

Conducator Stiintific,

Prof. Dr. Ing. Danut MANDALOPOL

Prof. Dr. Ing. Vasile MATEI

Doctorand,  
Ing. Constantin-Sorin ION



## CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT

1	Introducere.....	5
2.	Procese de desulfurare.....	6
2.1.	Hidrotratarea avansata a fractiilor diesel.....	6
2.2.	Hidrodesulfurarea in reactorul “cu doua faze”.....	9
2.3.	Hidrodesulfurarea compusilor cu rezistenta mare la desulfurare.....	16
2.4.	Desulfurarea pe adsorbanti.....	31
2.5.	Hidrodesulfurarea pe catalizatori clasici si pe baza de metale nobile ....	43
2.6.	Hidrodesulfurarea pe catalizatori de oxizi de Co si Mo in prezenta vanadiului.....	50
2.7.	Studiu comparativ privind desulfurarea produselor petroliere prin diverse metode.....	56
2.8.	Concluzii .....	79
	Cercetari Originale .....	81
	Introducere.....	81
3.	Considerente practice industriale.....	82
3.1.	Descrierea principalelor caracteristici ale motorinelor auto .....	82
3.2.	Alegerea materiei prime .....	93
3.3.	Folosirea unor noi generatii de catalizatori .....	96
3.4.	Cresterea presiunii partiale de hidrogen .....	97
3.5.	Folosirea unor catalizatori de dearomatizare .....	98
3.6.	Modificarea interioarelor reactorului .....	102
3.7.	Cresterea SORT – scurtarea lungimii ciclului de functionare .....	103
3.8.	Indepartarea H <sub>2</sub> S din gazul recirculat .....	103
3.9.	Marirea volumului de reactie .....	104
4.	Partea experimentală de laborator.....	106
4.1.	Prepararea si caracterizarea adsorbantilor .....	106
4.1.1.	Prepararea adsorbantilor .....	106
	a. Prepararea adsorbantului grit - bentonita .....	107
	b. Prepararea adsorbantului fier metalic – bentonită.....	107
	c. Prepararea adsorbantului cupru metalic – bentonit.....	108
	d. Prepararea adsorbantului oxid de zinc – alumină.....	108

e.	Prepararea adsorbantului oxid de zinc – bentonită .....	108
f.	Prepararea adsorbantului oxid de calciu – bentonită.....	109
g.	Prepararea adsorbantului oxid de magneziu – bentonită.....	110
4.1.2.	Caracterizarea adsorbantilor.....	110
a.	Adsorbantul grit – bentonita .....	111
b.	Adsorbantul fier metalic – bentonita .....	116
c.	Adsorbantul cupru metalic – bentonita .....	119
d.	Adsorbantul oxid de zinc – alumina .....	123
e.	Adsorbantul oxid de zinc – bentonita .....	125
f.	Adsorbantul oxid de calciu – bentonita .....	127
g.	Adsorbantul oxid de magneziu – bentonita .....	129
4.2.	Descrierea instalatiei experimentale de desulfurare	131
4.3.	Analiza materiei prime si a produsilor de reactie .....	133
4.3.1.	Experimentarea procesului de desulfurare partiala pe adsorbanti granulati.....	134
A)	Experimentele de desulfurare pe amestec sintetic <b>S1</b> .....	137
B)	Experimentele de desulfurare pe amestec sintetic <b>S2</b> .....	139
C)	Experimentele de desulfurare pe motorina CC M1.....	149
D)	Experimentele de desulfurare pe motorina DA- <b>M2</b> .....	154
E)	Experimentele de desulfurare pe benzina DA.....	156
5.	Cinetica Procesului de Desulfurare Reactiva a 1-Dodecantiolului pe Adsorbantul MgO .....	165
6.	Concluzii .....	171
7.	Contributii originale .....	174
	Lucrari publicate sau acceptate spre publicare cu rezultate prezentate in teza.....	175
	Directii viitoare de cercetare.....	176
	Bibliografie.....	177

## 1.Introducere

Titeiul și implicit produsele produs petroliere conțin un lanț de hidrocarburi dar și compuși cu sulf, azot și oxigen. Sulful conținut în titei variază între 0,1% și 15%, și apare sub diverse forme: sulfuri, disulfuri, mercaptani, tiofeni, benzotiofeni, dibenzotiofeni, benzonaftotiofeni și dinaftotiofeni.

Actualmente, desulfurarea fluxurilor de produse produs petroliere rafinate este realizată prin procese de hidrodesulfurare catalitică (HDS) în reactoare cu pat fix. Sulful legat în diverse specii organice este astfel transformat în  $H_2S$ , care este eliminat și apoi transformat în sulf elementar prin procesul Claus.

Pentru minimizarea efectelor negative asupra sănătății și a mediului, la nivel mondial s-au adoptat noi reguli pentru reducerea emisiilor de sulf prin impunerea unor concentrații scăzute de sulf în combustibili, de exemplu, în benzină conținutul de sulf a fost restricționat în mai multe din țările dezvoltate la 10 ppm. [1] În anul 2005, concentrația limită a sulfului, în motorină a fost redusă în Europa, de la 350 la 50 ppm, iar în anul 2009 a fost stabilită la 10 ppm.

Hidrodesulfurarea catalitică este tehnologia cel mai des folosită, care poate converti compușii organici cu sulf în hidrogen sulfurat și alte sulfuri anorganice. Aceste tehnologii includ hidrotratarea convențională, utilizarea de catalizatori avansați și/sau proiectarea unui reactor mai eficient dar și o combinație a proceselor de hidrotratare cu alte procese suplimentare precum distilarea, extracția, etc. pentru a atinge specificațiile de calitate ale combustibilului. Condițiile de operare la care are loc hidrotratarea uzuală sunt relativ agresive: presiunea hidrogenului mai mare de 2 MPa și temperatura în jur de 300 °C. Pentru diminuarea sulfului la un conținut mai scăzut, se impun condiții mai severe, consum mai mare de energie și implicit reducerea productivității. Se știe că procesele uzuale de desulfurare prezintă unele dezavantaje, precum: sunt energofage, folosesc catalizatori scumpi și cantități mari de hidrogen.

În concluzie este necesară dezvoltarea unor tehnologii alternative și sisteme catalizator/suport adecvate, care să reducă cheltuielile energetice în procesele de hidrotratare.

Prezenta lucrare isi propune sa studieze posibilitatea de a elimina compusii cu sulf din produsele petroliere in totalitate sau partial prin procese de adsorbție, fara consum de hidrogen si cu consumuri energetice reduse. Aceste procese pot fi alternative mai ieftine care pot inlocui total procesele de hidrofinare sau se pot folosi inainte de procesele clasice de hidrofinare, reducand continutul de sulf din materia prima si astfel consumurile energetice si de hidrogen.

Adsorbantii testati sunt substante relativ ieftine si usor de procurat, conditiile de reactie sunt mult mai blande iar studiile pot fi continuate prin determinarea influentei marimii particulelor de adsorbant asupra gradului de desulfurare.

### **OBIECTIVELE TEZEI**

Tema de cercetare dezvoltată în prezenta lucrare de doctorat a urmărit:

Analiza posibilitatilor de interventie in operarea unei instalatii de hidrodesulfurare catalitica in cursul operarii;

Studiul de laborator al posibilitatilor de micșorare a continutului de compusi cu sulf pe amestecuri sintetice si fractii petroliere prin adsorbția reactiva. In acest scop au fost preparate în laborator sapte sisteme adsorbante, caracterizate structural, dupa care a fost testata activitatea acestora intr-o instalatie micropilot, folosind diferite materii prime, si urmarind influenta parametrilor de proces asupra desulfurarii.

- Sistemele de adsorbție regenerativa sintetizate in laborator:
  - grit - bentonita;
  - fier metalic – bentonită;
  - cupru metalic – bentonită;
  - oxid de zinc – alumină;
  - oxid de zinc – bentonită;
  - oxid de calciu – bentonită;
  - oxid de magneziu – bentonită;

Acești adsorbanti au fost utilizati la desulfurarea a doua amestecuri amestec sintetice, a unei benzine D.A. și a două motorine (D.A. și C.C.).

## CONTINUTUL TEZEI

Teza este structurata in 4 capitole principale.

In Capitolul 2 sunt tratate procesele de desulfurare clasice si anume prin hidrofinari/hidrotratari, atingand principalele aspecte din literatura de specialitate si tendintele mondiale de dezvoltare a acestor procese.

Capitolul 3 este structurat in 9 subcapitole si prezinta influenta principalilor parametri de operare ai unei instalatii industriale de hidrofinare motorina precum si descrierea principalelor caracteristici ale motorinelor auto. Inasprirea conditiilor de calitate ale motorinelor auto, in special in ce priveste mediul inconjurator au dus in final la dezvoltarea de procese de hidrofinare avansata, care folosesc sisteme catalitice foarte performante si care permit reducerea continutului de sulf sub 10 ppm, conform directivelor legislatiei europene in domeniu (EN590). In acelasi timp, cererea tot mai mare de combustibil pe piata si dezvoltarea continua a motoarelor auto au impus diversificarea materiilor prime ceea ce a dus la introducerea in alimentarea instalatiilor a unor fractiuni care cu cativa ani in urma nu erau obisnuite pentru astfel de procese. Fiind procese puternic energofage in special prin prisma consumului mare de hidrogen, gasirea de solutii alternative pentru reducerea continutului de sulf prin metode mai ieftine, este o preocupare permanenta.

Alegerea materiei prime este foarte importanta. Folosirea de materii prime ieftine necesita generatii noi de catalizator, consum mare de hidrogen, catalizatori de dearomatizare, dar si investitii in interioarele reactoarelor, chiar reactoare mai mari si facilitati de purificare a hidrogenului si de indepartare a hidrogenului sulfurat din gazul recirculat.

In Capitolul 4 este prezentat partea experimentală de laborator.

O serie de adsorbanti au fost preparati la dimensiuni ale particulelor, din considerente de economicitate, asa cum rezulta in procesele de utilizare principale (de exemplu sablare), de ordinul micrometrilor, altele, precum ZnO, au fost preparate prin metode ce permit obtinerea de dimensiuni ale granulelor de ordinul nanometrilor. In toate cazurile materialul adsorbant reactiv a fost amestecat , in anumite proportii, cu un material avand rol principal de liere, care sa permita formatare prin extrudare in granule

de ordinul milimetrilor, care permit operarea fracțiunilor petroliere la desulfurare în condițiile unor caderi de presiune permisive. Materialele adsorbante reactive au fost alese a fi utilizate sau solicitate și pentru alte procese în uz. În anumite cazuri sunt reziduri ce devin astfel valorificate, precum grit-ul folosit în procese metalurgice sau pulberi metalice rezultate în procese de aschiere.

#### a. Prepararea adsorbantului grit – bentonită

Adsorbantul grit-bentonită a fost preparat utilizând rezidurile de la sablarea metalelor, considerate ca poluanți ai mediului, prin lierea acestora cu bentonită. Din gritul de sablare au fost separate pe cale magnetică particulele metalice de restul de material. Particulele metalice au fost introduse după cântărire împreună cu bentonita într-un malaxor la un raport masic particule metalice/bentonită = 40/60. S-au amestecat în malaxor în scopul omogenizării timp de 15 min., după care s-a adăugat apa și s-a continuat malaxarea 2h la 20°C până la obținerea unei paste omogene, cu consistență adecvată etapei de extrudare. Amestecul astfel obținut a fost descărcat din malaxor și introdus într-un extruder manual prevăzut cu o duză de  $\Phi=2$  mm. Astfel s-au obținut granule cu lungimea de 4-6 mm, care au fost uscate la etuva cu circulație de aer la temperatura de 160°C timp de 6 ore. Granulele sunt păstrate în exicator până la testare. Este necesară uscarea lentă a granulelor pentru a obține un material cu rezistență mecanică adecvată.

#### b. Prepararea adsorbantului fier metalic – bentonită

Pentru prepararea adsorbantului fier metalic – bentonită s-a folosit pulbere de fier metalic obținută prin reducere cu hidrogen (pulbere metalică de fier  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich) la un raport masic Fe/bentonită=1/6.

S-au introdus în malaxor pulberea de fier metalic și bentonita pentru omogenizare timp de 10 min. După adăugarea apei distilate se continuă omogenizarea până la obținerea consistenței necesare pentru extrudarea amestecului printr-o duză cu diametru de 2 mm.



Granulele extrudate au fost uscate în aer la temperatura ambiantă timp de 8 ore, apoi în etuva cu circulație de aer la 120°C timp de 6 ore, adsorbantul fiind păstrat în exicator până la testare.

#### c. Prepararea adsorbantului cupru metalic – bentonită

Pentru prepararea adsorbantului cupru metalic – bentonită s-a folosit pulbere de cupru metalic la un raport masic cupru/bentonita=1/5. Se introduc în malaxor pulberea de cupru metalic și bentonita pentru omogenizare timp de 10 min, după care se adaugă apă distilată. Se continuă omogenizarea timp de 30 min până la obținerea consistenței necesare pentru extrudarea amestecului prin duza cu diametrul de 2 mm.

Granulele au fost uscate în aer la temperatura ambiantă timp de 24 ore, apoi în etuva cu circulație de aer la 120°C timp de 6 ore.

#### d. Prepararea adsorbantului oxid de zinc - alumină

Prepararea adsorbantului nanoparticule de zinc pe alumină s-a realizat în două etape. În prima etapă s-au sintetizat în laborator nanoparticulele oxid de zinc iar în etapa a doua dispersia de nanoparticule a fost folosită pentru impregnarea granulelor de alumină.

Nanoparticulele pe baza de zinc au fost preparate prin precipitarea unei soluții apoase 0.1M de  $ZnCl_2$  (Sigma-Aldrich), soluție obținută utilizând apă distilată deoxigenată. Oxigenul a fost îndepărtat în prealabil din apa distilată prin barbotare de azot ultrapur timp de o oră. Soluția de  $ZnCl_2$  a fost menținută sub pernă de azot și s-a dozat sub agitare o soluție de amoniac 25% la un raport molar  $NH_3/ZnCl_2$  de 2/1. Particulele astfel obținute au fost separate prin centrifugare la 5000 rpm timp de 20 min și spălate de două ori cu apă distilată.

Granulele de alumină au fost obținute prin malaxarea unei pulberi de oxid de alumină hidratată timp de 40 min. cu o soluție 10%  $HNO_3$  până la obținerea unei paste omogene care apoi a fost extrudată folosind un extruder manual. Extrudatele de alumină au fost uscate cu aer, timp de 24 ore, menținute la etuva cu circulație de aer la 105°C pentru 4 ore și calcinate la 450°C, 6 ore.

#### e. Prepararea adsorbantului oxid de zinc - bentonită

Adsorbantul oxid de zinc/bentonita a fost preparat utilizând pulbere de oxid de zinc. Particule de oxizi metalici (ZnO) au fost preparate prin macinarea unei pulberi de oxid de zinc (Sigma-Aldrich). Pentru micșorarea dimensiunilor particulelor de material anorganic a fost utilizată o moară planetară de laborator Fritsch Pulverisette 6, prevăzută cu un vas de macinare din oțel inoxidabil cu capacitatea de 500 mL și 10 bile din oțel inoxidabil cu diametrul  $\phi=20$  mm. Condițiile de lucru au fost: raport masic bile/pulbere=1/3, durata de măcinare 60 min., la turația de 500 rpm, fiind folosite 10 bile.

Granulele de adsorbant de oxid de zinc/bentonita au fost obținute prin amestecarea pulberii măcinate de ZnO cu bentonită, la un raport masic 1/3 într-un malaxor, în prezența apei pentru omogenizare până rezultă consistența necesară pentru extrudare. Pasta a fost extrudată în extruderul manual folosind duza de 2 mm diametru. Extrudatele umede au fost uscate la temperatura camerei în aer 24 ore și la etuvă la 105°C timp de 4 ore, adsorbantul fiind ținut în exicator până la utilizare.

#### f. Prepararea adsorbantului oxid de calciu - bentonită

Adsorbantul oxid de calciu/bentonita a fost preparat utilizând pulbere de oxid de calciu. Particulele au fost preparate prin macinarea unei pulberi de oxid de calciu (Sigma-Aldrich). Pentru micșorarea dimensiunilor particulelor de material anorganic a fost utilizată o moară planetară de laborator *Fritsch Pulverisette 6*, prevăzută cu un vas de măcinare din oțel inoxidabil cu capacitatea de 500 mL și 10 bile din oțel inoxidabil cu diametrul  $\phi=20$  mm. Condițiile de lucru au fost: raport masic bile/pulbere=1/3, durata de măcinare 60 min. la turația de 500 rpm, fiind folosite 10 bile.

Pentru obținerea granulelor de adsorbant pulberea de oxid de calciu măcinată a fost liată cu bentonită (Pleașa) la un raport masic CaO/bentonită = 30/70. Au fost introduse în malaxor oxid de calciu măcinat și bentonită pentru omogenizare timp de 15 min. După adăugarea apei distilate se continuă omogenizarea în malaxor aprox. 40 min. până la obținerea consistenței necesare pentru extrudare într-un extruder manual prin duza de 2 mm diametru. După obținerea extrudatelor acestea sunt uscate la aer timp de 24 ore, apoi

uscate la etuva cu circulație de aer la 160°C, timp de 4 ore, adsorbantul fiind păstrat în exicator până la testare.

#### g. Prepararea adsorbantului oxid de magneziu – bentonită

Adsorbantul oxid de magneziu-bentonita a fost preparat utilizand pulbere de oxid de magneziu. Pentru prepararea granulelor de adsorbant pulberea de oxid de magneziu a fost liată cu bentonită (Pleașa) la un raport masic 30/70 MgO/bentonită. Au fost introduse în malaxor pulbere de oxid de magneziu și bentonită pentru omogenizare timp de 15 min. Se adauga apa distilata și se continuă omogenizarea în malaxor aprox. 60 min. pentru obtinerea consistentei necesare pentru extrudare într-un extruder manual prin duza de 2 mm diametru. După obtinerea extrudatelor acestea sunt uscate la aer timp de 24 ore, apoi uscate la etuva cu circulație de aer la 160°C, timp de 6 ore. Adsorbantul astfel preparat a fost păstrat în exicator până la utilizare.

Adsorbantii preparati au fost caracterizati fizico-chimic prin determinarea dimensiunii particulelor preparate prin măcinare sau obtinute prin sinteză. Sistemul de măsurare a dimensiunii particulelor utilizează difuzia dinamică a luminii. Instrumentele Zetasizer Nano (Nano ZS -Red badge) efectuează măsuratori ale mărimii de particule, utilizând un procedeu numit *DLS - Dynamic Light Scattering*. DLS măsoară mișcarea Browniană și o corelează cu dimensiunea particulelor prin iluminarea particulelor cu un laser și analizarea intensității fluctuațiilor luminii împrăștiate de proba analizată.

Pentru determinarea compozitiei chimice a fost utilizat un spectrometru de fluorescentă de raze X (XRF) cu dispersie după energie PW 4025 MiniPal (spectrometru EDXRF), cu detector Si-PIN, fereastră de beriliu, cu rezoluție detector: 255 eV la 5.9 keV (linia Mn-K) și răcire termoelectrică. Tubul (putere maxima 9W, voltaj max. 30 kV, curent max. 1mA) este din Rh, cu fereastra laterală, răcire cu aer. Acumularea spectrului se realizează cu un analizor cu 2048 canale.

Caracteristicile texturale au fost determinate prin măsurători de sorbtie izotermă la temperatura de 77K utilizând un porozimetru *NOVA 2200e-Quantachrome Analyzer*. Parametrii texturali au fost evaluati astfel: suprafata specifică a fost calculată din

portiuinea izotermei de adsorbție utilizând ecuația BET (Brunauer-Emmett-Teller). Volumul total de pori a fost estimat din cantitatea de  $N_2$  adsorbită la presiunea relativă  $p/p_0 \sim 0.9$ . Distribuția dimensiunilor porilor a fost obținută din ramura de desorbție a izotermei aplicând metoda BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

Programul experimental de desulfurare s-a realizat în sistem continuu și echicurent pe o instalație micropilot în strat fix catalitic. Instalația este prevăzută cu un reactor tubular construit din oțel inox, cu flanșe prevăzute cu suprafețe de etanșare conice, cu circulație descendentă a reactanților. Reactorul permite operarea până la presiunea maximă 100 atm, temperatura maximă 600°C, debit maxim de alimentare cu produs în fază lichidă: 600 cm<sup>3</sup>/h, debit maxim de gaz evacuat: 3500 NL/h.

Instalația schitată în figura 1 este alcătuită dintr-un reactor izoterm cu volum de 200 cm<sup>3</sup> de tip monoteavă cu circulația descendentă a fluidelor în echicurent cu diametrul interior 25 mm și lungime 500 mm. Producții care ies din reactor trec printr-un răcitor cu apă de tip teavă în teavă și un vas separator gaz-lichid de tip vertical. Reactanții lichizi sunt dozati din vasul tampon cu o pompă dozatoare pentru presiuni în instalație de maxim 100 atm. Debitul de evacuare a fazei gazoase separate după reacție este măsurat cu un rotametrul. Pentru măsurarea volumului de gaze evacuate din separator este utilizat un gazometru. Presiunea din instalație este reglată cu ajutorul unui reductor de presiune montat pe butelia de gaz.

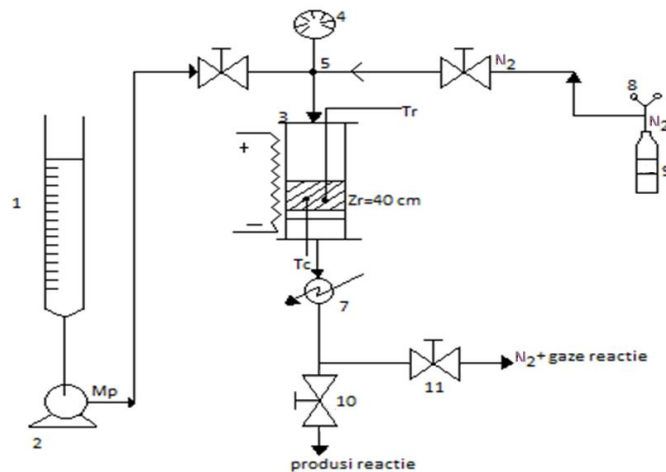


Fig. 1. Schita instalației: 1 - biuretă gradată, vas tampon ce conține materia primă; 2 - pompă dozatoare de înaltă presiune (max. 100 atm); 3 – două zone cu rezistențe electrice

pentru încălzire; 4 - manometru; 5 - punct de amestec gaz-lichid ( $N_2$ - materie primă); 6 - reactor tubular; 7 - răcitor- condensator; 8 - reductor de presiune montat pe butelia (9) de  $N_2$ ; 10 - ventil colectare probe; 11 - ventil evacuare gaze de reacție.

Încalzirea reactantilor se realizează cu două rezistente electrice situate în zona superioară și respectiv în zona inferioară a reactorului. În zona superioară a reactorului se introduce un material inert granulat, cu rol de preîncălzire a reactantilor. Răcirea produșilor de reacție se realizează în răcitorul de la ieșirea din reactorul și în vasul separator prevăzut cu manta de răcire. Evacuarea necondensabilelor separate în vasul separator se realizează prin intermediul ventilului de detentă situat înainte de rotametrul și gazometrul.

Instalația este prevăzută cu un tablou de comandă și control cu afișaj digital care asigură reglarea și înregistrarea temperaturii atât în cele două zone ale reactorului cât și de-a lungul stratului catalitic. Reglarea temperaturii în cele două zone ale reactorului se face automat, reactorul fiind dotat cu patru termocuple fixe, două pentru reglarea, citirea și înregistrarea temperaturii în zona superioară a reactorului și două pentru zona inferioară.

Pentru operarea instalației se încarcă reactorul cu material inert granulat (bile sferice din sticlă cu diametrul de 4-5 mm și adsorbantul sub formă granulară. Se assemblează instalația și se face proba de presiune cu gaz inert cu min. 10% mai mare decât presiunea de lucru. Se reglează presiunea de lucru la valoarea stabilită, rolul gazului inert fiind de a controla grosimea stratului limită. Se reglează temperatura în reactor la valoarea de lucru pentru procesul de desulfurare, se reglează debitul de azot cu ajutorul ventilului de detentă. Se prepară soluția la concentrația dorită și se pornește pompa dozatoare de alimentare cu soluția supusă procesului de desulfurare la debitul propus. După stabilizarea parametrilor de proces se prelevează proba într-un recipient adecvat și fie se modifică parametrii de lucru și se prelevează o nouă probă fie se oprește instalația. Oprirea instalației se face prin oprirea pompei dozatoare și a încălzirii electrice în cele două zone ale reactorului. După răcirea reactorului se opresc apa de răcire a răcitorului și a mantalei separatorului, ventilele de evacuare și reductorul de gaz.

Continutul în compuși cu sulf – dimetildisulfură, 1-dodecantiol și tiofen pentru materia primă și pentru produșii de reacție s-a determinat prin metoda GC-MS, utilizând un echipament *GC/MS Triple Quad Agilent Technology*, ce folosește o bibliotecă NIST pentru identificarea compușilor.

Pentru separarea compușilor a fost utilizată o coloană cromatografică de tip *DB-WAX* cu lungimea  $L=30\text{m}$ , diametrul exterior  $D=250\ \mu\text{m}$ , diametrul interior  $d=0,25\ \mu\text{m}$ , cu fază fixă polietilenglicol (PEG). Programul de temperatură al cuptorului coloanei cromatografice a fost: încălzire și menținere la  $120^\circ\text{C}$ , apoi încălzire cu rampă de  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  până la  $230^\circ\text{C}$  timp de 7 min. Gazul purtător folosit a fost He cu un debit de  $1\text{ml}/\text{min}$ . Temperatura în injector a fost  $250^\circ\text{C}$ , fiind injectat un volum de  $0,5\ \mu\text{l}$  folosind modulul autosampler.

Pentru metoda *MS* s-a folosit o celula *QQQ Collision Cell* cu următorii parametri: Quench Flow Gas (He) =  $2,2\ \text{ml}/\text{min}$ ; Collision Flow Gas ( $\text{N}_2$ ) =  $1,5\ \text{ml}/\text{min}$ , Sursa : EI, Electron Energy:  $70\ \text{eV}$ , Source Temp.:  $230^\circ\text{C}$ , Aux Temp2. :  $280^\circ\text{C}$ , Scan Segment : 40-400, Type of Chromatogram : TIC.

Continutul de sulf din fracțiile petroliere supuse proceselor de desulfurare a fost determinat prin metoda standard EN ISO 2084:2004.

În prima parte a studiului experimental a fost realizat un set preliminar de experimente de desulfurare utilizând două amestecuri sintetice și patru adsorbanti. Pe baza rezultatelor preliminare au fost continuate experimentele de desulfurare a trei fracții petroliere - o benzină DA și două tipuri de motorină (CC și DA).

Experimentele de desulfurare au fost realizate pe următoarele cinci tipuri de materii prime:

- (A) amestec sintetic care conține 28,7% dimetildisulfură în izooctan și naftalină, notat **S1**;
- (B) amestec sintetic care conține 6.778% tiofen și 6.982% 1-dodecantiol în izooctan, notat **S2**;
- (C) motorina de cracare catalitică cu un conținut de sulf de 1600 ppm, notată **M1**;
- (D) motorina DA cu 2256 ppm sulf, notată **M2**;

- (E) benzina DA cu 2005 ppm sulf, notată **B1** .

Experimntarile in laborator s-au facut dupa urmatoarea schema:

(A) Experimentele de desulfurare pe amestec sintetic (**S1**)

Adsorbantul grit - bentonită

Adsorbantul oxid de zinc-alumină

(B) Experimentele de desulfurare pe amestec sintetic (**S2**)

Adsorbantul cupru metalic – bentonită

Adsorbantul oxid de magneziu – bentonită

(C) Experimentele de desulfurare pe motorina CC (**M1**)

Adsorbantul grit – bentonită

Adsorbantul oxid de zinc(pp)-alumină

(D) Experimentele de desulfurare pe motorina DA (**M2**)

Adsorbantul oxid de calciu-bentonită

(E) Experimentele de desulfurare pe benzina DA (**B1**)

Adsorbantul fier metalic - bentonită

Adsorbantul oxid de zinc-bentonită

A) Experimentele de desulfurare pe amestec sintetic **S1**

**Adsorbantul grit - bentonită**

Experimentele de desulfurare utilizând adsorbantul grit - bentonită și un amestec sintetic care contine dimetildisulfură au fost realizate în următoarele conditii de operare:

- temperatura: 260...300°C;
- presiunea: 25 bar;
- viteza volumară: 1...2 h<sup>-1</sup>;
- raport azot/ mat. primă: 400 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>;
- materia primă: amestec sintetic de 28,7% dimetildisulfură în izooctan și naftalină.

Rezultatele obtinute în experimentele de desulfurare sunt prezentate în tabelul 1.

Tabel 1. Parametrii de lucru la desulfurarea amestecului sintetic dimetildisulfură în izooctan și naftalină pe adsorbantul pe bază de grit de sablare

Proba 28,7 % DMDS	Parametrii de lucru			Continut de dimetildisulfură, %
	Presiune, bar	Temperatura, °C	Viteza volumară, h <sup>-1</sup>	
Test 1 (grit)	25	260	1	0
Test 2 (grit)	25	280	1	0
Test 3 (grit)	25	300	1	0
Test 4 (grit)	25	300	2	0

Se observă scăderea până la zero a conținutului de dimetildisulfură în amestecul sintetic pentru toate condițiile de operare alese în domeniul 260-300°C și viteze volumare 1...2h<sup>-1</sup> la presiunea de 25 bar.

#### **Adsorbantul oxid de zinc-alumină**

Experimentele de desulfurare utilizând adsorbantul oxid de zinc-alumină și amestecul sintetic S1 s-a realizat în următoarele condiții:

- temperatura: 260...300°C;
- presiunea: 25 bar;
- viteza volumara: 1...2 h<sup>-1</sup>;
- raport azot/ materie primă: 400 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>;
- materia primă: amestec sintetic de 28,7% dimetildisulfură în izooctan și naftalină.

Parametrii de lucru și rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.



Tabel 2. Parametrii de lucru la desulfurarea amestecului sintetic dimetildisulfură în izooctan și naftalină pe adsorbantul oxid de zinc-alumina

Proba	Parametrii de lucru			Continut de dimetildisulfură, %
	Presiune, bar	Temperatura, °C	Viteza volumară, h <sup>-1</sup>	
Materia primă	-	-	-	28,7
Test 1 (ZnO)	25	260	1	0
Test 2 (ZnO)	25	280	1	0
Test 3 (ZnO)	25	300	1	0
Test 4 (ZnO)	25	300	2	0

Din rezultatele prezentate în tabelul 2 reiese scăderea până la zero a conținutului de dimetildisulfură în amestecul sintetic pentru condițiile de operare din domeniul 260-300°C, viteze volumare 1...2h<sup>-1</sup> la presiunea de 25 bar.

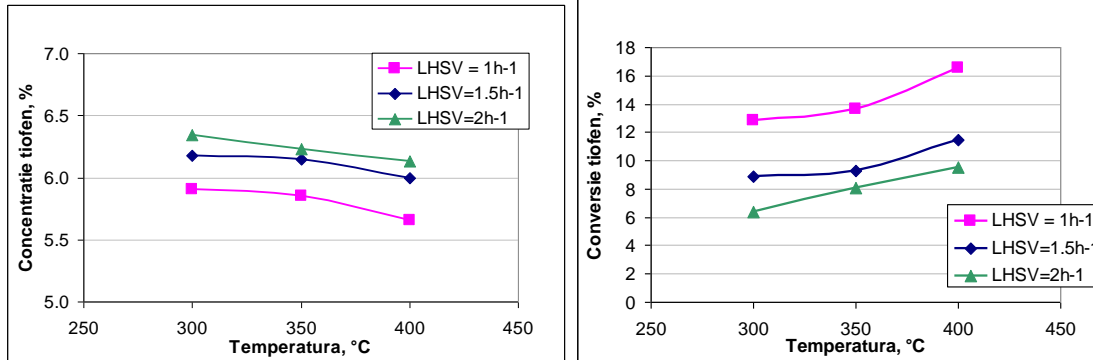
## B) Experimentele de desulfurare pe amestec sintetic S2

### Adsorbantul cupru metalic – bentonită

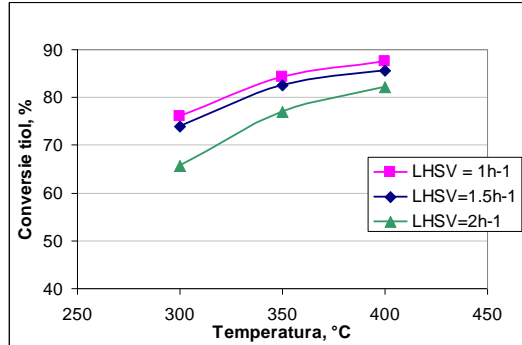
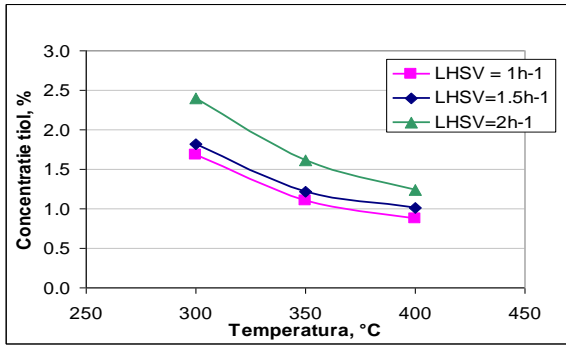
Experimentele de desulfurare a unui amestec sintetic S2 s-au efectuat în următoarele condiții:

- temperatura 300...400°C
- presiunea 5 bar
- viteza volumară 1...2 h<sup>-1</sup>
- raport azot/ materie primă 400Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>
- materia primă: amestec sintetic soluție de tiofen (6,778%) și 1-dodecantiol (6,982%) în izooctan

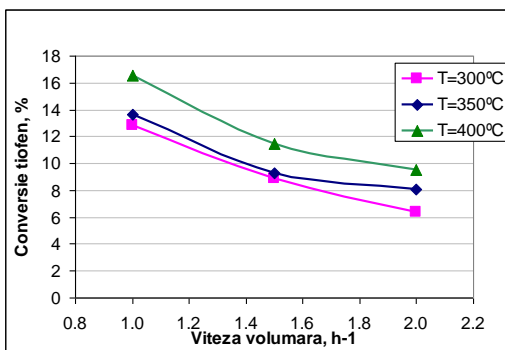
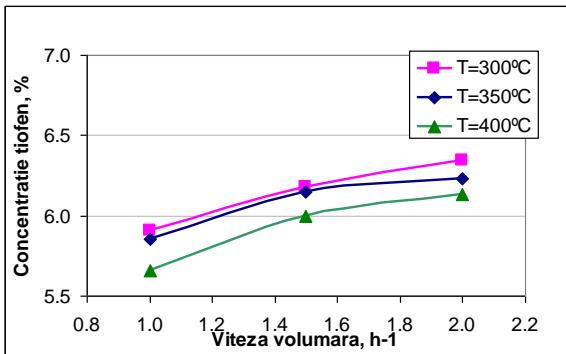
În figurile de mai jos este prezentată variația concentrației și conversiei tiofenului cu temperatura la presiunea de 5 bar, pe adsorbantul cupru metalic-bentonită la trei valori ale vitezei volumare. Se observă scăderea concentrației de tiofen cu creșterea temperaturii cât și scăderea vitezei volumare cu o pantă mai abruptă în intervalul de temperaturi 350°C...400°C. De asemenea, conversia tiofenului crește cu creșterea temperaturii și scăderea vitezei volumare



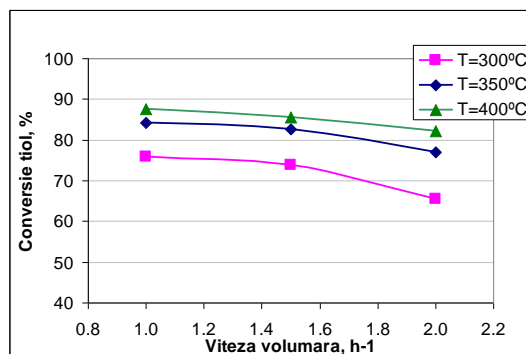
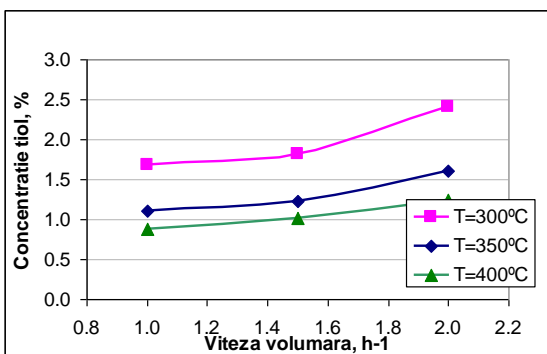
Influența temperaturii asupra concentrației și conversiei 1-dodecantiol la presiunea de 5 bar, pe adsorbantul cupru metalic-bentonita pentru trei viteze volumare este reprezentată în figurile următoare. Creșterea temperaturii și scăderea vitezei volumare au efect pozitiv asupra procesului de desulfurare, observându-se scăderea concentrației de 1-dodecantiol. Conversia 1-dodecantiol crește cu creșterea temperaturii și scăderea vitezei volumare. Adsorbantul cupru metalic-bentonită favorizează adsorbția 1-dodecantiol comparativ cu tiofenul. Cu creșterea temperaturii conversia 1-dodecantiol atinge un maxim de 87,51% comparativ cu tiofenul a cărei conversie, în aceleași condiții, nu depășește 16,54%.



Concentratia de tiofen crește cu creșterea vitezei volumare și cu scăderea temperaturii. Cu creșterea vitezei volumare și cu scăderea temperaturii scade conversia tiofenului.



Pentru viteze volumare diferite, la presiunea de 5 bar, utilizând drept adsorbant cupru metalic-bentonita, se observă creșterea concentrației de 1-dodecantiol cu creșterea vitezei volumare și scăderea temperaturii. Conversia 1-dodecantiol scade odată cu creșterea vitezei volumare și scăderea temperaturii, conversia având panta mai pronunțată în intervalul de viteze volumare de 1,5-2h<sup>-1</sup>.



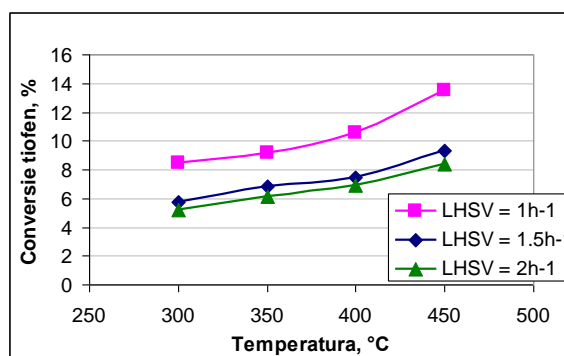
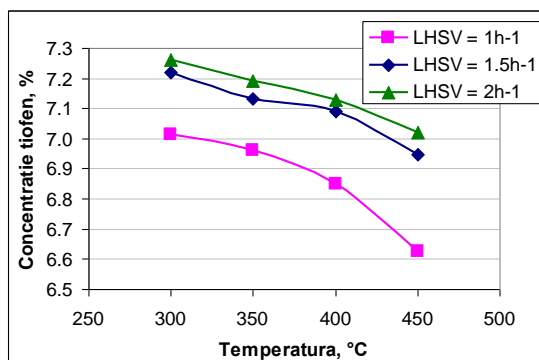
Analizând rezultatele obținute se evidențiază o comportare diferită a adsorbantului în funcție de natura compușilor cu sulf. Astfel, la creșterea temperaturii în condițiile de lucru date, conversia 1-dodecantiol atinge un maxim de 87,51% comparativ cu tiofenul a cărui conversie în aceleași condiții nu depășește 16,54%.

### Adsorbantul oxid de magneziu – bentonită

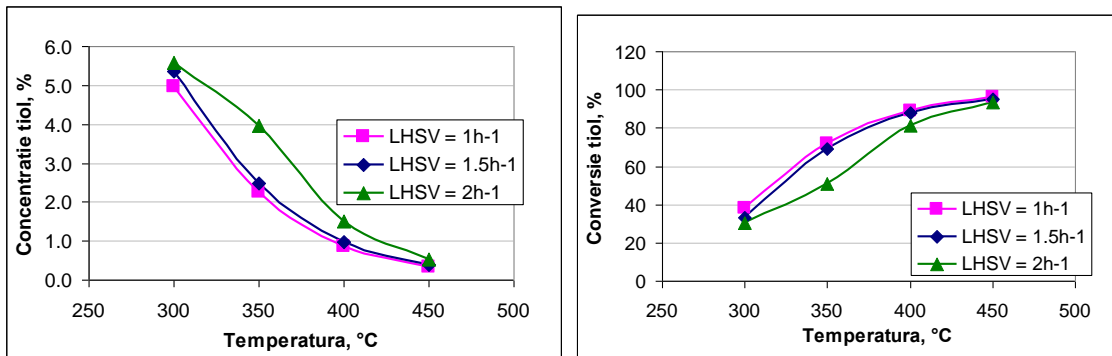
Au fost efectuate o serie de experimente de desulfurare a unui amestec sintetic S2 în următoarele condiții:

- temperatura 300...450°C
- presiunea 5 bar
- viteza volumara 1...2 h<sup>-1</sup>
- raport azot/ materie prima 400Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>
- materia prima: amestec sintetic - solutie de tiofen (7,66%) și 1-dodecantiol (8,047%) în izooctan

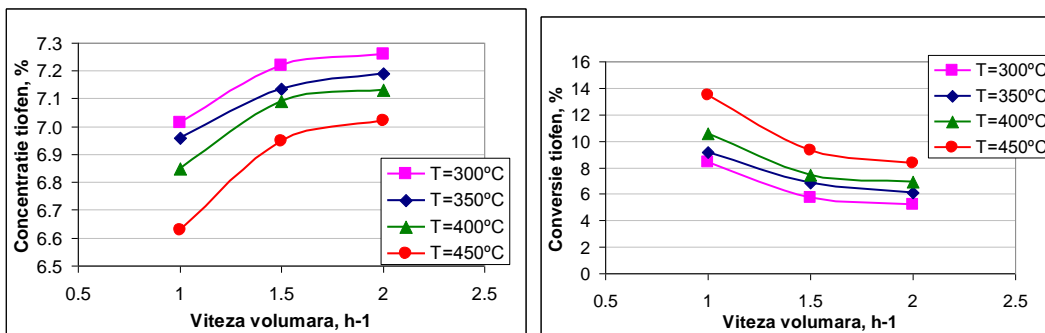
Analizând datele obținute se remarcă scăderea concentrației de tiofen atât cu creșterea temperaturii cât și cu scăderea vitezei volumare cu o pantă abruptă în intervalul de temperaturi 400-450°C la viteza volumară de 1h<sup>-1</sup>. Conversia tiofenului crește cu creșterea temperaturii, înregistrând o valoare maximă de 13,49% la temperatura de 450°C și viteza volumară 1h<sup>-1</sup>.



Variatia concentratiei și conversiei 1-dodecantiol cu temperatura la presiunea de 5 bar, pe adsorbantul oxid de magneziu-bentonită pentru trei viteze volumare este prezentată în figurile următoare. Se observă scăderea concentratiei de 1-dodecantiol cu creșterea temperaturii și cu scăderea vitezei volumare, având o pantă abruptă pe intervalul de temperaturi studiat. Conversia 1-dodecantiol crește cu creșterea temperaturii și cu scăderea vitezei volumare, de la o valoare minimă de 30,59% la 300°C și 2h<sup>-1</sup>, până la valoarea maximă de 95,97% la temperatura de 450°C și viteza volumara 1h<sup>-1</sup>.

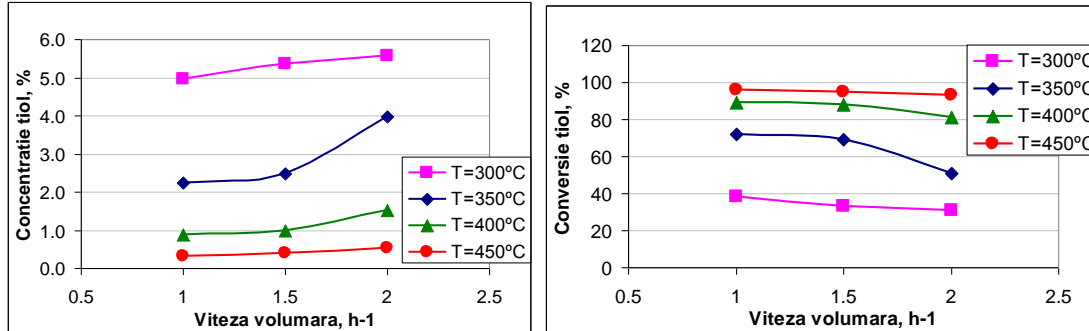


Influenta vitezei volumare asupra concentratiei și conversiei tiofenului la presiunea de 5 bar, utilizând adsorbant oxid de magneziu-bentonită la patru temperaturi: se constată creșterea concentratiei de tiofen cu creșterea vitezei volumare și cu scăderea temperaturii, cu o pantă mai mare în intervalul de viteză volumară 1...1,5 h<sup>-1</sup>. Conversia tiofenului crește atât cu scăderea vitezei volumare cât și cu creșterea temperaturii.



Rezultatele obtinute în cazul desulfurării amestecului ce contine 1-dodecantiol pe adsorbantul oxid de magneziu-bentonită: se observă creșterea concentratiei de 1-dodecantiol cu creșterea vitezei volumare și cu scăderea temperaturii pe un interval larg.

Concentratia de 1-dodecantiol este puternic influentată de creșterea vitezei volumare și de scăderea temperaturii. Conversia 1-dodecantiol scade cu creșterea vitezei volumare, aceasta fiind puternic influentată de creșterea temperaturii de lucru. În condițiile de lucru date, conversia 1-dodecantiol înregistrează valori într-un domeniu larg, cuprins între 30,59...95,97%.



### C) Experimentele de desulfurare pe motorina CC M1

#### Adsorbantul grit – bentonita

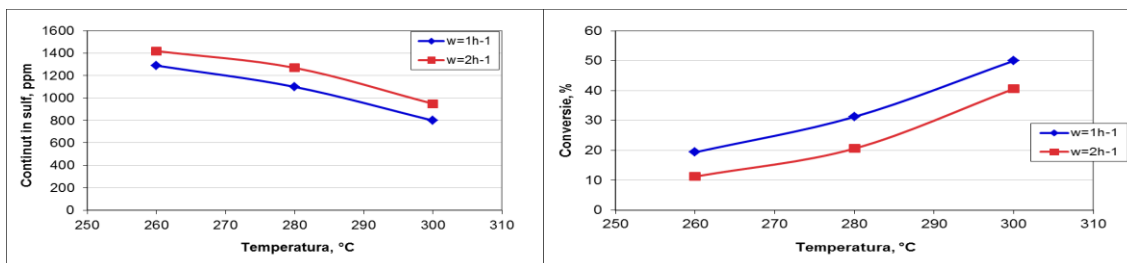
Experimentele de desulfurare cu adsorbantul grit - bentonită pe motorina (M1) s-au efectuat în condițiile următoare:

- temperatura: 260...300°C;
- presiunea: 25 bar;
- viteza volumară: 1...2 h<sup>-1</sup>;
- raport azot/ materie primă: 400 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>;
- materia primă: motorină de cracare catalitică M1 cu 1600 ppm sulf.

Parametrii de lucru la desulfurarea amestecului sintetic pe adsorbantul pe bază de grit de sablare

Proba	Parametri de lucru		
	Presiune, bar	Temperatură, °C	Viteză volumară, h <sup>-1</sup>
Grit 1	25	260	1
Grit 2	25	260	2
Grit 3	25	280	1
Grit 4	25	280	2
Grit 5	25	300	1
Grit 6	25	300	2

Se observă scăderea conținutului de sulf din motorina de cracare cu creșterea temperaturii de lucru pentru același debit de materie primă alimentat, astfel încât la 300°C conținutul de sulf scade practic la jumătate pentru  $w = 1\text{h}^{-1}$ . De asemenea, creșterea duratei de staționare (prin scăderea vitezei volumare) are ca rezultat reducerea conținutului de sulf în motorina de cracare. Pentru ambele valori ale vitezei volumare panta de variație este asemănătoare și relativ constantă pe tot domeniul de temperaturi studiat. La temperaturi de lucru relativ joase (260°C) performanțele adsorbantului grit-bentonită sunt modeste. La viteza volumară  $2\text{h}^{-1}$  la 260°C conținutul de sulf scade cu 12,5%, iar la viteza volumară de  $1\text{h}^{-1}$  și 260°C conținutul de sulf scade cu 18,75%. În condițiile de lucru conversia înregistrează valori între 11,25% și 50%.



### Adsorbantul oxid de zinc-alumină

Utilizând adsorbantul oxid de zinc-alumina s-au efectuat experimente de desulfurare a motorinei M1 în următoarele conditii:

- temperatura: 260...300°C;
- presiunea: 25 bar;
- viteza volumară: 1...2 h<sup>-1</sup>;
- raport azot/ materie primă: 400 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>;
- materia primă: motorină de cracare catalitică cu un conținut de 1600 ppm sulf.

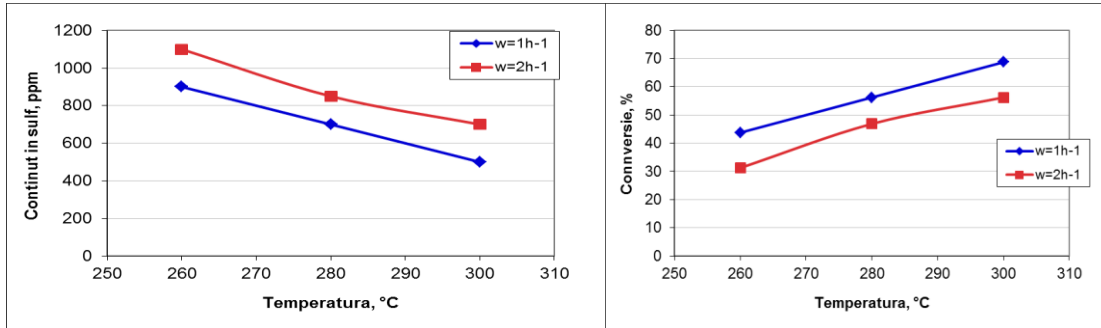
Parametrii de lucru la desulfurarea motorinei de cracare catalitica pe adsorbantul pe baza de oxid de zinc:

Proba	Parametri de lucru		
	Presiune, bar	Temperatura, °C	Viteza volumara, h <sup>-1</sup>
Z1	25	260	1
Z2	25	260	2
Z3	25	280	1
Z4	25	280	2
Z5	25	300	1
Z6	25	300	2

Variatia conținutului de sulf cu temperatura pentru motorina de cracare catalitica la două viteze volumare, 1 h<sup>-1</sup> și respectiv 2 h<sup>-1</sup>: se observă o scădere a conținutului de sulf din motorină cu creșterea temperaturii. Pentru cele două valori ale vitezei volumare



panta de variație este asemănătoare și relativ constantă pe tot domeniul de temperatură studiat. Comparativ cu adsorbantul grit-bentonită, lucrând în aceleași condiții, adsorbantul pe bază de oxid de zinc este mai eficient. La 260°C și la o viteză volumară 2h<sup>-1</sup> se înregistrează o scădere a conținutului de sulf de 31,25% iar la 300°C și aceeași viteză volumară se observă o scădere de 68,75%.



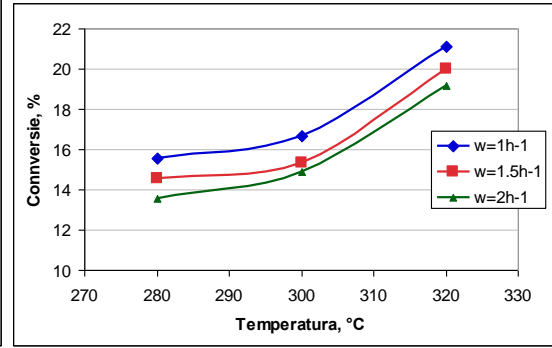
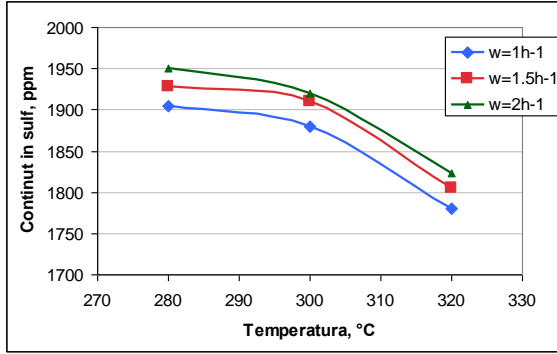
#### D) Experimentele de desulfurare pe motorina DA-M2

##### Adsorbantul oxid de calciu-bentonită

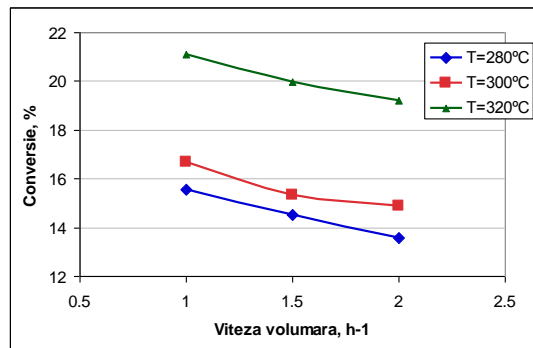
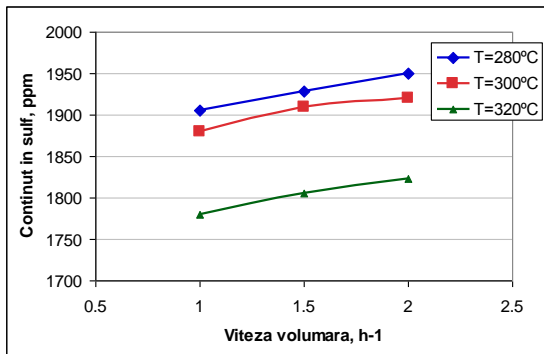
Experimentele de desulfurare a unei motorine DA s-au efectuat în următoarele condiții:

- temperatura 280...320°C
- presiunea 5 bar
- viteza volumara 1...2 h<sup>-1</sup>
- raport azot/ materie prima 400Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>
- materia prima: motorina D.A. cu 2256 ppm sulf

Variația conținutului în sulf al motorinei DA cu temperatura la 5 bar, pe un adsorbant de oxid de calciu, pentru trei viteze volumare: scăderea concentrației de sulf cu temperatura are loc cu o pantă asemănătoare între 280 și 300°C pentru cele trei viteze volumare și mai abruptă între 300 și 320°C în cazul vitezei volumare de 1 h<sup>-1</sup>.



Continutul de sulf scade odată cu creșterea temperaturii cât și cu scăderea vitezei volumare.



#### E) Experimentele de desulfurare pe benzina DA

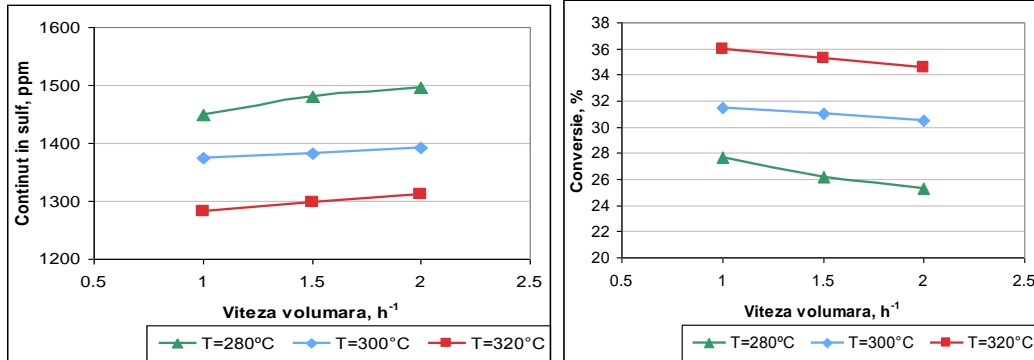
##### Adsorbantul fier metalic - bentonită

Experimentele de desulfurare a unei benzine DA s-au efectuat în următoarele conditii:

- temperatura 280...320°C;
- presiunea 5...25 bar;
- viteză volumară 1...2 h<sup>-1</sup>;
- raport azot/ materie primă 400 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>;
- materii prime: benzină DA cu 2005 ppm sulf.

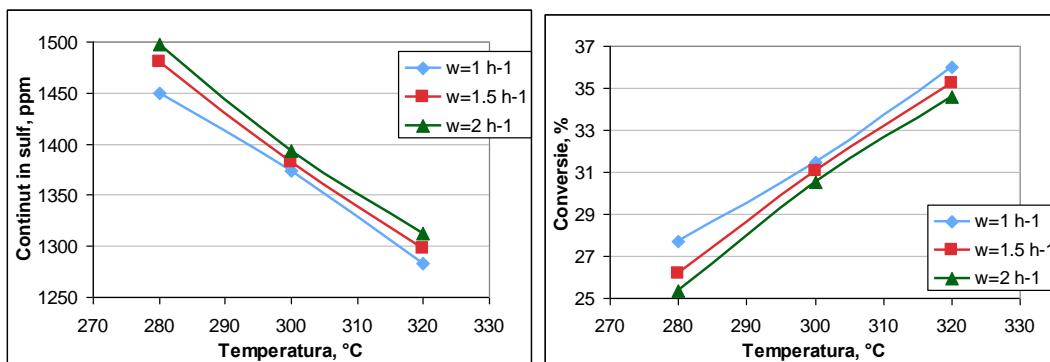
Variatia continutului de sulf cu viteza volumară pentru benzina de DA (cu un continut initial de 2005 ppm sulf): La temperaturile de 300°C și 320°C la vitezele volumare de 1 h<sup>-1</sup> și 2 h<sup>-1</sup> continutul de sulf în benzina este de 1280 ppm și 1375 ppm observandu-se o crestere usoara a acestuia la ambele temperaturi. La temperatura de

280°C, continutul de sulf din benzina de DA la o viteza volumara de  $1 \text{ h}^{-1}$  la  $2 \text{ h}^{-1}$  creste mai mult decat în cazul temperaturilor de 300 și respectiv de 320°C.

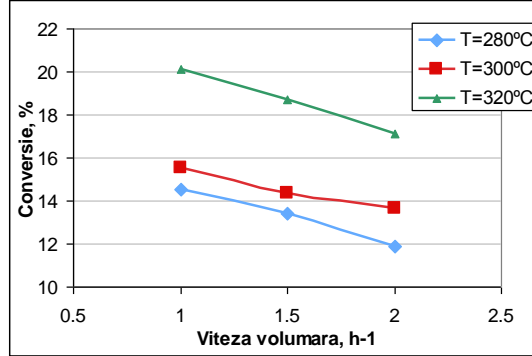
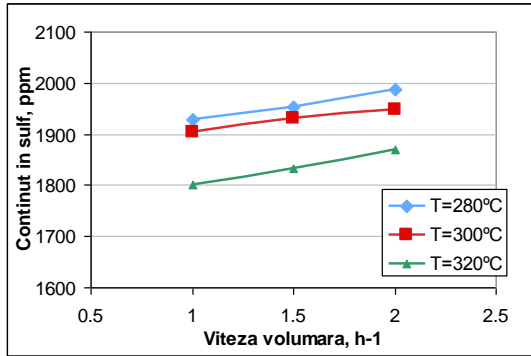


Variatia continutului în sulf al benzinei DA (cu un continut initial de 2005 ppm sulf) în urma procesului de desulfurare cu temperatura la trei valori ale vitezei volumare: Cu creșterea temperaturii concentratia de sulf scade cu o pantă asemănătoare pentru cele trei valori ale vitezei volumare.

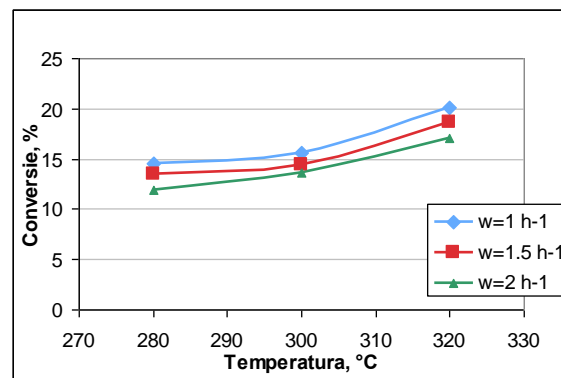
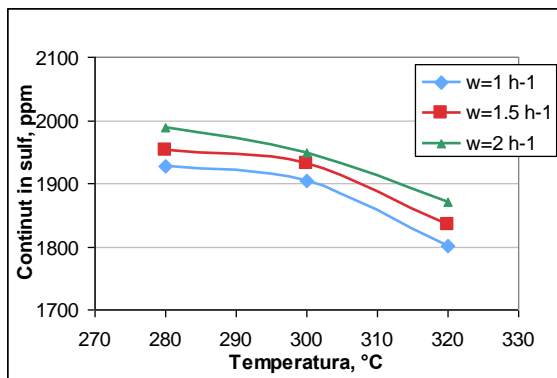
Se remarcă o scadere cu 25,34% a continutului de sulf raportat la materia primă la temperatură relativ scazuta (260°C) și viteza volumara  $w=2\text{h}^{-1}$ .



În figurile următoare este prezentată variația concentrației de sulf din motorina cu viteză volumară la trei temperaturi. Se observă creșterea concentrației de sulf și scăderea conversiei cu creșterea vitezei volumare la cele trei temperaturi.



În cazul variației conținutului de sulf cu temperatura pentru motorina de cracare cu un conținut inițial de sulf de 2256 ppm, pe adsorbantul fier metalic-bentonita la presiunea de 5 bari se observă o scădere cu o pantă mai lentă în intervalul 280-300°C decât în intervalul de temperatura 300-320°C pentru toate cele trei viteze. Se remarcă o scădere de 11,88% a conținutului de sulf raportat la materia primă la temperatură relativ scăzută (260°C) și o viteză volumară  $w=2h^{-1}$ .



Adsorbantul fier metalic-bentonita prezintă o eficiență mai bună a la desulfurarea benzinei DA comparativ cu motorina de cracare în aceleași condiții de lucru.

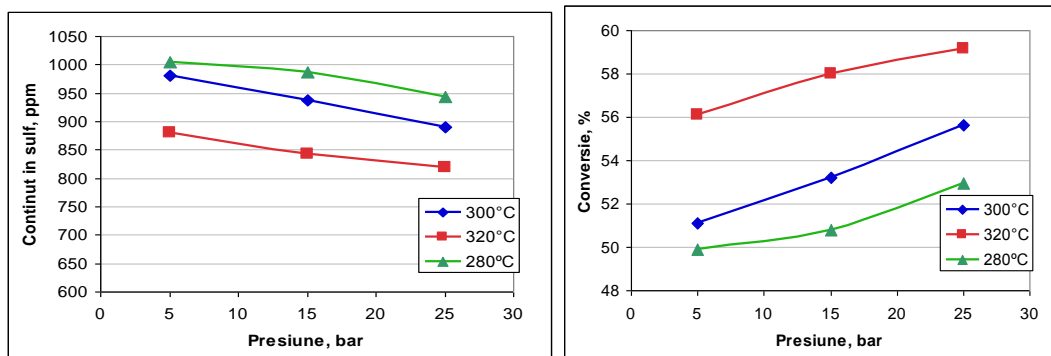
### Adsorbantul oxid de zinc-bentonita

Experimentele de desulfurare a unei benzine DA s-au efectuat în următoarele condiții:

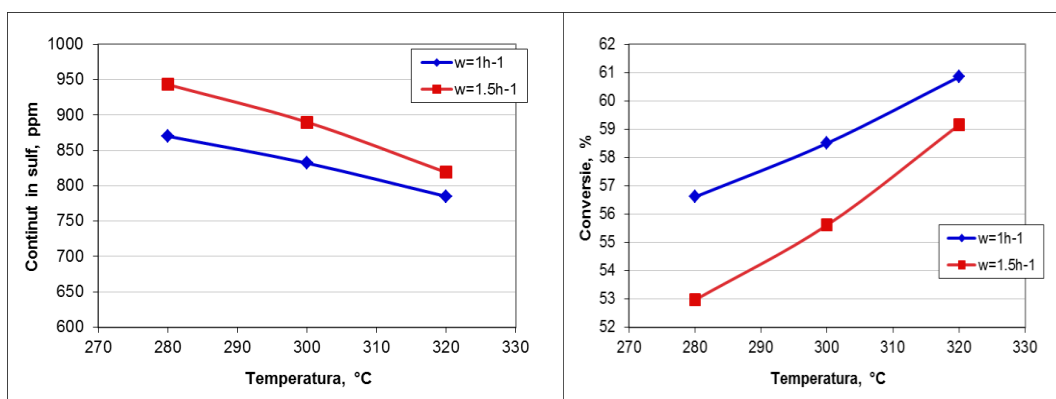
- temperatura 280...320°C

- presiunea 5...25 bar
- viteza volumară 1...1.5 h<sup>-1</sup>
- raport azot/ materie primă 400 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>
- materia primă: benzină D.A. cu 2005 ppm sulf

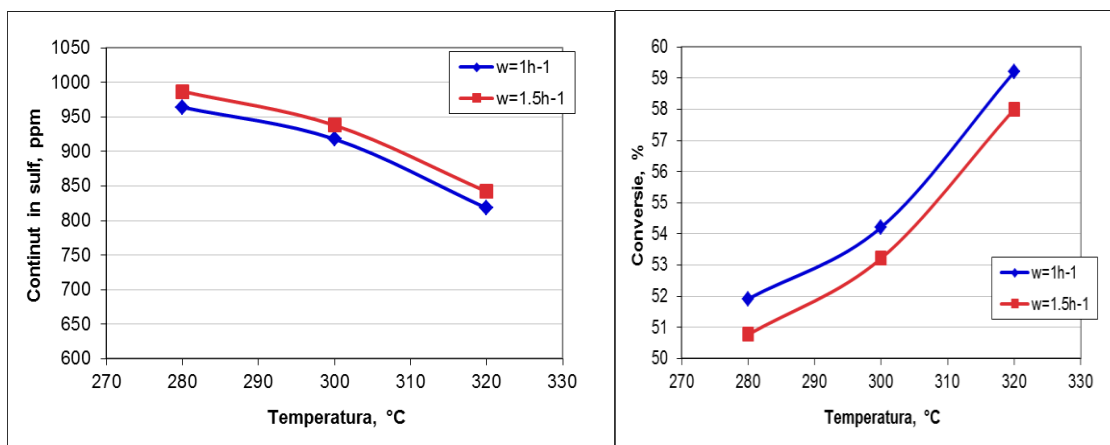
Variația conținutului în sulf al unei benzine de DA (cu 2005 ppm sulf inițial) după desulfurare cu presiunea, pe un adsorbant de ZnO la o viteză volumară de 1h<sup>-1</sup> pentru trei valori ale temperaturii de lucru (280, 300 și 320°C): Se observa că scăderea conținutului de sulf cu presiunea are loc cu o pantă lentă asemănătoare la 300 și 320°C. Conținutul de sulf la 280°C scade între 5 și 15 bari mai lent decât în intervalul de presiune 15-20 bar.



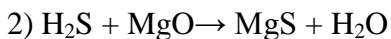
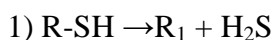
Variația conținutului în sulf al unei benzine de DA cu temperatura la 25 bar, pe un adsorbant de ZnO/bentonită, pentru două viteze volumare: Scăderea concentrației de sulf cu temperatura are loc cu o pantă asemănătoare între 280°C și 300 °C pentru cele două viteze volumare și mai abruptă între 300 și 320°C în cazul vitezei volumare de 1,5 h<sup>-1</sup>.



Variatia continutului în sulf al benzinei DA (cu 2005 ppm sulf) cu temperatura la 15 bar, pe adsorbantul ZnO/bentonită și două viteze volumare: Continutul de sulf scade cu temperatura cu aceeași alură a pantei pentru cele două viteze volumare.



În Capitolul 5 sunt prezentate considerente cinetice ale procesului de desulfurare a tiolilor alifatici. Acest proces de desulfurare se presupune ca decurge în două etape. Astfel mecanismul de reacție propus presupune ca procesul decurge prin două reacții, respectiv în prima etapă are loc eliminarea acidului sulfuric cu formarea unei olefine iar în a doua etapă acidul sulfuric este neutralizat de oxidul metalic prezent în porii adsorbantului:

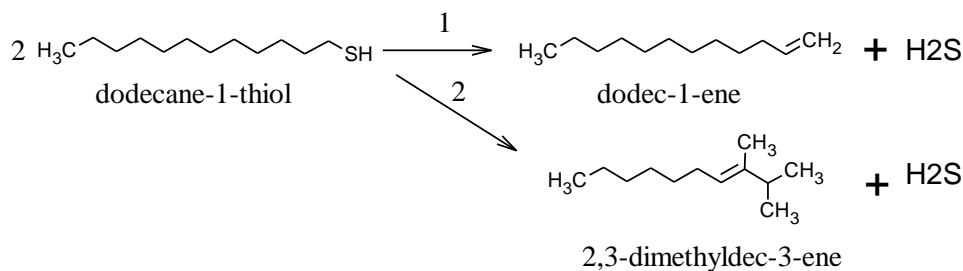


unde:  $R_1$  – alchena

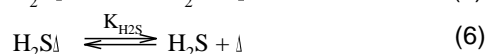
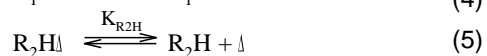
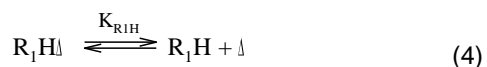
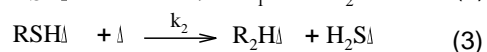
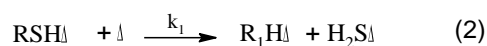
$R$  – grupa alchil

Pentru a reprezenta procesul global de desulfurare prin adsorbție reactivă se presupune ca etapa determinanta de viteză este etapa de eliminare a acidului sulfuric. Această ipoteză se bazează pe faptul că reacția de neutralizare a hidrogenului sulfurat cu oxidul de magneziu este o reacție instantanee (reacția de neutralizare acid-oxid bazic).

Procesul de desulfurare prin adsorbție reactivă a 1-dodecantiolului pe adsorbantul MgO decurge cu formarea 1-dodecenei și a 2,3-dimetil-3-decenei, ceea ce demonstrează că procesul decurge conform reacțiilor:



Considerand ca pentru reactia de eliminare a hidrogenului sulfurat etapa determinanta de viteza este reactia propriu-zisa pe suprafata adsorbantului, etapele procesului sunt urmatoarele:



Unde:

- RSH- dodecan-1-tiol

- R<sub>1</sub>H- 1-dodecena

- R<sub>2</sub>H- 2,3-dimetil-3-decena

Expresia vitezei de reactie este de tipul LHHW, fiind reprezentata de ecuatiile:

$$r_1 = \frac{k_1 K_{\text{RSH}} p_{\text{RSH}}}{(1 + K_{\text{RSH}} p_{\text{RSH}} + K_{\text{R}_1\text{H}} p_{\text{R}_1\text{H}} + K_{\text{R}_2\text{H}} p_{\text{R}_2\text{H}} + K_{\text{H}_2\text{S}} p_{\text{H}_2\text{S}})^2}$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{\text{RSH}} p_{\text{RSH}}}{(1 + K_{\text{RSH}} p_{\text{RSH}} + K_{\text{R}_1\text{H}} p_{\text{R}_1\text{H}} + K_{\text{R}_2\text{H}} p_{\text{R}_2\text{H}} + K_{\text{H}_2\text{S}} p_{\text{H}_2\text{S}})^2}$$

unde :

$k_1, k_2$  - constantele vitezelor de reactie ( mol / g ads. s bar<sup>2</sup> );

$K_i$  - constantele de echilibru la adsorbție (bar<sup>-1</sup> );

$P_i$  - presiunea partiala a componentului i din amestec (bar ).

Presiunile partiale ale componentilor sunt calculate cu ajutorul relatiilor :

$$p_j = P \frac{F_j}{\sum_{j=1}^n F_j}$$

$$F_j = F_{j0} + \sum_{i=1}^r \nu_{ij} \xi_i$$

Intrucat programul experimental s-a derulat pe un reactor cu deplasare (compozitie variabila de-a lungul stratului catalitic), s-a pornit de la ipoteza ca regimul de curgere al vaporilor este de tip piston. De asemenea s-a considerat ca variatiile de temperatura de-a lungul stratului catalitic sunt neglijabile, regimul de reactie fiind izoterm.

Evolutia procesului din reactor a fost descrisa prin modelul pseudo-omogen de curgere tip piston. Variatia compozitiei amestecului de reactie de-a lungul stratului catalitic este calculata cu ecuatiile de bilant de masa, scrise sub forma:

$$\frac{d\xi_i}{dm_{cat}} = (-r_i)$$

$\xi$  : gradul molar de avansare a reactiei mol/s

$(-r_i)$ : mol·s<sup>-1</sup>·kg<sup>-1</sup>

$m_{cat}$ : masa adsorbantului, kg.

$$k_i = A_i e^{\frac{E_i}{RT}}$$

unde:

$k_i$ - Constanta de viteza a reactiei i; i=1, 2. (mol·s<sup>-1</sup>·kg<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup>)

$E_i$ : Energie de activare (Kj/mol).

$T$ : temperatura (K).

$A_i$ : factor preexponential (mol·s<sup>-1</sup>·kg<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup>).

$$x_{RSH} = \frac{F_{RSH0} - F_{RSH}}{F_{RSH0}}$$

$$\eta_j = \frac{F_j}{F_{RSH0}}$$

$$F_j = F_{j0} + \sum_{i=1}^r \nu_{ij} \xi_i$$

unde:

$P$ -presiune totala (bar).

$p_j$ - presiune partiala a componentului j (bar).



$v_{ij}$  – coeficientul stoichiometric a speciei  $j$  in reactia  $i$ ;

$F_j$ - debitul molar a componentului  $j$  (mol/s).

Pentru estimarea parametrilor modelului cinetic s-a utilizat metoda celor mai mici patrate, metoda axata pe alegerea parametrilor modelului cinetic in asa fel incat minimizand o functie obiectiv (functie de eroare a modelului) definita ca suma patratelor diferentelor intre fractiile molare masurate experimental si cele calculate pe baza modelului cinetic propus, ale reactantului. Functia eroare in procedeul de estimare are forma:

$$SEE = \sum ([x_{i-exp} - x_{i-calc}])^2 \rightarrow min$$

unde:

$x_i$  - parametru (randament , conversie)

Datele experimentale utilizate in studiu

Temperatura (K)	Presiune (bar)	Viteza volumara, h <sup>-1</sup>	Conversia 1-dodecantiolului, (%)	Randamentul in 1-dodecena, (%)	Randamentul in 2,3-dimetil-3-decena, (%)
573	5	1	38,2378526	27,2524	11,0227414
573	5	1,5	33,267056	18,5162	7,5804648
573	5	2	30,5952529	13,2347	5,766124
593	5	1	53,4981981	38,53	9,7054803
623	5	1	72,0392693	47,32	19,83
623	5	2	5,689698	25,96	14,3531751
673	5	1	89,1885175	56,42	29,453
723	5	1,5	95,0292034	39,9528	44,08

Parametrii modelului cinetic propus pentru desulfurarea 1-dodecantiolului, obtinuti in urma modelarii sunt prezentati in tabelul urmatoar:

Parametrii modelului cinetic

Parametru	Valoarile estimate cu expresiile initiale ale vitezelor de reactie	Valoarile estimate cu expresiile simplificate ale vitezelor de reactie	Unitate de masura
A <sub>1</sub>	0,39242	0,30646	mol·s <sup>-1</sup> ·kg <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup>
A <sub>2</sub>	25,646	20,099	mol·s <sup>-1</sup> ·kg <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup>
E <sub>1</sub>	45,948	46,134	kJ/mol
E <sub>2</sub>	71,486	71,690	kJ/mol
K <sub>RSH</sub>	92,669	85,119	bar <sup>-1</sup>
K <sub>R1H</sub>	1,2549e-08	1,3177e-08	bar <sup>-1</sup>
K <sub>R2H</sub>	8,4720e-02	8,4729e-02	bar <sup>-1</sup>
K <sub>H2S</sub>	153,83	136,88	bar <sup>-1</sup>
R <sup>2</sup> (R-squer)	0,97407	0,97404	-
SSE	0,035344	0,035344	-

Valoarile obtinute pentru parametrii K<sub>R1H</sub> si K<sub>R2H</sub> evidentiaza ca practic acesti termeni nu prezinta o contributie importanta in expresiile vitezelor de reactie. Astfel ecuatiile de viteza pot fi simplificate la forma:

$$r_1 = \frac{k_1 K_{RSH} p_{RSH}}{(1 + K_{RSH} p_{RSH} + K_{H2S} p_{H2S})^2}$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{RSH} p_{RSH}}{(1 + K_{RSH} p_{RSH} + K_{H2S} p_{H2S})^2}$$

## 6. Concluzii

1. Programul experimental de desulfurare prin adsorbție reactivă a avut în vedere obținerea și testarea a șapte adsorbanti preparați prin extrudare în prezența de bentonita sau alumina.
2. Precursorii utilizați la prepararea adsorbantilor au fost obținuți fie prin macinare în moara coloidală planetară, fie prin precipitare în prezența de antiaglomeranți.

3. Atât adsorbantii preparați cât și precursorii acestora au fost caracterizați din punct de vedere fizico-chimic. Astfel precursorii au fost caracterizați prin determinarea dimensiunii particulelor utilizând difuzia dinamică a luminii.
4. Compoziția chimică a adsorbantilor cu o compoziție complexă a fost determinată prin fluorescența de raze X cu dispersie.
5. Caracteristicile texturale au fost determinate prin măsurători de adsorbție/desorbtie și izoterma azotului la temperatura de 77K. Astfel suprafața specifică a fost calculată utilizând ecuația BET în partea liniară a izotermei, volumul total de pori a fost estimat din cantitatea de N<sub>2</sub> adsorbită la presiunea relativă  $p/p_0 \sim 0.9$ , iar distribuția dimensiunilor porilor a fost obținută din ramura de desorbție a izotermei aplicând metoda BJH.
6. Izotermele de adsorbție a azotului pentru toți adsorbantii au prezentat bucla de histerezis care s-a diferențiat în funcție de natura agentului de liere. Astfel pentru adsorbantii liati în prezența de bentonită bucla de histerezis s-a extins pe un domeniu larg de presiuni relative, în timp ce pentru adsorbantul liat în prezența aluminei bucla de histerezis apare la valori mai mari ale presiunii relative a azotului.
7. Suprafața specifică a adsorbantilor liati în prezența de bentonită prezintă valori mai mici decât a adsorbantului liat în prezența aluminei. Cea mai mare suprafață specifică o prezintă adsorbantul ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aprox. 138 m<sup>2</sup>/g), urmat de adsorbantul MgO/bentonită (aprox. 90 m<sup>2</sup>/g). Adsorbantii pe bază de grit de sablare și Fe metalic pe suport de bentonită au suprafețe specifice de 5 ori mai mici, respectiv de 4 ori mai mici decât adsorbantul liat în prezența aluminei. Probabil, suprafața specifică mai mică influențează în mod negativ capacitatea de adsorbție a adsorbantilor pe baza de bentonită.
8. Cel mai mare volum de pori aparține adsorbantului ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aprox. 0,17 cm<sup>3</sup>/g), urmat de adsorbantul MgO/bentonită (aprox. 0,15 cm<sup>3</sup>/g). Cel mai mic volum de pori îl are adsorbantul pe bază de grit de sablare (aprox. 0,04 cm<sup>3</sup>/g).
9. Cel mai mare diametru mediu al porilor îl are adsorbantul MgO/bentonită (aprox. 4 nm), iar majoritatea adsorbantilor au diametru mediu al porilor de

- aprox. 3,8 nm. Toti adsorbantii au diametre medii ale porilor în domeniul mezopozilor, respectiv cuprins între 3 nm și 4 nm.
10. Distribuția mărimii particulelor de precursori obținuți prin prelucrare și folosiți la prepararea adsorbantilor a variat în funcție de metoda de prelucrare a acestora. Astfel precursorul de tip ZnO obținut prin precipitare prezintă un diametru mediu al particulelor de aprox. 3 ori mai mic decât cel obținut prin macinare (905 nm față de 301nm), în timp ce precursorul de CaO obținut prin macinare a avut un diametru mediu al particulelor la valori de aprox. 70% din diametrul precursorului de tip ZnO obținut tot prin macinare (641nm).
  11. Testele experimentale pentru adsorbția compusilor cu sulf au fost efectuate într-un reactor tubular cu strat fix în sistem continuu. Condițiile de reacție pentru testele realizate au variat pe un domeniu de variație a parametrilor larg, respectiv presiune 5-25 atm; temperatură 260-450 °C; viteza volumară ( $\omega$ ) 1 – 2 h<sup>-1</sup> și raport volumetric azot/materie primă 400Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.
  12. S-au folosit atât materii prime sintetice care conțin dimetildisulfura la o concentrație de 28,7% gr. sau amestec de tiol alifatic (1-dodecantiol) la o concentrație de 6,982% și tiol aromatic (tiofen) la o concentrație de 6,778%, cât și fracții petroliere (benzina de distilare atmosferică cu 2005 ppm sulf, motorina de cracare catalitică cu un conținut de sulf de 1600 ppm și de distilare atmosferică cu 2256 ppm sulf).
  13. În scopul evaluării performanțelor adsorbantului s-au determinat compoziția produsilor de reacție pentru amestecurile sintetice și conținutul în sulf pentru fracțiile petroliere, pe baza cărora s-a determinat conversia.
  14. S-au evidențiat corelații preliminare între performanțele procesului și natura compusilor cu sulf; astfel compusii cu sulf alifatici prezintă o reactivitate mai mare în procesul de adsorbție reactivă decât cei aromatici atât pe adsorbant de tip Cu metalic cât și pe adsorbant de tip oxid de Mg iar disulfurile alifactice prezintă cea mai mare reactivitate.
  15. Reactivitatea compusilor cu sulf în procesul de adsorbție crește cu scăderea presiunii. Conversia mai scăzută la presiuni mai ridicate se datorează probabil

- franarilor difuzionale, creșterea presiunii favorizând creșterea grosimii stratului limita de reactant.
16. Performanțele adsorbantilor de tip oxid de Zn obținut prin precipitare și de tip grit de sablare în reacția de desulfurare a dimetildisulfurii sunt ridicate. Astfel pe domeniul de variație a parametrilor studiat (presiuni de 25 atm, temperatura de 260°C...300°C și viteza volumară: 1...2 h<sup>-1</sup>) dimetildisulfura a fost complet desulfurată pe ambii adsorbanti.
  17. Performanțele adsorbantului de tip Cu metalic și cele ale adsorbantului de tip oxid de Mg în reacția de desulfurare a amestecului sintetic care conține 6,778% tiofen și 6,982% 1-dodecantiol în izooctan au fost apropiate. Creșterea temperaturii a favorizat creșterea conversiei compusilor cu sulf iar creșterea vitezei volumare a favorizat scăderea conversiei compusilor cu sulf.
  18. Desulfurarea benzinei prin adsorbție reactivă decurge cu performanțe mai ridicate decât desulfurarea motorinei. Astfel conversia procesului de desulfurare a benzinei de DA pe adsorbant de tip CaO liat cu bentonita a avut valori cu aprox. 80% mai mari decât a motorinei de DA.
  19. Creșterea suprafeței specifice și reducerea dimensiunii particulelor de adsorbant favorizează procesul de adsorbție reactivă. Astfel conversia compusilor cu sulf din motorina de CC desulfurată pe adsorbantul de tip ZnO obținut prin precipitare și liat cu alumina a avut valori cu aprox. 40% mai mari decât atunci când a fost desulfurată pe adsorbantul de tip grit de sablare.
  20. În cazul desulfurării fracțiilor petroliere, dependent de condițiile de reacție și de adsorbantul folosit s-au obținut conversii ale compusilor cu sulf cuprinse între 20% și 70%, cele mai mici conversii obținându-se în cazul desulfurării motorinei pe adsorbanti de tip CaO și Fe metalic.

## **7. Contribuții originale**

1. Sinteză, caracterizarea și testarea unor noi adsorbanti pentru desulfurarea fracțiilor petroliere.

2. Selectarea bentonitei pulverulente, o materie prima ieftina si accesibila la granularea adsorbantilor.

3. S-a studiat influenta distributiei marimii particulelor de precursor folosit la prepararea adsorbantilor asupra performantelor acestuia în procesul de desulfurare a fractiilor petroliere.

4. Studiul procesului de desulfurare a fractiilor petroliere în regim continuu în prezenta adsorbantilor sintetizati, respectiv studiul influentei temperaturii, presiunii și a vitezei volumare asupra conversiei materiei prime.

5. Am evidenciat faptul că desulfurarea prin adsorbție reactiva este mai eficienta la presiuni scazute iar reactivitatea compusilor cu sulf alifatici în procesul de adsorbție reactiva este mai ridicata decat a celor aromatici.

6. S-a studiat posibilitatea de valorificare a gritului de sablare pentru desulfurarea fractiilor petroliere prin adsorbție reactiva în regim continuu.

7. Studiul reactiei de desulfurare a fractiilor petroliere s-a efectuat atât pe adsorbantii pe baza de deseuri anorganice (grit de sablare), cât și pe adsorbanti preparati din precursori obtinuti prin precipitare in prezenta de antiaglomeranti, respectiv prin macinare in moara coloidala.

8. A fost identificata etapa determinanta de viteza si a fost elaborat un studiu cinetic al procesului de desulfurare prin adsorbție reactiva a 1-dodecantiolului pe un adsorbant de tip oxid de magneziu.

#### **Lucrări publicate sau acceptate spre publicare, cu rezultate prezentate în teză**

1. Juganaru, T., Ion, S., Buzoianu, D., A., Mihaela Bombos, M., Bombos, D., *Eficientizarea procesului de hidrofinare a unor fractii petroliere prin desulfurare partiala pe catalizatori garda*, Simpozionul stiintific interdisciplinar "ADMINISTRAREA AFACERILOR IN INDUSTRIA DE PETROL SI GAZE", inclus in evenimentul ExpoEnergie 2015 - Targ International de Energie Regenerabila, Energie Conventionala, Echipamente si Tehnologii pentru Industria de Petrol si Gaze Naturale, ROMEXPO Bucuresti, octombrie 2015.

2. Ion, C., S., Bomboș, M., Vasilievici, G., Matei, V., Bomboș, D., *Fuels Desulphurisation by Adsorbtion on Fe/Bentonite*, Revista de Chimie, 2017, 68, no.3, in press.
3. Ion, C., S., Bombos, M., Vasilievici, G., Fierascu, R., C., Dragomir, R., Bombos, D., *Fuels Desulphurisation by Adsorbtion on Blasting Grit*, Revista de Chimie, 2017, 68, no.4, in press.
4. Ion, S., Matei, V., *Hydrodesulfurization of middle petroleum distillates*, poster in Simpozion International, editia 10, ICECHIM, Bucuresti, Romania, 31-31 Oct. 2014.

### **Directii viitoare de cercetare**

1. Cercetări privind corelarea cineticii procesului de desulfurare prin adsorbție reactivă cu cea a procesului de hidrodeshulfurare a fracțiilor petroliere.
2. Optimizarea dimensiunii particulelor de precursor folosit la prepararea adsorbantului în scopul eficientizării procesului de desulfurare a fracțiilor petroliere prin adsorbție reactivă.
3. Cercetări privind corelarea capacității de adsorbție reactivă în procesul de desulfurare a fracțiilor petroliere cu compoziția și textura adsorbantului.
4. Studiul influenței metodei de reactivare a adsorbantilor epuizați asupra performanțelor procesului de desulfurare a fracțiilor petroliere prin adsorbție reactivă.