



# Fremstilling af miljøvenlig diesel



## Råolie og diesel

Råolie er råstoffet til langt den største del af de brændstoffer, vi bruger til transport – brændstoffer som vi i daglig tale kalder benzin og diesel. I denne tekst vil vi kigge lidt nærmere på diesel og den proces, som bruges til at omsætte den forholdsvis beskidte diesel fra råolien i olieraffinaderiet til en ren miljødiesel.

Diesel er en kompliceret blanding af organiske molekyler bestående af C og H (såkaldte carbonhydrider), hvor de enkelte molekyler har størrelser fra  $C_{10}$  til ca.  $C_{30}$ . Det betyder, at diesel som regel har et kogepunktsinterval fra ca.  $140^{\circ}\text{C}$  til  $400^{\circ}\text{C}$ . Fordi diesel kommer fra mikroorganismer, indeholder det også svovl og en lille del ilt. Disse grundstoffer forekommer i et utal af forskellige andre organiske forbindelser. I alt er der mange tusinde milliarder forskellige molekyler i blandingen, og nogle indeholder disse forureninger af svovl og ilt.

## Afsvovling af diesel

I olieraffinaderiet anvendes typisk en proces, der kaldes afsvovling af diesel. I den kemiske proces fjernes svovlet fra dieselen ved reaktion med brint, hvorved svovlen omdannes til gasformig  $\text{H}_2\text{S}$ , der kan adskilles fra olien.

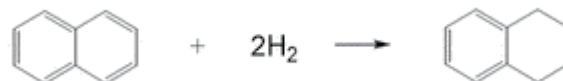
Den vigtigste grund til at afsvovle diesel er at undgå, at der dannes  $\text{SO}_2$  ved forbrændingen af svovlholdig diesel i dieselmotoren. Udledning af  $\text{SO}_2$  er den primære årsag til såkaldt sur regn, der for kun få årtier siden var et stort problem for skove og vandløb i Danmark. Heldigvis har vi herhjemme og i andre vestlige lande strenge krav til hvor meget svovl, der må være i diesel. Grænsen er på 10 ppm (ppm=parts pr. million=millionte-dele). Dvs. i 1 kg diesel må der kun være 10 mg svovl. Når svovlniveauet kommer så langt ned i processen, kaldes den ofte for ULSD = ultra-lav svovlsdiesel.

I reaktionen fjernes S fra de organiske molekyler i form af  $\text{H}_2\text{S}$  ved en reaktion, der kan se sådan ud (eksemplet er her for dibenzothiophen  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$ ):



S fjernes fra organisk molekyle

Den gasformige  $\text{H}_2\text{S}$  skilles senere nemt fra olien, og  $\text{H}_2\text{S}$  kan fx omdannes til elementært svovl ( $\text{S}_2$ ) eller til  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . I afsvovlingsprocessen sker en række andre reaktioner, der også påvirker dieselens egenskaber, som eksempelvis hydrogenering af umættede carbonhydrider:



Eksempel på hydrogenering af umættede carbonhydrider

## Afsvovlingsprocessen

Afsvovlingsprocessen foregår ved et hydrogentryk på mellem 20-100 atm, en temperatur i intervallet  $330-400^{\circ}\text{C}$  og i kemiske reaktorer på op til  $1200\text{ m}^3$ . Kontakttiden mellem føde og katalysator er udtrykt ved den såkaldte Liquid Hourly Space Velocity (LHSV), der er det antal rumfang flydende føde (beregnet ved en standard betingelse på  $15,5^{\circ}\text{C} = 60^{\circ}\text{F}$ ), der ledes gennem katalysatormassen i volumen på en time. For ULSD hydro-treating processer er  $\text{LHSV} = 0,3-2,0\text{ m}^3\text{ olie/m}^3\text{ katalysator/t}$ .

Ved reaktionsbetingelserne er en del af dieselen på gasform, så der er tre faser i reaktoren. En fast ubevægelig fase bestående af katalysatoren, der er meget porøs, og på grund af betingelserne fyldt med væske, samt en væske- og en gasfase, der begge består af de mange tusinde milliarder af carbonhydrider, der er i dieselen samt brint og brintsulfid. I væsken er der flest af de mindst flygtige komponenter (de højest kogende komponenter fra dieselen), og i gasfasen er der mest af de let-flygtige komponenter fra dieselen samt af gasserne.

Det meste brint i en diesel hydrotreater bruges til at mætte store aromater (poly-aromater) til mindre aromater (mono-aromater), men der bruges også brint til at fjerne svovl. Efter reaktoren adskilles  $\text{H}_2\text{S}$  fra den ubrugte dihydrogen, der returneres til reaktoren, hvor den blandes med frisk brint.



Figur 1:  
Billede fra elektronmikroskop af en primærkrystal i alumina (2 nm x 50 nm)

## Katalysatoren

Katalysatoren består af flere komponenter. Skabelonen er aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  – også kaldet alumina), som giver katalysatoren mekanisk stabilitet og en meget høj overflade. Og da reaktionen sker på overfladen, er høj overflade lig med høj aktivitet. Spredt ud på overfladen ligger den katalytisk aktive fase, som består af ustøkiometriske cobalt-molybdæn-sulfid eller nikkel-molybdæn-sulfid. Typisk metalindhold er 10-20% Mo og ca. 2-4% Co og/eller Ni. Katalysatorerne er udformet som ekstrudater, der ofte er cylindriske, 3-kløvere eller asymmetriske 4-kløvere. De er ca. 1,2-3,2 mm i diameter, og længden vil ofte være fra 3 til 10 mm.



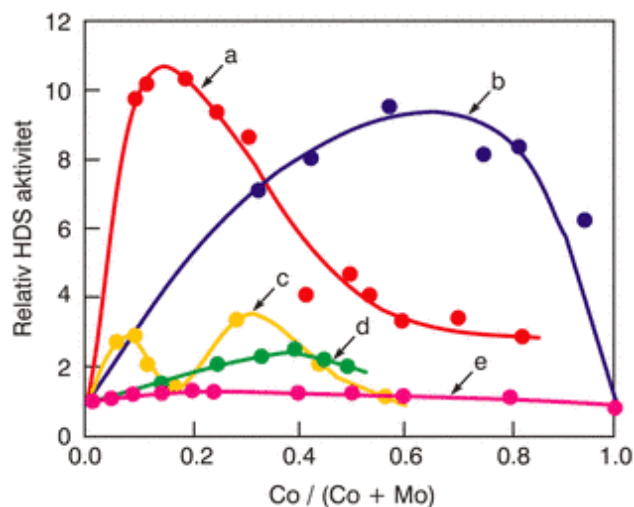
Figur 2:  
En typisk afsvovlingskatalysator (TK-605 BRIM™) fra Topsøe

## Forskning i katalysatoren

Traditionelt har udvikling af heterogene katalysatorer været baseret på et “trial-and-error” princip. Dvs. at man har fremstillet en række materialer og i en given reaktion testet deres katalytiske aktiviteter, og resultaterne af disse tests har så givet anledning til nye præparationer osv. Der foretages altså en vurdering/sammenligning af materialerne fortrinsvis på basis af deres katalytiske aktivitet uden at vide, hvordan katalysatoren ser ud og er opbygget.

Som det ses i figur 3, kan katalysatorer, der indeholder de samme metaller (Co,Ni,Mo) i samme mængder, give vidt forskellig aktivitet afhængigt af hvordan de er lavet. Aktiviteten er selvfølgelig den vigtigste parameter, men en forståelse af katalysatorens struktur ogstrukturens indflydelse på aktiviteten kan hjælpe med til at forstå, hvad der sker i katalysatoren, og dermed hjælpe med til at lave endnu bedre katalysatorer. Så kan man nemlig fokusere katalysatorfremstillingen på at forbedre netop de egenskaber i katalysatoren, som er vigtige i forhold til aktiviteten.

Figur 3





## Opgave til miljøvenlig diesel

1. Hvor mange katalysatorpartikler findes i en kubikmeter reaktor?

Pillerne er 1/16" (1" = 1 tomme = 2,62 cm) cylindre med gennemsnitlængde på 5 mm, og det kan antages af ekstrapartikulært void (luften mellem partiklerne) i reaktoren er 40%.

2. Hvad er det totale indre katalysator-overfladeareal (i procent af Danmarks overfladeareal) i en diesel afsvovler med et volumen på 500 m<sup>3</sup>?

Antag at partikeldensiteten er 0,8 g/ml, og overfladearealet i partiklerne er 200 m<sup>2</sup>/g.

3. Hvis vi har en afsvovlingskatalysator med 10 vægt-% Mo, og vi antager, at MoS<sub>2</sub>-øerne er lige store hexagoner, som i figur 3 med 6 Mo-atomer i hver retning. Mo-Mo afstanden er 3,15 Å, og der ses bort fra S-molekylerne, dvs. MoS<sub>2</sub>-øerne regnes kun til og med det yderste Mo-atom. Hvad er dispersionen, dvs. hvor stor en procentdel af overfladearealet på 200 m<sup>2</sup>/g er dækket af MoS<sub>2</sub>-øer?

Benyt evt. figur 3, og tæl de røde (Co) og blå (Mo) kugler. Antag, at alt er Mo og benyt samme vinkler. Herefter kan antal Mo-atomer tælles.

### Kilde og forfatter

Projektdirektør Kim Knudsen, Haldor Topsøe