

RAFINACE STŘEDNÍCH DESTILÁTŮ S PŘÍDAVKEM BARVENÉHO PLYNOVÉHO OLEJE

Josef Tomášek^a, Josef Blažek^a, Tomáš Bajer^b

^aVŠCHT Praha, Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Technická 5, 166 28 Praha 6

e-mail: Josef.Tomasek@vscht.cz, Josef.Blazek@vscht.cz

^bPARAMO a.s., Přerovská 560, 530 06 Pardubice

e-mail: Tomas.Bajer@paramo.cz

Na trhu lze koupit střední destiláty, které obsahují barvivo a značkovač, protože se předpokládá jejich využití k energetickým účelům jako topný olej, nebo jako palivo pro jiné než automobilové motory. Tyto destiláty mohou mít v některých případech takové vlastnosti, že po hydrogenační rafinaci mohou být použity jako složka motorové nafty. Cílem této práce bylo ověřit, zda se při jejich hydrogenační rafinaci (desulfuraci) ve směsi s běžnou surovinou odstraňuje barvivo a značkovač, a zda mohou být surovinou pro výrobu motorové nafty.

Klíčová slova: motorová nafta, topný olej, hydrorafinace, značkování

Došlo 1. 12. 2011, přijato 25. 1. 2012

1. Úvod

Motorové nafty, extra lehké topné oleje, lehké topné oleje i paliva pro některé lodní, stacionární a jiné neautomobilové vznětové motory, se vyrábějí ze středních destilátů (petrolej, plynový olej), které se získávají hlavně při atmosférické destilaci ropy a při atmosférické destilaci produktů termického a katalytického krakování a katalytického hydrokrakování výševroucích ropných frakcí a zbytků. V některých případech se k výrobě výše uvedených produktů používá také vakuový plynový olej, který se získává jako hlavová frakce při vakuové destilaci zbytku z výše uvedených atmosférických destilací. Tyto destiláty (kromě destilátů z hydrokrakování vakuových destilátů) mají obvykle velký obsah síry, proto se podrobují katalytické hydrorafinaci, kterou se obsah síry sníží na požadovanou hodnotu, a případně se upraví i jejich další vlastnosti.

Za střední destiláty se považují frakce vroucí obvykle v rozmezí cca 170 °C až 370 °C. Převážná část středních destilátů se používá k výrobě motorové nafty. Po smíchání jednotlivých středních destilátů v požadovaných poměrech musí mít vzniklá směs takové vlastnosti, aby splňovala požadavky kladené v jednotlivých státech na motorovou naftu, v Evropské unii jsou to požadavky EN 590 [1]. Hydrogenační rafinaci lze v tomto případě, kromě snížení obsahu síry pod 10 mg·kg⁻¹, mírně snížit obsah aromátů, a tím získat produkt mající vyšší cetanové číslo a menší hustotu.

Menší část středních destilátů se používá při výrobě extra lehkých topných olejů, lehkých topných olejů, některých lodních paliv, paliv pro stacionární motory a jiné speciální použití.

V Evropské unii neexistuje jednotná norma pro topné oleje a paliva pro neautomobilové motory, která by byla platná ve všech členských státech, na rozdíl od jednotné normy pro motorové nafty. Topné oleje extra lehké (TOEL), lehké topné oleje, petroleje a plynové oleje používané jako paliva pro lodní, stacionární a jiné speciální motory se vyrábějí podle různých národních standardů a podnikových norem [např. 2-5].

V tabulkách 1 až 4 jsou uvedeny vybrané požadavky kladené na vlastnosti motorové nafty a některých topných olejů. U topných olejů i motorové nafty se hodnotí hustota, viskozita a bod vzplanutí, který je důležitý zejména z bezpečnostního hlediska. Hodnoty těchto parametrů předepsané pro motorovou naftu se obvykle liší od hodnot předepsaných pro topné oleje a pro paliva pro neautomobilové motory.

Tabulka 1 Vybrané vlastnosti motorové nafty dle ČSN EN 590+A1 [1]

Vlastnost	Nafta
Cetanové číslo	min. 51,0
Cetanový index	min. 46,0
Hustota při 15 °C (kg·m ⁻³)	820 – 845
Viskozita při 40 °C (mm ² ·s ⁻¹)	2,0 – 4,5
Bod vzplanutí (°C)	min. 55
Filtrovatelnost ^a (°C)	max. 0
Obsah síry (mg·kg ⁻¹)	max. 10
Obsah polyaromátů ^b (% hm.)	max. 8,0
Obsah vody (mg·kg ⁻¹)	max. 200
Celkový obsah nečistot (mg·kg ⁻¹)	max. 24
Při 250 °C predestiluje (% obj.)	< 65
Při 350 °C predestiluje (% obj.)	min. 85
95 % obj. predestiluje při (°C)	max. 360

^a Platí pro letní druh B, pro zimní druh F max. -20 °C

^b Celkový obsah aromátů snížený o obsah monoaromátů

Předepsaný obsah síry je u topných olejů obvykle vyšší než u motorové nafty. U topných olejů není samozřejmě předepsáno cetanové číslo, které je velmi důležité u motorových naft. Z nízkoteplotních vlastností je u motorových naft předepsána filtrovatelnost za chladu, u topných olejů se obvykle předepisuje bod tekutosti. Destilační rozmezí, resp. konec destilace jsou u topných olejů a motorových naft definovány rozdílně.

Tabulka 2 Vybrané vlastnosti TOEL dle PND 33-352-94 [2]

Vlastnost	TOEL
Hustota při 20 °C (kg·m ⁻³)	max. 860
Viskozita při 20 °C (mm ² ·s ⁻¹)	max. 6
Bod vzplanutí (°C)	min. 56
Bod tuhnutí (°C)	max. -10
Obsah síry (% hm.)	max. 0,2
Do 350 °C predestiluje (% obj.)	min. 85
Obsah mechanických nečistot (% hm.)	max. 0,05

Tabulka 3 Vybrané vlastnosti TTO-L dle ČSN 65 7991/Z1 [3]

Vlastnost	TTO-L
Hustota při 15 °C (kg·m ⁻³)	max. 920
Viskozita při 40 °C (mm ² ·s ⁻¹)	6 – 20
Bod vzplanutí PM (°C)	min. 66
Bod tekutosti (°C)	max. -9
Obsah síry (% hm.)	≤ 1,0
Do 350 °C predestiluje (% obj.)	min. 80
Obsah mechanických nečistot (% hm.)	max. 0,1

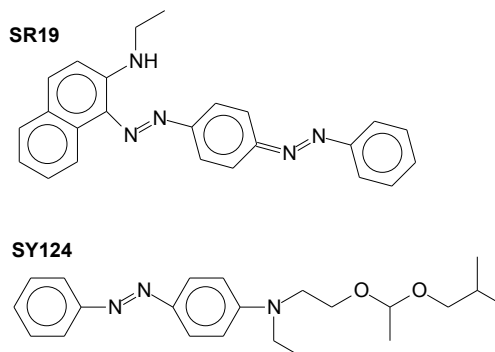
Tabulka 4 Vybrané vlastnosti topných olejů dle ASTM D-396 [4]

Vlastnost	No. 1	No. 2
Hustota při 15 °C (kg·m ⁻³)	max. 850	max. 876
Viskozita při 40 °C (mm ² ·s ⁻¹)	1,3 – 2,1	1,9 – 3,4
Bod vzplanutí (°C)	-	38
Bod tekutosti (°C)	-18	-6
Obsah síry ^a (% hm.)	max. 0,5	max. 0,5
Obsah vody a sedimentu (% hm.)	max. 0,05	max. 0,05
90 % obj. predestiluje do (°C)	max. 288	max. 338

^a V nízkosírné variantě max. obsah síry 0,05 % hm.

Topný olej extra lehký (TOEL) je určen především pro použití ve zvláště ekologicky zatížených a chráněných krajinných oblastech s požadavky na nízkosírná paliva a pro vytápění domácností. Těžký topný olej druh L (TTO-L), který se v minulosti označoval jako lehký topný olej (LTO), se používá v širokém spektru průmyslových odvětví. Oba oleje musí v Evropské unii obsahovat barvivo a značkovací látku, aby nedocházelo k jejich záměně s motorovou naftou. Také petroleje a plynové oleje pro použití ve stacionárních, lodních a jiných speciálních motorech musí obsahovat barvivo a značkovací látku.

Ke značkování a barvení minerálních olejů se v Evropské unii používají tekuté směsi značkovací látky Solvent Yellow 124 (N-ethyl-N-[2-(1-isobutoxyethoxy) ethyl]-4-(fénylazo) anilin) a červené barvivo Solvent Red 19 (N-ethyl-1-(4-(fénylazo)fénylazo)-2-naftylamin) [6,7]. Solvent Yellow 124 i Solvent Red 19 patří do skupiny aromatických azobarviv (obr. 1).

**Obr. 1** Strukturální vzorce barviva Solvent Red 19 (SR19) a značkováče Solvent Yellow 124 (SY124)

Minerální olej podléhající barvení a značkování musí obsahovat nejméně 6 mg/kg značkovací látky, a tolik červeného barviva, které olej prokazatelně zbarví [6]. Barvení a značkování topných olejů a paliv pro neautomobilové motory má zmenšit snadnost podvodné manipulace s těmito produkty, protože z motorové nafty se odvádí velká spotřební daň, na rozdíl od topných olejů (tabulka 5).

Tabulka 5 Spotřební daně z pohonných hmot a minerálních olejů platné v ČR od roku 2010 [8]

Produkt	Jednotka	Daň
Motorové benziny	Kč/1000 l	12 840
Motorové nafty	Kč/1000 l	10 950
Topný olej extra lehký ^a	Kč/1000 l	660
Těžké topné oleje ^b	Kč/t	472

^a U TOEL se zaplatí spotřební daň jako u motorové nafty, a pak se žádá o vrácení spotřební daně, 660 Kč/1000 l je nevratná část daně

^b Mezi těžké topné oleje patří i druh TTO-L

Velkoobchodní cena (bez spotřební daně) značkových středních destilátů (extra lehkých nebo lehkých topných olejů a paliv pro neautomobilové vznětové motory) může být v případě vysoké nabídky a nízké poptávky mnohem menší, než je velkoobchodní cena motorové nafty. Rafinérie, která má dostatečnou kapacitu odsiřování středních destilátů, by mohla značkováný střední destilát přepracovat na složku motorové nafty. V tomto případě je ale potřeba značkováný střední destilát hodnotit z hlediska požadavků kladených na motorovou naftu. Pozornost musí být věnována zejména obsahu aromátů, které mají nízké cetanové číslo, a destilační charakteristice. Pokud byl k výrobě značkováného středního destilátu použit lehký cyklový olej z fluidního katalytického krakování, může kromě aromátů způsobit těžkosti při odsiřování i velký obsah dusíku. Je zapotřebí odstranit také barvivo a značkováč, které byly ke značkování destilátu úmyslně přidány, protože motorové nafty se nebarví a neznačkují [1].

Využití značkováných středních destilátů pro výrobu motorové nafty nemůže být považováno za podvod-

né jednání, protože vyrobená nafta se samozřejmě dani podle platných předpisů.

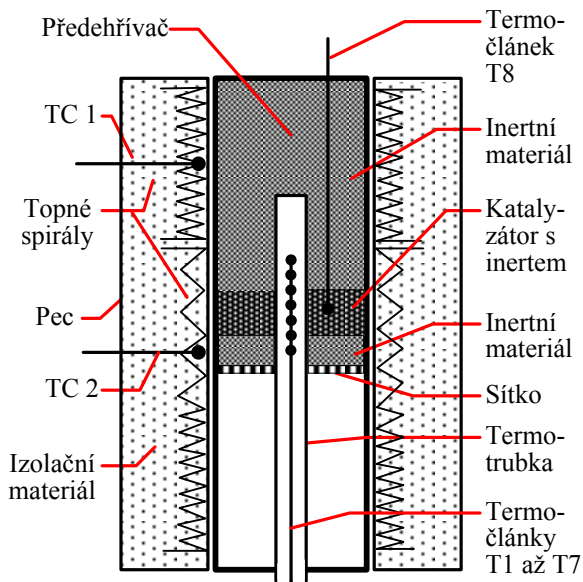
Cílem této práce bylo ověřit, zda se při hydrogenační rafinaci ze značkových plynových olejů odstraní barvivo a značkovač, a zda alespoň některé z nich mohou být surovinou pro výrobu motorové nafty.

2. Experimentální část

2.1. Provedení hydrogenační rafinace

Hydrogenační rafinace surovin byla provedena na laboratorní průtočné hydrorafinační aparatuře vyrobené Technickým odborem Chemopetrolu (nyní Unipetrol RPA) Litvínov. Aparatura je vybavena trubkovým reaktorem se skráceným ložem katalyzátoru. Surovina je nastříkována čerpadlem Lewa, typ FCMk 1 z váženého zásobníku, na vstupu do předehříváče se mísí s vodíkem. Regulace průtoku vodíku je prováděna regulátorem hmotnostního průtoku Brooks, tlak v reaktoru je udržován regulátorem Bronkhorst. Reakční směs je po průchodu reaktorem ochlazována ve vzdušném chladiči, ze kterého odchází do vysokotlakého separátoru, kde se odděluje plynná a kapalná fáze. Kapalným produktem je jímán ve spodní části vysokotlakého separátoru a periodicky odpouštěn přes ventily s antiparalelním chodem do sběrné nádoby, která slouží jako nízkotlaký separátor. Aparatura je řízena softwarem ve spojení s PC.

Zjednodušené schéma uspořádání soustavy předehříváče a reaktoru je uvedeno na obrázku 2.



Obr. 2 Schéma uspořádání předehříváče a uložení katalyzátoru (TC1, TC2 – termočlánci řídicí topení předehříváče, resp. reaktoru)

Soustavu předehříváče a reaktoru tvoří trubka o celkové délce 478 mm, její vnitřní průměr je 22 mm. Středem trubky je zespoda vedena termotruba s vnějším průměrem 4 mm. Na sítko umístěné ve střední části reaktorové trubky bylo nasypáno 15 cm³ inertního materiálu, další část byla naplněna 21 cm³ směsí

(1:1 obj.) komerčního Co-Mo/Al₂O₃ katalyzátoru (zrnění bylo upraveno na 0,25 - 0,40 mm, hmotnost 7,4 g, objem cca 11 cm³) a inertu, a horní část opět inertním materiálem (81 cm³), který slouží k předehřevu suroviny. Jako inertní materiál byly použity skleněné kuličky, zrnění 0,33 - 0,43 mm. Katalyzátor byl aktivován postupem doporučeným jeho výrobcem.

Soustava předehříváče a reaktoru je vyhřívána elektrickou pecí tvořenou dvěma topnými spirálami umístěnými na vnitřní trubce pece, izolací a vnějším pláštěm. Teplotní profil lože katalyzátoru a jeho okolí je měřen termočlánci T1 až T7. Čidla těchto termočlánců jsou umístěna v termotrube ve výšce od 2 cm do 14 cm nad sítkem (po 2 cm). Průměrná reakční teplota v katalytickém loži (T_r) byla vypočtena dle rovnice

$$T_r = \left(\frac{T_2}{2} + \frac{T_5}{2} + T_3 + T_4 \right) \div 3 \quad (1)$$

T_2 a T_5 jsou teploty na konci resp. začátku katalytického lože, a T_3 a T_4 jsou teploty uvnitř katalytického lože. Termočlánek T8 měří teplotu uvnitř lože katalyzátoru.

Průtok suroviny byl při všech experimentech 7,1 g·h⁻¹, tj. cca 8,5 cm³·h⁻¹ (objemová rychlost 0,80 h⁻¹). Hydrorafinace probíhala za tlaku 3,4 MPa a průtokem vodíku 3,8 dm³·h⁻¹. Průměrná reakční teplota se pohybovala v intervalu 350 – 370 °C.

Po ustálení reakčních podmínek a propláchnutí cest za reaktorem reakčním produktem byl kapalným produktem odebrán po dobu cca 15 h do sběrné baňky, ve které byl zbavován rozpuštěných plyných produktů. Po celou dobu odběru byl na dno baňky s produktem přiváděn vodík o průtoku 3,6 dm³·h⁻¹, aby z kapalného produktu odstraňoval sulfan. Společně se sulfanem byly odstraněny i jiné plyny a nízkovroucí sloučeniny. Po ukončení odběru byl ze stejného důvodu produkt profoukáván stejným průtokem vodíku ještě po dobu jedné hodiny. Pokud by sulfan zůstal v produktu, byl by při následné destilaci oxidován vzduchem, který je v destilační aparatuře, na elementární síru, která by zůstala v destilačním zbytku, což je samozřejmě nežádoucí.

2.2. Zpracování reakčních produktů

Z produktu získaného výše popsaným způsobem byly na destilační aparatuře Fischer HMS 500 odstraněny produkty vroucí do 150 °C. Destilace byla provedena při tlaku 5,0 kPa s refluxním poměrem 1, páry byly chlazeny na 5,0 °C. Destilace byla ukončena po dosažení teploty na hlavě kolony 64 °C (bod varu po přepočtu na 101 kPa 150 °C). Tímto způsobem byl jako destilát získán benzin, a jako destilační zbytek stabilizovaný produkt, ze kterého by se mohla vyrábět motorová nafta.

2.3. Analýza reakčních produktů

Hustota byla stanovena pomocí hustoměru DMA 48 (Anton Paar), kinematická viskozita na přístroji SVM 3000 (Anton Paar). Bod vzplanutí v uzavřeném kelímku byl stanoven podle EN 2719. Destilační zkouška surovin byla provedena podle ISO 3405. Filtrovatelnost byla měřena podle EN 116.

Stanovení obsahu dusíku a síry bylo provedeno dle ASTM D 1552-95 na přístroji Mitsubishi TOX-100. Vzorek je řízeně spalován kyslíkem v pyrolýzní peci při teplotách 800 - 1000 °C v atmosféře inertního plynu, ve spalínách je chemiluminiscenčním detektorem stanoven obsah dusíku a fluorescenčním detektorem obsah síry.

Simulovaná destilace byla provedena podle normy ASTM D2887 na plynovém chromatografu Trace GC. Pro přepočet retenčních časů na body varu byla použita kalibrační křivka, která byla získána simulovanou destilací standardní směsi n-alkanů se známými body varu. Signály detektoru byly korigovány na slepý pokus. Parametry simulované destilace jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6 Parametry simulované destilace

Předkolona	Kovová o délce 1,5 m, vnitřní průměr 0,53 mm
Analytická kolona	VARIAN WCOT ULTIMETAL (10 m x 0,53 mm), tloušťka filmu 0,17 μm
Technika nástřiku	On-column, 1 μl roztoku vzorku v sirouhlíku o koncentraci 8 - 10 mg·g ⁻¹
Nosný plyn	He, konstantní průtok 5 ml·min ⁻¹
Teplotní program	Izotermicky -30 °C po dobu 2 min, poté lineární gradient 15 °C·min ⁻¹ na teplotu 410 °C, pak izotermicky 10 min
Detektor	Plameno-ionizační (FID), teplota detektoru 430 °C

Cetanový index (CI) byl vypočten podle EN ISO 4264. Při výpočtu cetanového indexu byla použita data ze simulované destilace, která byla přepočtena na destilační křivku dle ISO 3405. Přepočet byl proveden podle ASTM D2887.

Stanovení barviva Solvent Red 19 bylo provedeno spektrofotometricky v kyvetách o tloušťce 10 mm, při vlnové délce 540 nm, s korekcí na pozadí neobarveného oleje.

Značkováč Solvent Yellow 124 byl z obarveného oleje vyextrahován do zředěné HCl (1:2). V dělicí nálevce o objemu 100 cm³ bylo 30 cm³ oleje vytřepáno 10 cm³ zředěné HCl. Spodní vrstva byla vypuštěna do odměrné baňky o objemu 50 cm³. Tento postup byl opakován ještě 2x. Baňka se spojenými extrakty byla doplněna po rysku zředěnou HCl (1:2). Stejným postupem byl vytřepán i neobarvený plynový olej. Obsah barviva v extraktu byl stanoven spektrofotometricky v kyvetách o tloušťce 10 mm, při vlnové délce 520 nm, s korekcí na pozadí extraktu neobarveného oleje.

Obsah jednotlivých skupin aromátů v surovinách a stabilizovaných produktech jejich hydrorafinace byl stanoven pomocí HPLC podle ČSN EN 12916.

Obsah benzothiofenů (BTy), dibenzothiofenů (DBTy) a benzonafthiofenů (BNTy) byl stanoven pomocí plynové chromatografie s vysoko-rozlišující hmotnostně-spektrometrickou detekcí (GC-HRMS). Při tomto vysokém rozlišení lze rozlišit molekulové ionty siriých sloučenin od molekulových iontů uhlovodíků,

kteří tvoří matici vzorku. Analýzy byly provedeny na sektorovém hmotnostním spektrometru Autospec Ultima (Waters, Velká Británie) v režimu vysokého rozlišení a selektivní detekce iontů (SIM režim). Spektrometr byl spojen s plynovým chromatografem HP6890 (Agilent, USA). Separace probíhala za podmínek uvedených v tabulce 7.

Tabulka 7 Parametry GC-HRMS

Předkolona	Integrovaná o délce 5 m
Analytická kolona	Nepolární kapilární kolona Zebtron ZB-1ms (délka 30 m, průměr 0,25 mm, tloušťka filmu 0,25 μm)
Technika nástřiku	Split 1:40, 1 μl roztoku vzorku, teplota 280 °C
Analyzovaný vzorek	Rozpuštěný v toluenu na koncentraci cca 60 mg·cm ⁻³ , vnitřní standard 1-bromonafthalen o koncentraci cca 150 μg·g ⁻¹
Nosný plyn	He, konstantní průtok 1 cm ³ ·min ⁻¹
Teplotní program	Izotermicky 50 °C po dobu 5 min, poté lineární gradient 10 °C·min ⁻¹ na teplotu 300 °C, pak izotermicky 10 min
Detektor	HRMS, elektronová ionizace (EI) 70 eV, rozlišení 5000 při 10 % sedle

Kalibrace byla provedena na směs standardů benzothiofenu (BT), vybraných C₁ až C₃ alkylovaných benzothiofenů (BTy), dibenzothiofenu (DBT), alkylovaných dibenzothiofenů (DBTy), benzonafthiofenu (BNT) a na plynový olej, ve kterém byly obsahy BTy, DBTy a BNTy stanoveny pomocí GC x GC/SCD (chemiluminiscenční detektor). Vzhledem k nedostatku standardů siriých sloučenin s větším počtem atomů uhlíku v alkylsubstituentech (4 a více atomů uhlíku), je obsah těchto siriých sloučenin zatížen větší chybou (stanovení je semikvantitativní).

3. Výsledky a diskuse

Vlastnosti barveného plynového oleje (dále B-PO) a standardní suroviny používané na výrobu motorové nafty v rafinérii Paramo (dále HDS1) jsou uvedeny v tabulkách 8 a 9. Surovina HDS1 byla v rafinérii odebrána v dubnu 2011.

Surovina B-PO měla ve srovnání se surovinou HDS1 mírně větší hustotu a viskozitu (tabulka 8), což je způsobeno mírně větším obsahem aromatických sloučenin (tabulka 9) a větším obsahem podílů vrocích nad 350 °C (tabulka 8). Z hlediska hydrorafinace je příznivý výrazně menší obsah síry u suroviny B-PO.

Surovina B-PO byla podrobena hydrorafinaci ve směsi se standardní surovinou HDS1. Směs obsahovala 15 % obj. B-PO (směs je dále označována SS15). Vybrané vlastnosti této směsné suroviny jsou uvedeny v tabulkách 10 a 11 společně s vlastnostmi standardní suroviny na výrobu motorové nafty, která byla v rafinérii PARAMO odebrána v květnu 2004 (dále

HDS2). Surovina HDS2 byla podrobena hydrorafinaci za podobných podmínek jako surovina SS15.

Tabulka 8 Vybrané vlastnosti surovin B-PO a HDS1

Vlastnost	B-PO	HDS1
Hustota při 15 °C (kg·m ⁻³)	840	832
Viskozita při 40 °C (mm ² ·s ⁻¹)	2,84	2,31
Bod vzplanutí PM (°C)	71	46
Obsah síry (% hm.)	0,17	0,70
Obsah dusíku (mg·kg ⁻¹)	174	-
Obsah polyaromátů ^a (% hm.)	9,1	7,0
Filtrovatelnost (°C)	-3	-
Bod tuhnutí (°C)	-24	-
Při 350 °C předestiluje (% obj.)	89	94
95 % obj. předestiluje při (°C)	369	-
Cetanový index	51	-
Obsah barviva (mg·kg ⁻¹)	11,2	-
Vzhled	tmavě červený	světle žlutý

^a Dle EN 12 916, u HDS1 stanoveno dopočtem, viz obsah aromátů v tab. 9.

Tabulka 9 Obsah aromátů v surovinách B-PO a HDS1

Typ sloučenin	B-PO	HDS1 ^a
Monoaromáty (% hm.)	20,1	20,3
Diaromáty (% hm.)	7,7	6,6
Triaromáty a vyšší (% hm.)	1,4	0,3

^a Dopočtené hodnoty ze složení směsi SS15 a obsahu aromátů v surovinách SS15 a B-PO (tab. 11)

Tabulka 10 Vybrané vlastnosti surovin SS15 a HDS2

Vlastnost	SS15	HDS2
Hustota při 15 °C (kg·m ⁻³)	833	840
Viskozita při 40 °C (mm ² ·s ⁻¹)	2,38	2,74
Obsah síry (% hm.)	0,66	0,70
Obsah dusíku (mg·kg ⁻¹)	124	163
Obsah polyaromátů ^a (% hm.)	7,4	8,2
Filtrovatelnost (°C)	-9	-7
Při 250 °C předestiluje (% obj.)	43	37
Při 350 °C předestiluje (% obj.)	94	92
95 % obj. předestiluje při (°C)	353	358
Cetanový index	50	50
Obsah barviva (mg·kg ⁻¹)	1,68	-
Obsah značkovače (mg·kg ⁻¹)	0,13	-

^a Dle EN 12 916

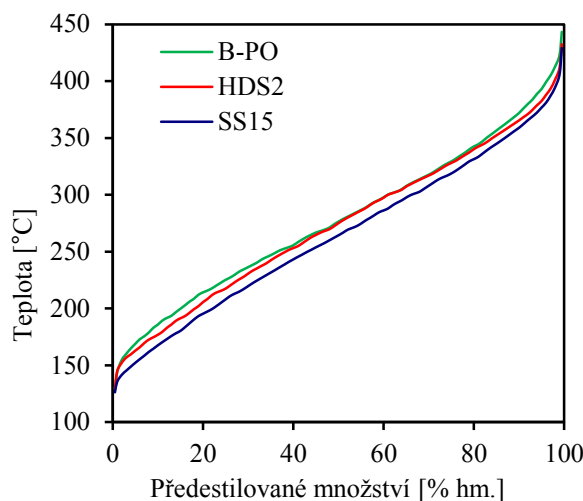
Tabulka 11 Obsah aromátů v surovinách SS15 a HDS2

Typ sloučenin	SS15	HDS2
Monoaromáty (% hm.)	20,3	21,0
Diaromáty (% hm.)	6,8	7,6
Triaromáty a vyšší (% hm.)	0,5	0,6

Z porovnání údajů uvedených v tabulkách 8 a 10 je zřejmé, že surovina HDS2 měla ve srovnání se surovinou HDS1 mírně větší hustotu a viskozitu, což je způsobeno větším obsahem podílů vrocích nad 350 °C a s tím souvisejícím mírně větším obsahem aromatických sloučenin (tabulky 9 a 11). Obsah síry byl u obou surovin srovnatelný (tabulky 8 a 10).

Ve srovnání se surovinou HDS2 měla směšná surovina SS15 menší obsahy síry, dusíku a aromatických sloučenin, menší hustotu a viskozitu. Cetanový index obou surovin byl stejný.

Destilační křivky surovin B-PO, HDS2 a SS15 získané simulovanou destilací jsou uvedeny na obrázku 3. Z obrázku je zřejmé, že destilační rozmezí suroviny SS15 je posunuto k nižším teplotám varu ve srovnání se surovinami HDS2 a B-PO. To je způsobeno zejména tím, že surovina SS15 obsahovala 85 % obj. relativně lehčí suroviny HDS1.



Obr. 3 Destilační křivky surovin B-PO, HDS2 a SS15 získané simulovanou destilací

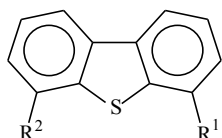
V tabulce 12 jsou uvedeny obsahy síry vázané v benzothiofenu (BT), C₁ až C₁₁₊ alkylovaných benzothiofenech (BTy), dibenzothiofenu (DBT), C₁ až C₅₊ alkylovaných dibenzothiofenech (DBTy), benzenaftiofenu (BNT) a C₁ až C₃₊ alkylovaných benzenaftiofenech (BNTy) v surovinách B-PO a HDS2 (číslo u C znamená celkový počet atomů uhlíku v alkylových substituentech, C₅₊ vyjadřuje 5 a více atomů uhlíku).

Z údajů uvedených v tabulce 12 je zřejmé, že surovina B-PO měla v souladu s menším obsahem síry výrazně menší obsahy BTy a C₅₊DBTy, obsah BNTy byl ale v B-PO větší než v HDS2.

Z hlediska desulfurace je významný zejména menší obsah síry v C₃DBTy až C₅₊DBTy suroviny B-PO, mezi kterými jsou i DBTy alkylované v polohách 4 a 6, ze kterých se síra velmi obtížně odstraňuje díky prostorovému bránění atomu síry takto umístěnými alkylovými substituenty (obr. 4).

Tabulka 12 Obsah síry vázané v BTy, DBTy a BNTy (mg/kg) v surovinách B-PO a HDS2

Sloučenina	B-PO	HDS2
BT	4	0
C ₁ BTy	10	8
C ₂ BTy	30	89
C ₃ BTy	57	181
C ₄ BTy	32	200
C ₅ BTy	21	148
C ₆ BTy	61	132
C ₇ BTy	50	140
C ₈ BTy	51	123
C ₉ BTy	28	113
C ₁₀ BTy	17	105
C ₁₁₊ BTy	53	243
DBT	8	53
C ₁ DBTy	103	146
C ₂ DBTy	190	163
C ₃ DBTy	151	171
C ₄ DBTy	78	126
C ₅₊ DBTy	61	284
BNT	16	4
C ₁ BNTy	82	9
C ₂ BNTy	116	6
C ₃₊ BNTy	52	3
Suma BTy	413	1 480
Suma DBTy	591	943
Suma BNTy	266	22
Celkem	1 270	2 445

**Obr. 4** Struktura 4,6-dialkyl-DBT

V surovině B-PO byla síra vázána hlavně ve formě DBTy (tabulka 13), menší část ve formě BTy, BNTy a TMS (thiofenů, merkaptanů (thiolů), sulfidů, aj.). Obsah síry ve formě TMS byl stanoven dopočtem z celkového obsahu síry uvedeného v tabulce 8 resp. 10 a obsahu síry ve formě BTy, DBTy a BNTy, které jsou uvedeny v tabulce 12. V surovině HDS2 byla větší část síry vázána ve formě BTy (21 % hm.) a TMS (64 % hm.), menší část ve formě DBTy a jen 1 % hm. ve formě BNTy.

Hydrogenační rafinaci suroviny SS15 při reakčních teplotách 350, 360 a 366 °C byly získány produkty označované SS15-350, SS15-360 a SS15-366. Výtěžek stabilizovaných produktů hydrorafinace byl ve všech případech 98,0 - 98,5 % hm. Všechny produkty hydrorafinace směsné suroviny SS15 měly světle žlutou

barvu, v žádném z těchto produktů nebyl stanoven značkovací (detekční limit 0,02 mg·dm⁻³ [9]) ani barvivo.

Tabulka 13 Relativní obsah síry vázaný v různých typech sloučenin (% hm.) v surovinách B-PO a HDS2

Typ sloučenin	B-PO	HDS2
BTy	24	21
DBTy	35	14
BNTy	16	1
TMS ^a	25	64

^a Obsah stanovený dopočtem

Z údajů uvedených v tabulce 14 je zřejmé, že všechny produkty hydrorafinace suroviny SS15 měly obsah síry pod 10 mg/kg, čímž splnily limit požadovaný pro motorovou naftu (tabulka 1). S klesající průměrnou reakční teplotou hydrorafinace mírně rostl obsah síry v produktech, ostatní sledované vlastnosti se příliš neměnily. Také z hlediska dalších hodnocených vlastností vyhovovaly všechny produkty hydrorafinace suroviny SS15 parametrům předepsaným pro letní druh motorové nafty (tabulka 1).

Tabulka 14 Vlastnosti stabilizovaných produktů hydrorafinace suroviny SS15

Vlastnost	SS15-350	SS15-360	SS15-366
Hustota při 15 °C (kg·m ⁻³)	831	829	830
Viskozita při 40 °C (mm ² ·s ⁻¹)	2,56	2,51	2,50
Obsah síry (mg·kg ⁻¹)	6	4	3,5
Obsah dusíku (mg·kg ⁻¹)	25	22	18
Obsah polyaromátů ^a (% hm.)	2,2	2,9	2,9
Filtrovatelnost (°C)	-8	-8	-8
Cetanový index	53	53	53
Při 350 °C předestiluje (% obj.)	95	95	95
95 % obj. předestiluje při (°C)	352	349	350

^a Dle EN 12 916

Z porovnání obsahu aromátů v surovině SS15 (tabulka 11) a v produktech její hydrorafinace (tabulka 15) je zřejmé, že při hydrorafinaci většina polyaromátů a diaromátů přešla na monoaromáty, a ty částečně na nasycené uhlovodíky. V důsledku těchto změn došlo ke zlepšení cetanového indexu produktů o cca 3 jednotky.

Tabulka 15 Obsah aromátů ve stabilizovaných produktech hydrorafinace suroviny SS15 (% hm.)

Typ sloučenin	SS15-350	SS15-360	SS15-366
Monoaromáty	20,9	21,5	21,3
Diaromáty	2,0	2,6	2,7
Triaromáty a vyšší	0,2	0,3	0,3

Hydrogenační rafinaci suroviny HDS2 při reakčních teplotách 365 a 370 °C byly získány produkty

označované HDS2-365 a HDS2-370. Výtěžek stabilizovaných produktů hydrorafinace byl v obou případech 98,0 - 98,5 % hm. Vlastnosti a skupinové složení těchto produktů jsou uvedeny v tabulkách 16 a 17.

Tabulka 16 Vlastnosti stabilizovaných produktů hydrorafinace suroviny HDS2

Vlastnost	HDS2-365	HDS2-370
Hustota při 15 °C (kg·m ⁻³)	833	834
Viskozita při 40 °C (mm ² ·s ⁻¹)	2,78	2,82
Obsah síry (mg·kg ⁻¹)	12,5	4,0
Obsah dusíku (mg·kg ⁻¹)	27	24
Obsah polyaromátů ^a (% hm.)	3,2	3,6
Filtrovatelnost (°C)	-6	-6
Cetanový index	53	53
Při 350 °C predestiluje (% obj.)	94	94
95 % obj. predestiluje při (°C)	355	354

^a Dle EN 12 916

Tabulka 17 Obsah aromátů ve stabilizovaných produktech hydrorafinace suroviny HDS2 (% hm.)

Typ sloučenin	HDS2-365	HDS2-370
Monoaromáty	21,9	22,8
Diaromáty	2,9	3,3
Triaromáty a vyšší	0,3	0,3

Produkt hydrorafinace standardní suroviny HDS2 získaný při teplotě hydrorafinace 365 °C měl mírně větší obsah síry, než je požadováno pro motorovou naftu. Produkt HDS2-370 z hlediska hodnocených vlastností parametrům motorové nafty vyhověl (tabulky 1 a 16).

Produkty hydrorafinace suroviny SS15 měly, ve srovnání s produkty hydrorafinace suroviny HDS2 získanými při srovnatelné reakční teplotě, mírně menší obsah síry, což svědčí o tom, že desulfurace suroviny SS15 byla snadnější. Ostatní vlastnosti produktů hydrorafinace obou surovin byly podobné, rozdíly byly způsobeny rozdílnými vlastnostmi surovin, ze kterých byly připraveny.

Z výše uvedené diskuse výsledků analýz surovin a získaných produktů hydrorafinace je zřejmé, že pro odsíření suroviny HDS1 obsahující 15 % barveného plynového oleje B-PO na obsah síry těsně pod 10 mg·kg⁻¹ by se mohly, ve srovnání se standardní surovinou HDS2, použít mírnější reakční podmínky.

4. Závěr

Hydrogenační rafinací směsí standardních surovin pro výrobu motorové nafty a některých barvených plynových olejů, které se používají jako topný olej nebo palivo pro nesilniční motorová vozidla, lze vyrobit motorovou naftu, která splňuje požadavky normy

EN 590+A1. Při hydrorafinaci dojde k odstranění značkovače i barviva, které byly použity k označení barveného plynového oleje.

Poděkování

Práce byla financována z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT (Rozhodnutí č. 21/ 2011), a s podporou společnosti PARAMO a.s.

Literatura

1. ČSN EN 590 + A1 Motorová paliva – Motorové nafty – Technické požadavky a metody zkoušení.
2. Unipetrol RPA: TOT R2 málosimý. Extra lehký topný olej, základní kvalitativní parametry. PND 33-352-94, <http://www.unirpa.com/cs/nabidka-produktu/> (staženo 27. 5. 2011).
3. ČSN 65 7991 Ropné výrobky – Topné oleje – technické požadavky a metody zkoušení.
4. ASTM D-396, 2010, Standard specification for fuel oils. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
5. British Standard BS 2869 Specification for fuel oils for agricultural, domestic and industrial engines and boilers.
6. Vyhláška 61/2007 Sb. kterou se stanoví podrobnosti značkování a barvení vybraných minerálních olejů a značkování některých dalších minerálních olejů.
7. Chemindustry: C.I. Solvent Red 19 <http://www.chemnet.com/> (staženo 9. 6. 2011).
8. Zákon 353/2003 Sb o spotřebních daních ve znění pozdějších předpisů; <http://aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/> (staženo 9. 6. 2011).
9. Linsinger T., Koomen G., Emteborg H., Roebben G., Kramer G., Lamberty A.: Validation of the European Union's Reference Method for the Determination of Solvent Yellow 124 in Gas Oil and Kerosene. Energy & Fuels 2004, 18, 1851 – 1854.

Summary

Josef Tomášek^a, Josef Blažek^a, Tomáš Bajer^b
^a Institute of Chemical Technology, Prague
^bPARAMO, a.s.

Hydrotreating of middle distillates and marked gas oil blend

Marked gas oils with different properties are available in market. These gas oils are used for heating systems in commercial buildings and domestic houses with outside boilers. They are also used for agricultural, industrial and marine diesel engines. Prices of the products can be sometimes lower than the diesel oil ones. Hydrotreating of standard middle distillates and certain marked gas oil mixtures can produce diesel oil with good quality. Dye and marker admix to the gas oils are eliminated during the hydrotreating.