

VLIV SNÍŽENÍ KONCE DESTILACE SUROVINY NA JEJÍ HYDRORAFINACI A VLASTNOSTI MOTOROVÉ NAFTY

Josef Blažek^a, Daniel Maxa^a, Josef Chudoba^b

^aÚstav technologie ropy a alternativních paliv, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

^bLaboratoř hmotnostní spektroskopie, centrální laboratoře, VŠCHT Praha

e-mail: Josef.Blazek@vscht.cz

Práce se zabývá porovnáním hydrorafinace běžné suroviny na výrobu motorové nafty, a suroviny ochuzené rektifikací o cca 5 % obj. látek s teplotou varu z konce jejího destilačního rozmezí. Upravená surovina byla zbavena většiny benzothiofenů s jedenácti a více uhlíky v alkylsubstituentech, dibenzothiofenů se čtyřmi a více uhlíky v alkylsubstituentech, téměř všech benzonafthiofenů, části polyaromatických uhlovodíků a polárních látek, a části sloučenin obsahujících dusík. Obě suroviny byly podrobeny katalytické hydrorafinaci za stejných reakčních podmínek. V souladu s rozdílnými vlastnostmi surovin měl stabilizovaný produkt hydrorafinace upravené suroviny nižší konec destilace a menší obsahy síry a dusíku. Ostatní vlastnosti produktů hydrorafinace obou surovin se příliš nelišily. Převážná část síry, která byla identifikována v produktech hydrodesulfurace obou surovin, byla vázána ve formě dibenzothiofenů se dvěma a více atomy uhlíku v alkylsubstituentech.

Klíčová slova: hydrodesulfurace, hydrorafinace, dibenzothiofen, destilační křivka, plynový olej, motorová nafta

Došlo 6. 3. 2012, přijato 13. 6. 2012

1. Úvod

Na výrobce motorových paliv je vyvíjen velký tlak jak ze strany vládních organizací, tak výrobců motorových vozidel, aby zlepšovali kvalitu motorové nafty. Ve státech Evropské unie (EU) se postupně snižoval povolený obsah síry v motorové naftě až na v současnosti maximální povolené množství 10 mg·kg⁻¹. Byly zavedeny limity pro obsah polyaromátů, maximální hustota se snížila na 845 kg·m⁻³ (tabulka 1) a hodnota cetanového čísla se zvýšila na 51 jednotek [1-3].

Tabulka 1 Přehled změn vybraných kvalitativních požadavků na motorovou naftu v EU

Platnost (rok)	Obsah síry (mg·kg ⁻¹)	Obsah polyaromátů (% hm.)	Maximální hustota (kg·m ⁻³)
1994	max. 2 000	n	860
1996	max. 500	n	860
2000	max. 350	max. 11	845
2005	max. 50	max. 11	845
2011	max. 10	max. 8	845

n - nespecifikováno

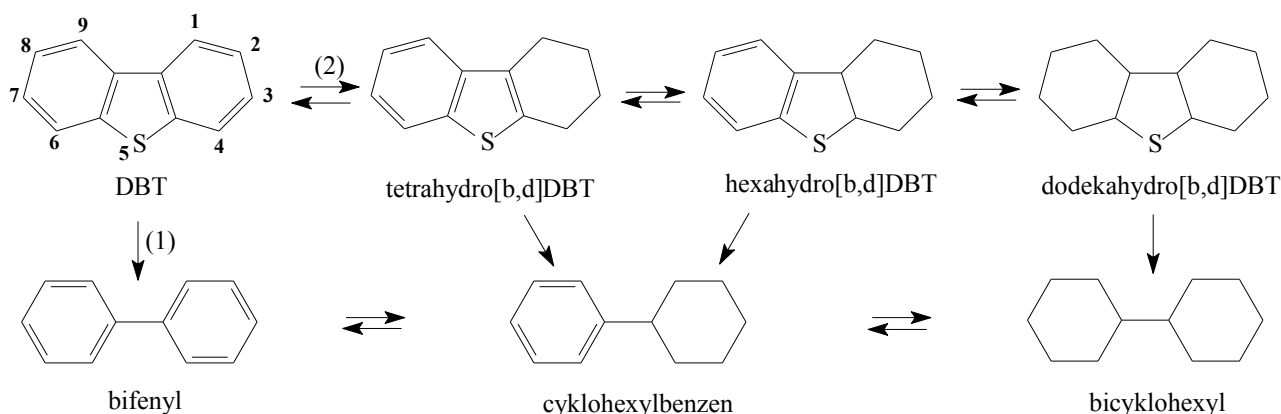
Nejpoužívanější metodou na odstranění sirných sloučenin z ropných frakcí používaných při výrobě motorové nafty je katalytická hydrodesulfurace (HDS). Sloučeniny obsahující síru jsou v jednotkách HDS přeměněny na sulfan a odpovídající uhlovodíky. Sulfan je z plynných produktů HDS odstraněn nejčastěji vypírkou etanolaminy, a po vytěsnění z prací kapaliny je v Clausově procesu přeměněn na elementární síru.

Síra se ve středněvroucích ropných frakcích vyskytuje obvykle ve formě thiolů, alifatických a cyklických sulfidů, disulfidů, thiofenů, benzothiofenů, dibenzothiofenů, a rovněž jejich alkylderivátů. Nejsnáze podléhají desulfuraci alkanické sulfidy, disulfidy, cyklické sulfidy a thioly, hůře pak thiofeny, a nejhůře se odstraňuje síra z aromatických struktur benzothiofenů (BTy), dibenzothiofenů (DBTy) a dalších polyaromatických sirných sloučenin [4,5].

Vyšší reaktivita sulfidů, disulfidů a thiolů při hydrodesulfuraci souvisí s tím, že volný elektronový pár na atomu síry není, na rozdíl od BTy a DBTy, v konjugaci s elektrony aromatického kruhu [4].

Čím těžší je ropná frakce, tj. čím vyšší má teplotu varu, tím více obsahuje heteroatomů, a tím větší část síry je vázána v hůře odbouratelných aromatických strukturách.

K HDS sulfidů, disulfidů a thiolů dochází prostou hydrogenolýzou vazby C–S [4]. Naproti tomu hydrodesulfurace DBTy může být uskutečňována dvěma reakčními cestami (obr. 1). Atom síry je buď z molekuly DBT odstraněn přímou hydrogenolýzou vazby C–S (1), nebo až po předchozí hydrogenaci alespoň jednoho aromatického kruhu (2) [5,6]. Oba tyto reakční mechanismy se uplatňují současně, avšak na odlišných typech aktivních center katalyzátoru [6]. V malém rozsahu pak může probíhat další hydrogenace vzniklých sloučenin a jejich štěpení na benzen a cyklohexan [5]. Za určitých podmínek pak může dojít i k otevření vzniklých cykloalkanových kruhů za vzniku alkylsubstituentů zbývajících cykloalkanových nebo aromatických kruhů, a případně i izoalkanů [7]. To, jaká reakce bude převažovat, závisí na typu sirné sloučeniny, reakčních podmínkách a vlastnostech katalyzátoru [5,6].



Obr. 1 Znárodnění reakčního mechanismu hydrodesulfurace dibenzothiofenu (DBT)

Reaktivita thiofenických sloučenin při HDS klesá ve směru: thiofen > alkylovaný thiofen > benzothiofen (BT) > alkylovaný BT > dibenzothiofen (DBT) a DBT alkylovaný mimo polohy 4 a 6 > dialkylDBT alkylovaný v polohách 4 a 6 (4,6-DADBT) [4,6]. Reaktivita dále výrazně klesá s velikostí alkylových substituentů v polohách 4,6 [8]. Problémy při odsiřování 4,6-DADBT jsou způsobeny tím, že alkyly v polohách 4 a 6 stíní atom síry, tím znesnadňují adsorpci molekuly na aktivní centra katalyzátoru. Tento atom síry je proto velmi obtížně odstranitelný. Při desulfuraci 4,6-DADBT pak často převažuje hydrogenační cesta. Nejprve je hydrogenován alespoň jeden aromatický kruh 4,6-DADBT, tím se zmenší prostorová překážka pro adsorpci atomu síry na aktivní centra katalyzátoru, a umožní následná hydrodesulfurace [6]. Hydrodesulfuraci 4,6-DADBT proto usnadňují katalyzátory, které mají větší hydrogenační aktivitu, např. Ni-Mo/Al₂O₃ [6,9].

Hydrodesulfuraci 4,6-DADBT usnadňují také acidobazické katalyzátory, jejichž účinkem dochází k izomerizaci alky substituentů, a tím k přesunu alkylů z polohy 4 a/nebo 6 [4].

Katalytická HDS plynových olejů je negativně ovlivňována také dalšími sloučeninami v reakční směsi, zejména heteroslučeninami obsahujícími dusík, a polyaromatickými uhlovodíky. Obecné pořadí inhibice HDS se zvětšuje v řadě: nasycené a monoaromatické uhlovodíky < kondenzované polyaromáty \approx kyslíkaté sloučeniny \approx sulfan < organické sírné sloučeniny < bazické dusíkaté sloučeniny [10].

Organické heteroslučeniny obsahující dusík jsou obecně méně reaktivní než obdobné sírné sloučeniny.

Zvažuje se další zpřísnění limitů některých vlastností motorových naft. Navrhováno je snížení maxima teploty, při které předestiluje 95 % obj. vzorku, zavedení limitu pro celkový obsah aromátů, snížení obsahu polyaromátů (v tomto případě se za polyaromáty považují aromatické uhlovodíky se dvěma a více aromatickými kruhy v molekule), a s tím spojené zvýšení cetanového čísla a snížení hustoty [11]. Jako příklad jsou v tabulce 2 porovnány požadavky na vybrané vlastnosti

motorové nafty dle v Evropské unii platné normy EN 590, a společné požadavky Evropské asociace výrobců automobilů (ACEA), Sdružení evropských výrobců automobilů, Asociace výrobců motorů (EMA) a Asociace japonských výrobců automobilů, které jsou uvedeny v dokumentu Worldwide Fuel Charter (WWFC) [11].

Tabulka 2 Vybrané vlastnosti motorové nafty dle normy EN 590 a požadavků WWFC [11]

Vlastnost	EN 590	Kategorie dle WWFC	
		3	4
Cetanové číslo	51	53	55
Hustota při 15 °C (kg·m ⁻³)	820 - 845	820 - 840	820 - 840
Obsah síry (mg·kg ⁻¹)	max. 10	max. 50	max. 10
95 % obj. předestiluje při (°C)	360	340	340
Obsah aromátů (% hm.)	n	max. 20	max. 15
Obsah polyaromátů (% hm.)	8,0	3,0	2,0

n - neurčeno

Navrhované úpravy vlastností motorové nafty by měly vést ke snížení hluku, a snížení emisí naftových automobilových motorů, zejména emisí nespálených uhlovodíků, oxidu uhelnatého, polyaromátů a pevných částic [11,12].

Pokud se sníží konec destilace (teplota, při které předestiluje 95 % obj.) motorové nafty, usnadní se desulfurace surovin, ze kterých se nafta vyrábí. To je způsobeno hlavně tím, že se sníží množství dibenzothiofenu (DBTy), ze kterých se síra obtížně odstraňuje, a také obsah bazických dusíkatých sloučenin a polyaromátů, které inhibují desulfuraci. Tyto sloučeniny jsou v největším množství obsaženy právě ke konci destilačního rozmezí současných surovin na výrobu motorové nafty [13]. Velkou nevýhodou snížení konce destilace motorové nafty je však zmenšení objemu suroviny na

její výrobu, a to v situaci, kdy spotřeba středních destilátů v celosvětovém měřítku roste [15].

Snížení konce destilace se v současné době někdy provádí u středních destilátů z termického nebo fluidního katalytického krakování vysokovroucích ropných frakcí a zbytků. Střední destiláty z těchto procesů mají jednak větší obsah sloučenin odolných vůči HDS, jednak obsahují značné množství aromatických a dusíkatých sloučenin, které HDS inhibují [13,14]. Pokud se z těchto procesů odebere střední destilát s nižším koncem destilace, výrazně se usnadní jeho desulfurace. Tento destilát je pak možné použít pro výrobu motorové nafty ve větším množství, a jeho přebytky se nemusí použít k výrobě méně hodnotných topných olejů.

Tato práce se zabývá porovnáním desulfurace klasické suroviny na výrobu motorové nafty, a suroviny, ze které bylo odstraněno cca 5 % obj. látek vroucích na konci jejího destilačního rozmezí. Pozornost je věnována zejména sirným sloučeninám obsaženým v obou surovinách, a složení a vlastnostem získané motorové nafty.

2. Experimentální část

2.1. Použité suroviny

Surovina, která se běžně používá jako nástřík na jednotku hydrogenační rafinace pro výrobu motorové nafty (dále S1), byla odebrána v rafinérii PARAMO Pardubice. Jedná se o směs petroleje, atmosférického plynového oleje a vakuového plynového oleje z destilace ropy REB (Russian Export Blend).

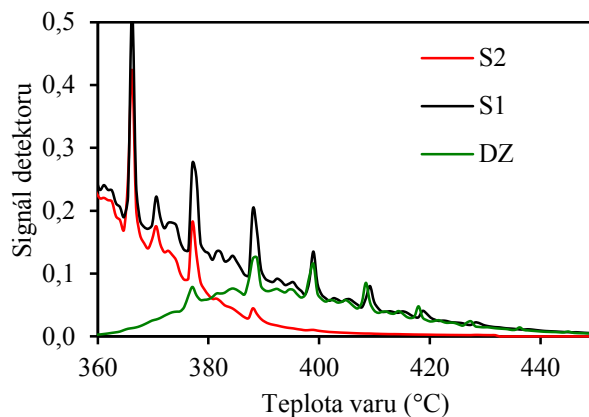
Druhá surovina (S2) byla připravena ze suroviny S1 odstraněním 5 % obj. látek vroucích na konci jejího destilačního rozmezí. Surovina S1 byla rektifikována na destilační aparatuře Fischer HMS 500. Aby se minimalizovala možnost tepelné degradace suroviny, byla rektifikace provedena za sníženého tlaku ve dvou stupních.

V prvním stupni bylo z cca 300 dm³ vzorku umístěného v baňce o objemu 500 dm³ oddestilováno 82,0 % obj. destilátu za tlaku 10 kPa. Destilační zbytek z několika destilací prvního stupně byly spojeny, a za tlaku 3 kPa z nich bylo oddestilováno dalších 73,0 % obj. vzorku. Celkově tak bylo z původní suroviny S1 vydestilováno 95,0 % obj. destilátu, který vytvořil surovinu S2. Zbytek z rektifikace je dále označován DZ.

Na obrázku 2 jsou uvedeny distribuční křivky v oblasti teplot 360 - 450 °C, které byly získány simulovanou destilací obou surovin a destilačního zbytku DZ. Distribuční křivky suroviny S2 a destilačního zbytku DZ byly vztaženy na jejich výtěžek při jejich přípravě (signál detektoru byl vynásoben 0,95, resp. 0,05).

2.2. Hydrogenační rafinace

Suroviny S1 a S2 byly hydrorafinovány na laboratorní průtočné aparatuře, vybavené trubkovým reaktorem se skrápěným ložem katalyzátoru. Reaktor má vnitřní průměr 22 mm, středem vede jímka termočlánku o vnějším průměru 4 mm. Podrobný popis aparatury je uveden v předchozí práci [16].



Obr. 2 Distribuční křivky surovin S1, S2 a destilačního zbytku DZ v oblasti teplot varu 360 - 450 °C

Lože katalyzátoru bylo tvořeno 21 cm³ směsí (1:1 obj.) komerčního Co-Mo/Al₂O₃ katalyzátoru (hmotnost 7,4 g) a inertního materiálu (skleněné kuličky o průměru 0,33 - 0,43 mm). Výška lože s katalyzátorem byla 57 mm, velikost částic katalyzátoru byla upravena na 0,25 - 0,40 mm. Katalyzátor, který je určen pro hydrorafinaci středních destilátů, byl aktivován postupem doporučeným jeho výrobcem.

Nástřík suroviny byl při všech experimentech 10 g·h⁻¹ (objemová rychlost na katalyzátoru 1,15 h⁻¹). Hydrorafinace probíhala za tlaku 3,0 MPa, průtoku vodíku 10 dm³·h⁻¹ (poměr vodíku k surovině 830 m³·m⁻³) a při průměrné reakční teplotě 350 °C.

Průměrná reakční teplota v katalytickém loži (T_r) byla vypočtena dle rovnice:

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

kde T_2 a T_5 jsou teploty na konci resp. začátku katalytického lože, a T_3 a T_4 jsou teploty uvnitř katalytického lože.

Po ustálení reakčních podmínek byl kapalný produkt odebírán po dobu cca 10 h do sběrné baňky, ve které byl zbavován rozpuštěných plynných produktů. Po celou dobu odběru byl kapalný produkt stripován vodíkem o průtoku 5,0 dm³·h⁻¹ za účelem odstranění sulfanu. Po ukončení odběru byl ze stejného důvodu produkt stripován stejným průtokem vodíku ještě po dobu jedné hodiny.

2.3. Zpracování reakčních produktů

Hydrorafinovaný produkt, získaný výše popsaným způsobem, byl stabilizován oddestilováním benzinové frakce vroucí do 150 °C. Produkt byl stabilizován na destilační aparatuře Fischer HMS 500 při tlaku 5,0 kPa, s refluxním poměrem 1, páry byly chlazeny na 5 °C. Rektifikace byla ukončena při dosažení teploty 64 °C (teplota varu odpovídající 150 °C za tlaku 101 kPa) na hlavě kolony.

2.4. Analýza surovin a stabilizovaných produktů

Hustota byla změřena oscilačním hustoměrem DMA 48 (Anton Paar). Stanovení kinematické viskozity bylo provedeno na přístroji Stabinger SVM 3000. Bod vzplanutí v uzavřeném kelímku byl stanoven podle EN 2719. Filtrovatelnost za nízkých teplot byla změřena podle EN 116.

Obsah dusíku a síry byl stanoven dle ASTM D1552-95 na přístroji Mitsubishi TOX-100. Vzorek je řízeně spalován v atmosféře kyslíku a argonu při 800 - 1000 °C, 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 (Thermo Scientific). Pro přepočítání 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 předchozí práci [16].

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. Přepočítání bylo provedeno podle ASTM D2887.

Skupinové složení surovin a stabilizovaných produktů jejich hydrorafinace bylo stanoveno pomocí preparativní kapalinové adsorpční chromatografie (LSC). Při chromatografii byla použita skleněná kolona dlouhá 450 mm s vnitřním průměrem 14 mm. Kolona, která byla v horní části opatřena zásobníkem na mobilní fázi o objemu 250 ml, byla naplněna 65 cm³ neutrální aluminu 90 (Aldrich, 150 Mesh), která byla předem aktivována po dobu 8 hodin při 400 °C. Adsorbent byl smočen cca 5 cm³ pentanu, poté byl do horní části kolony kvantitativně dávkován přibližně 1 g přesně zváženého vzorku. Jednotlivé frakce byly z kolony eluovány mobilními fázemi uvedenými v tabulce 3. Mobilní fáze byly z frakcí odpařeny a frakce byly zváženy.

Tabulka 3 Mobilní fáze použité pro stanovení skupinového složení analyzovaných vzorků

Frakce č.	Složení mobilní fáze	Objem (cm ³)	Typ eluovaných sloučenin
1	Pentan	50	Nasyčené uhlovodíky
2	5 % obj. dichlormetanu v pentanu	60	Monoaromáty
3	10 % obj. dichlormetanu v pentanu	50	Diaromáty
4	Dichlormetan	60	Polyaromáty
5	Metanol	50	Polární látky

Obsah benzothiofenů (BTy), dibenzothiofenů (DBTy) a benzonaftothiofenů (BNTy) byl stanoven pomocí plynové chromatografie s vysoce rozlišující

hmotnostně-spektrometrickou detekcí (GC-HRMS). Vzorky byly analyzovány 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). Analýza probíhala za podmínek uvedených v předchozí práci [16].

3. Výsledky a diskuse

Vlastnosti a skupinové složení surovin S1, S2 a destilačního zbytku DZ jsou uvedeny v tabulkách 4 a 5. Z uvedených údajů vyplývá, že DZ obsahoval velké množství síry (1,44 % hm.) a hlavně dusíku (699 mg·kg⁻¹). Značná část DZ byla tvořena aromatickými a polárními sloučeninami (54 % hm.), a méně než polovina nasyčenými sloučeninami. Surovina S2 obsahovala ve srovnání se surovinou S1 o 22 % hm. méně dusíku a o cca 6 % hm. méně síry. Teplota, při které předdestilovalo 95 % hm. vzorku (T95), se u suroviny S2 snížila o 19 °C.

Tabulka 4 Vybrané vlastnosti surovin S1, S2 a DZ

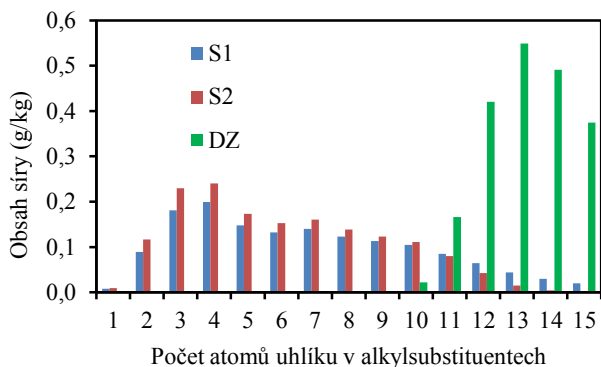
Vlastnost	S1	S2	DZ
Hustota při 15 °C (kg·m ⁻³)	840	837	-
Viskozita při 40 °C (mm ² ·s ⁻¹)	2,70	2,43	-
Obsah síry (% hm.)	0,70	0,66	1,44
Obsah dusíku (mg·kg ⁻¹)	163	126	699
Filtrovatelnost (°C)	-7	-12	-
Cetanový index	50	50	-
Při 250 °C předdestiluje (% obj.)	40	43	0
Při 350 °C předdestiluje (% obj.)	92	>98	0
95 % obj. předdestiluje při (°C)	359	340	415

Tabulka 5 Skupinové složení surovin S1, S2 a DZ stanovené pomocí LSC (% hm.)

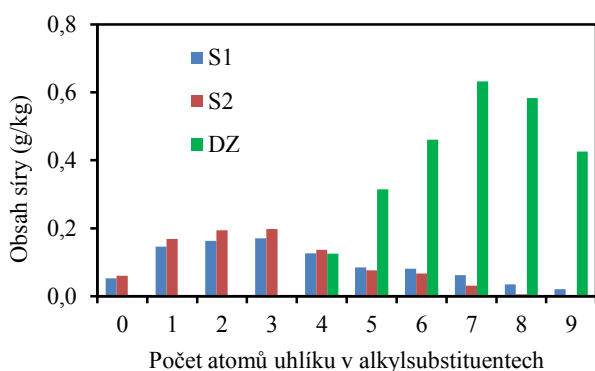
Typ sloučenin	S1	S2	DZ
Nasyčené uhlovodíky	67	68	46
Monoaromáty	18	17	26
Diaromáty	8	8	11
Polyaromáty a polární látky	7	7	17

Z obrázků 3 a 4 je zřejmé, že v surovinách S1 i S2 byly mezi BTy v největším množství obsaženy BTy se 3 a 4 atomy uhlíku v alkylsubstituentech, a mezi DBTy deriváty s 1 - 3 atomy uhlíku v alkylsubstituentech. Ze suroviny S1 byly ve formě destilačního zbytku odstraněny hlavně BTy s jedenácti a více uhlíky v alkylsubstituentech a DBTy se čtyřmi a více uhlíky v alkylsubstituentech.

Z údajů uvedených na obrázcích 3 a 4 lze usuzovat, že ve vzorku DZ byly přítomny také BTy s šestnácti a více uhlíky v alkylsubstituentech a DBTy s deseti a více uhlíky v alkylsubstituentech, jejich množství ale nebylo stanoveno.



Obr. 3 Obsah síry v surovinách S1, S2 a DZ vázané ve formě BTy s různým počtem atomů uhlíku v alkylsubstituentech



Obr. 4 Obsah síry v surovinách S1, S2 a DZ vázané ve formě DBTy s různým počtem atomů uhlíku v alkylsubstituentech

Z údajů uvedených v tabulce 6 vyplývá, že ze suroviny S1 byly ve formě destilačního zbytku odstraněny téměř všechny benzonaftothiofeny.

Tabulka 6 Obsah síry vázané ve formě BTy, DBTy a BNTy ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) v hodnocených surovinách

Typ sloučenin	S1	S2	DZ
Suma BTy	1,48	1,60	2,03
Suma DBTy	0,94	0,94	2,54
Suma BNTy	0,02	0,003	0,53
Celkem	2,44	2,54	5,10

Vzhledem k nedostatku standardů BTy, DBTy a BNTy, zejména těch s větším počtem atomů uhlíku v alkylsubstituentech (3 a více atomů uhlíku), je obsah těchto sírných sloučenin zatížen větší chybou (stanovení je semikvantitativní). Touto skutečností lze vysvětlit mírně větší celkový obsah BTy v surovině S2 ve srovnání se surovinou S1 (tabulka 6).

Hydrogenační rafinaci surovin S1, resp. S2 byly získány produkty označované RS1, resp. RS2, které byly stabilizovány oddestilováním produktů vroucích do 150 °C. Rafinace obou surovin byla provedena za stejných reakčních podmínek. Výtěžek stabilizovaných

produktů hydrolafinace byl v obou případech cca 98,5 % hm. Vlastnosti stabilizovaných produktů RS1 a RS2 jsou uvedeny v tabulce 7, jejich skupinové složení v tabulce 8.

Tabulka 7 Vlastnosti stabilizovaných produktů

Vlastnost	RS1	RS2
Hustota při 15 °C ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	832	830
Viskozita při 40 °C ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	2,60	2,44
Obsah síry ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	9	7
Obsah dusíku ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	25	22
Obsah polyaromátů ^a (% hm.)	3,6	3,4
Filtrovatelnost (°C)	-6	-10
Cetanový index	53	53
Do 250 °C předestiluje (% obj.)	39	42
Do 350 °C předestiluje (% obj.)	94	>98
95 % obj. předestiluje při (°C)	356	338

^a dle EN 12 916 (diaromáty a vyšší)

Tabulka 8 Skupinové složení produktů RS1 a RS2 stanovené pomocí LSC (% hm.)

Typ sloučenin	RS1	RS2
Nasyčené uhlovodíky	76	76
Monoaromáty	20	20
Diaromáty	3,3	3,2
Polyaromáty a polární látky	0,3	0,3

Z porovnání údajů uvedených v tabulkách 4 a 7 je zřejmé, že při rafinaci obou surovin došlo k 99,9 % desulfuraci, a tím ke snížení obsahu síry na hodnoty pod 10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zároveň došlo k 84 % denitrogenaci, snížení obsahu diaromátů, polyaromátů a polárních látek. V návaznosti na snížení obsahu těchto aromátů, a zvýšení obsahu nasycených sloučenin se cetanový index zlepšil o 3 jednotky.

V souladu s rozdílným destilačním rozmezím surovin měl produkt RS2 nižší konec destilační křivky než produkt RS1. Produkt RS2 měl ve srovnání s produktem RS1 mírně menší obsahy síry i dusíku a o 4 °C nižší filtrovatelnost, ostatní vlastnosti se příliš nelišily.

Obsah síry v produktech RS1 a RS2 vázané ve formě v BTy, DBTy a BNTy je uveden v tabulce 9.

Tabulka 9 Obsah síry vázané ve formě BTy, DBTy a BNTy ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) v hodnocených produktech

Sloučeniny	RS1	RS2
C ₀ BT až C ₁₅ BTy	0,9	0,6
C ₀ DBT až C ₉ DBTy	7,2	5,5
C ₀ BNT až C ₄ BNTy	0,4	0,2
Celkem	8,5	6,3

Z porovnání celkového obsahu síry v RS1 a RS2 (tabulka 7) s údaji uvedenými v tabulce 9 je zřejmé, že síra byla v obou produktech přítomna převážně ve for-

mě DBTy. V obou produktech převažovaly DBTy se 2 a více atomy uhlíku v alkylsubstituentech, obsah 4,6-DMDBT byl cca $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, což odpovídá obsahu síry vázané v této sloučenině cca $0,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Z výše uvedených výsledků je také zřejmé, že pro přípravu produktu s obsahem síry okolo $9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ze suroviny S2 by se mohla použít mírně nižší reakční teplota, čímž by se pravděpodobně prodloužila životnost katalyzátoru.

4. Závěr

Odstraněním 5 % obj. látek vroucích na konci destilačního rozmezí ze standardní suroviny používané na výrobu motorové nafty (S1) byla tato surovina zbavena většiny benzothiofenů s jedenácti a více uhlíky v alkylsubstituentech, dibenzothiofenů se čtyřmi a více uhlíky v alkylsubstituentech, téměř všech benzonaftiofenů, části polyaromatických uhlovodíků a polárních látek a části sloučenin dusíku. Takto upravená surovina (S2) i původní surovina S1 byly podrobeny hydrorafinaci za stejných reakčních podmínek. Při hydrorafinaci obou surovin došlo k cca 99,9 % desulfuraci a cca 84 % denitrogenaci. Oba produkty obsahovaly pod 10 mg/kg síry. Zároveň došlo ke snížení obsahu diaromátů, polyaromátů a polárních látek v produktech hydrorafinace. Cetanový index obou produktů byl o cca 3 jednotky větší než cetanový index surovin.

V souladu s rozdílnými vlastnostmi surovin S1 a S2 měl produkt RS2 ve srovnání s produktem RS1 nižší konec destilace, mírně menší obsahy síry a dusíku a o $4 \text{ }^\circ\text{C}$ nižší teplotu filtrovatelnosti, ostatní vlastnosti se příliš nelišily. Převážná část síry, která byla identifikována v produktech hydrorafinace obou surovin, byla vázána ve formě dibenzothiofenů se dvěma a více atomy uhlíku v alkylsubstituentech.

Poděkování

Práce byla realizována za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci výzkumného záměru MSM 6046137304.

Literatura

1. Pražák V.: Motorová paliva – historie a současnost. <http://www.crc.cz/cz/odborne-prednasky.aspx?sc=2003>, staženo 6. 3. 2012.
2. Směrnice Evropského parlamentu a Rady 98/70/ES ze dne 13. října 1998. Úřední věstník Evropské unie 13/sv. 23.
3. Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/30/ES ze dne 23. dubna 2009. Úřední věstník Evropské unie L140/88.
4. Song C.: An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today* 86, 2003, 211.
5. Breyse M., Djega-Mariadassou G., Pessayre S., Geantet C., Vrinat M., Pérot G., Lemaire M.: Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges. *Catalysis Today* 84, 2003, 129.
6. Babich I.V., Moulijn J.A.: Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 82, 2003, 607.
7. Santana R.C., Do P.T., Santikunaporn M., Alvarez W.E., Taylor J.D., Sughrie E.L., Resasco D.E.: Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels. *Fuel* 85, 2006, 643.
8. Macaud M., Milenkovic A., Schulz E., Lemaire M.: Hydrodesulfurization of alkylidibenzothiophenes: evidence of highly unreactive aromatic sulfur compounds. *Journal of Catalysis* 193, 2000, 255.
9. Ishihara A., Dumeignil F., Lee J., Mitsuhashi K., Qian E.W., Kabe T.: Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light gas oil using noble metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* 289, 2005, 163.
10. Schulz H., Böhringer W., Waller P., Ousmanov F.: Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics. *Catalysis Today* 49, 1999, 87.
11. European Automobile Manufacturers Association, Alliance of Automobile Manufacturers, Engine Manufacturers Association, Japan Automobile Manufacturers Association: *Worldwide Fuel Charter, Fourth Edition*, September 2006, <http://www.acea.be/images/uploads/aq/Final%20WFC%204%20Sep%202006.pdf>, staženo 27.2.2012.
12. Ålander T.J.A., Leskinen A.P., Raunemaa T.M.: Characterization of diesel particles: effects of fuel reformulation, exhaust aftertreatment, and engine operation on particle carbon composition and volatility. *Environmental Science and Technology* 38, 2004, 2707.
13. Al-Barood A., Stanislaus A.: Ultra-deep desulfurization of coker and straight-run gas oils: effect of lowering feedstock 95% boiling point. *Fuel Processing Technology* 88, 2007, 309.
14. Thakkar V.P., Abdo S.F., Gembicki V.A., Mc Gehee J.F.: LCO upgrading: a novel approach for greater added value and improved returns. *Proceedings of AIChE Chicago Symposium*, October 9-10, 2006, Chicago, Illinois, USA.
15. BP statistical review of world energy June 2011. bp.com/statisticalreview, staženo 18. 8. 2011.
16. Tomášek J., Blažek J., Bajer T.: Rafinace středních destilátů s přídavkem barveného plynového oleje. *Paliva* 4 (1), 2012, 6.

Summary

Josef Blažek^a, Daniel Maxa^a, Josef Chudoba^b

^a Department of petroleum technology and alternative fuels, Institute of Chemical Technology, Prague

^b Laboratory of mass spectrometry, Institute of Chemical Technology, Prague

Effect of lowering feedstock 95% boiling point on hydrodesulphurisation efficiency and properties of diesel fuel

The work deals with the comparison of hydrodesulphurization of common feedstock for the production of diesel fuel and the same feedstock whose heavy end (5 % vol.) was cut off by distillation. In this way most of benzothiophenes with eleven or more carbons in alkyl substituents, dibenzothiophenes with four

or more carbons in alkyl substituents, almost all benzonaphthothiophenes were removed. Part of polyaromatic hydrocarbons and nitrogen-containing compounds was also removed. Both raw materials were subjected to deep catalytic hydrodesulfurization under the same reaction conditions.

Lowering final boiling point of feedstock resulted in lower 95 % boiling point of hydrodesulphurization product, a slightly lower content of sulphur and nitrogen, and better filterability. Most of the sulfur, which was identified in both products of hydrodesulfurization, was bound in the form of dibenzothiophenes with two or more carbon atoms in alkyl substituents.

The removal of heaviest components from middle distillates enables production of diesel fuel with lower sulfur content or achievement of required sulfur content under less severe reaction conditions.