

POROVNÁNÍ SUROVIN A PRODUKTŮ HYDRORAŘINACE ATMOSFÉRICKÉHO PLYNOVÉHO OLEJE A LEHKÉHO CYKLOVÉHO OLEJE

Josef Blažek, Daniel Maxa

Ústav technologie ropy a alternativních paliv, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: Josef.Blazek@vscht.cz

Práce se zabývá porovnáním složení a vlastností surovin a produktů hydrogenační rařinace lehkého cyklového oleje (LCO) z fluidního katalytického krakování a atmosférického plynového oleje (APO) z destilace ropy. Obě suroviny byly podrobně charakterizovány a poté podrobeny hydrolařinaci na komerčním CoMo/Al₂O₃ katalyzátoru v laboratorním průtokovém reaktoru. Při jejich hydrolařinaci došlo k hluboké desulfuraci (cca 99,5 % hm.) a k denitrogenaci (91, resp. 84 % hm.). V důsledku hydrogenace se v LCO snížil obsah diaromátů z 58 % hm. na 11 % hm. Diaromáty se hydrogenací přeměnily hlavně na monoaromáty (nárůst o 48 % hm.), v menším rozsahu proběhla i hydrogenace monoaromátů na nasycené sloučeniny (nárůst o 9 % hm.). Došlo také k výraznému poklesu obsahů polyaromátů a polárních látek. V důsledku hydrogenace aromatických sloučenin se snížila hustota LCO o 37 kg·m⁻³, a o 7 jednotek se zvýšil jeho cetanový index. Změny ve vlastnostech a složení APO způsobené hydrolařinací byly mnohem menší. V hluboce rařinovaných LCO a APO byla zbylá síra vázána hlavně ve formě 4,6-dimethyldibenzothiofenu, v menším množství i ve formě jiných dibenzothiofenů alkylovaných v hlavně v polohách 4 a 6.

Klíčová slova: lehký cyklový olej, hydrodesulfurace, rařinace, dibenzothiofen, plynový olej, motorová nařta

Došlo 27. 7. 2012, přijato 17. 9. 2012

1. Úvod

Motorové nařty se vyrábějí mísením vhodných středněvroucích destilátů získaných zejména při atmosférické destilaci ropy (petrolej, plynový olej) a středněvroucích destilátů z procesů krakování vakuových destilátů nebo zbytků. Ve stále větším množství se při výrobě motorové nařty uplatňují i biopaliva, zejména bionařta, tj. produkt reesterifikace rostlinných olejů a živočišných tuků. Střední frakce používané při výrobě motorových nařt mají obvykle destilační rozmezí 170 - 360 °C, jejich vlastnosti a složení závisí na druhu ropy a na technologiích, ze kterých pocházejí.

Parafinické ropy poskytují atmosférický plynový olej s cetanovým číslem (CC) větším než 50, jeho nízkoteplotní vlastnosti však mohou být špatné. Destilací cykloalkanických rop se získávají střední frakce s horším CC, ale lepšími nízkoteplotními vlastnostmi, než mají odpovídající frakce z parafinických rop [1,2].

Fluidní katalytické krakování (FCC) je v řadě rařinérií hlavní jednotkou pro konverzi vysokovroucích ropných frakcí na kapalné pohonné hmoty. Celková kapacita jednotek FCC ve světě byla v roce 2004 cca 770 Mt [3]. Procesy FCC jsou určeny hlavně na produkci benzinů (typický výtěžek 40 - 70 % hm.), kromě toho vznikají i plynné uhlovodíky (10 - 30 % hm.), střední destilát (10 - 40 % hm.) označovaný jako lehký cyklový olej (LCO) a těžký cyklový olej (HCO, 2 - 20 % hm.) označovaný často CSO (clarified slurry oil) [4,5].

Výtěžek a vlastnosti jednotlivých frakcí z FCC závisí na vlastnostech suroviny a na reakčních podmínkách tohoto procesu [4,5]. Čím ostřejší podmínky krakování se použijí, tím vzniká více benzínu a plynných

uhlovodíků a méně LCO, a tím má produkovaný LCO větší obsah aromátů. Čím těžší surovina se pomocí FCC štěpí, tím má produkovaný LCO větší obsah aromátů a nižší cetanový index. Aromatické suroviny poskytují větší výtěžek LCO než cykloalkanické suroviny, zejména výtěžek LCO pak poskytují suroviny s velkým obsahem alkanů [5]. Kvalita LCO z aromatických surovin je horší než z alkanických surovin [5]. Průměrný výtěžek LCO se pohybuje okolo 20 % hm. [3].

LCO obsahuje typicky 60 - 85 % hm. aromatických uhlovodíků, z toho cca 70 % tvoří diaromáty, jeho CC je proto jen 15 - 25 [3,6]. Obsah síry v LCO závisí hlavně na obsahu síry v surovině, pohybuje se obvykle od 0,2 % hm. do 2,5 % hm. Značná část síry je vázána v alkyldibenzothiofenech a v alkyldibenzothiofenech, které se odsiřují obtížně. LCO obsahuje typicky 100 - 750 mg·kg⁻¹ dusíku, který je vázán zejména v alkyldibenzothiofenech, což dále ztěžuje jeho hydrolařinaci [3,6].

Spotřeba motorové nařty ve světě roste více než spotřeba automobilových benzinů. Proto se hledají nové katalyzátory FCC, které by zvýšily výtěžky LCO na úkor benzinové frakce a těžkého cyklového oleje, a zároveň snížily obsah aromátů v LCO, a tím zvýšily jeho cetanové číslo [7,8,9]. Například nové katalyzátory firmy Albemarle poskytují při FCC až 34 % hm. LCO. Díky menšímu obsahu aromátů (45 - 50 % hm.) má LCO při použití některých katalyzátorů cetanové číslo až 28 jednotek [8].

Nejpoužívanějším procesem pro úpravu vlastností frakcí používaných při výrobě motorových nařt je katalytická hydrolařinace. LCO se v těchto jednotkách rařinuje obvykle společně s ostatními středními destiláty, které rařinérie používá k výrobě motorové nařty. Nera-

finují se pouze středněvroucí frakce z hydrokrakování vakuových destilátů, které svými vlastnostmi zpravidla vyhovují pro přímé vymíchání do motorové nafty [10]. Hlavním účelem katalytické hydrolafrinace je hluboké odsíření, případně i zlepšení cetanového čísla tak, aby namíchaná směs rafinovaných středněvroucích destilátů po aditivaci splňovala normované požadavky na vlastnosti motorové nafty.

Hydrolafrinace středních destilátů obsahujících LCO se obvykle provádí při teplotě 340 - 420 °C, tlaku 3 - 8 MPa a prostorové rychlosti (LHSV) 1 - 2 h⁻¹. Vodík je v poměru k surovině v poměru 150 až 400 m³·m⁻³. Hydrodesulfurace se nejčastěji provádí na CoMo/Al₂O₃ nebo NiMo/Al₂O₃ katalyzátoru. Při vyšší reakční teplotě, vyšším tlaku, nebo menší prostorové rychlosti se získá kvalitnější produkt [4].

Cílem práce je porovnání složení a vlastností surovin a produktů hydrogenační rafinace LCO a atmosférického plynového oleje z destilace ropy.

2. Experimentální část

2.1. Použité suroviny

Hydrogenační rafinaci byly podrobeny lehký cyklový olej (LCO) vznikající při fluidním katalytickém krakování mazutu (někdy s přidavkem dalších frakcí), a atmosférický plynový olej (APO) z destilace ropy. Obě suroviny byly odebrány v rafinérii Kralupy nad Vltavou.

2.2. Hydrogenační rafinace

Hydrogenační rafinace obou surovin byla provedena na laboratorní průtočné hydrolafrinační aparatuře. Aparatura je vybavena trubkovým reaktorem se skrápěným ložem katalyzátoru. Reaktor má vnitřní průměr 22 mm, středem vede jímka pro umístění termočlánků o vnějším průměru 4 mm. Podrobný popis aparatury je uveden v předchozí práci [11].

V reaktoru je na sítku nejprve nasypána vrstva inertního materiálu vysoká 40 mm, na ní je směs katalyzátoru a inertního materiálu 1:1 vysoká 57 mm, a poté následuje vrstva inertního materiálu vysoká cca 240 mm, která slouží k předeřevu suroviny. Teplotní profil lože katalyzátoru a jeho okolí je měřen 7 termočlánky, čidla termočlánků jsou rozmístěna v jímce 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

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

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.

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). Zrnění katalyzátoru bylo upraveno na 0,25 - 0,40 mm. Katalyzátor, který je určen

pro hydrolafrinaci středních destilátů, byl aktivován postupem doporučeným jeho výrobcem.

Aktivace katalyzátoru byla provedena při tlaku 4,5 MPa. Katalyzátor byl nejprve sušen v proudu vodíku při postupném zvyšování teploty až na 110 °C. Poté byl sířen pomocí APO s přidavkem dimethyldisulfidu (celkový obsah síry v surovině 0,98 % hm.). V průběhu síření byla postupně zvyšována teplota až na 320 °C, při ní síření pokračovalo po dobu 8 hodin. Poté byl katalyzátor v provozu několik desítek hodin.

Hydrogenační rafinace LCO i APO byly provedeny při tlaku 5,0 MPa, průtoku vodíku 10 dm³·h⁻¹ a průměrné teplotě lože katalyzátoru 353 °C u APO a 354 °C u LCO. Nástřik suroviny byl při hydrolafrinaci APO 20 g·h⁻¹ (LHSV 2,3 h⁻¹), při hydrolafrinaci LCO byl snížen na 11 g·h⁻¹ (LHSV 1,1 h⁻¹).

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

2.3. Stabilizace reakčních produktů

Z produktu získaného výše popsaným způsobem byly na destilační aparatuře Fischer HMS 500 odstraněny sloučeniny vroucí do 150 °C. Rektifikace byla provedena při tlaku 5,0 kPa s refluxním poměrem 1, páry byly chlazeny na 5 °C. Rektifikace byla ukončena po 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 měřena oscilačním hustoměrem Paar DMA 48. 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 měřena podle EN 116. Obsah vody byl stanoven titrací podle Karl Fischera na coulometru WTK 901.

Obsahy dusíku a síry byly stanoveny dle ASTM D 1552-95 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.

Destilační zkouška surovin byla provedena podle ISO 3405. Cetanový index (CI) byl vypočten podle EN ISO 4264.

Simulovaná destilace byla provedena podle ASTM D2887 na plynovém chromatografu Trace GC (Thermo Scientific). Pro přepočtení retenčních časů na body varu byla použita kalibrační křivka, která byla získána simulovanou destilací standardní směsí n-alkanů se známými body varu. Signály detektoru byly korigovány na slepý pokus. Parametry simulované destilace jsou uvedeny v předchozí práci [11].

Data ze simulované destilace byla použita k výpočtu destilační křivky produktů dle ISO 3405. Přepočet byl proveden podle ASTM D2887.

Skupinové složení surovin a stabilizovaných produktů jejich hydrolaifinace bylo stanoveno pomocí preparativní kapalinové adsorpční chromatografie (LSC) [12].

Obsah benzothiofenů (BTy), dibenzothiofenů (DBTy) a benzonaftothiofenů (BNTy) byl stanoven pomocí plynové chromatografie s vysoce rozlišující hmotnostně-spektrometrickou detekcí (GC-HRMS). Stanovení bylo provedeno za podmínek uvedených v předchozí práci [11].

3. Výsledky a diskuse

Základní vlastnosti použitých surovin jsou uvedeny v tabulce 1. Obsah síry a dusíku v LCO byl výrazně větší než v APO. LCO měl velkou hustotu a velmi nízký cetanový index, což je způsobeno velkým obsahem aromatických sloučenin. LCO obsahoval 77 % hm. aromátů, a jenom 17 % hm. nasycených uhlovodíků (tabulka 2). V APO naopak převládaly nasycené uhlovodíky (83 % hm.), obsah aromátů byl jen 17 % hm. Cetanový index APO byl proto poměrně vysoký, dosahoval hodnoty 59, což je o 13 jednotek více, než požaduje norma EN 590, která v Evropské unii předepisuje vlastnosti motorové nafty.

Tabulka 1 Základní vlastnosti APO a LCO

Vlastnost	APO	LCO
Hustota při 15 °C ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	832	956
Viskozita při 40 °C ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	2,53	2,37
Obsah síry (% hm.)	0,13	0,47
Obsah dusíku ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	102	290
Obsah polyaromátů ^a (% hm.)	7	61
Filtrovatelnost (°C)	-7	-24
Obsah vody ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	117	234
Cetanový index	59	19
Při 250 °C předdestiluje (% obj.)	20	13
Při 350 °C předdestiluje (% obj.)	94	>98
95 % obj. předdestiluje při (°C)	353	317

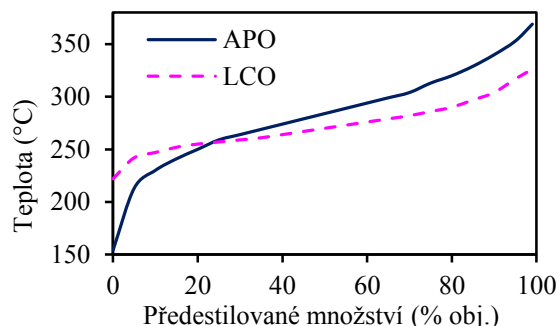
^a dle EN 12 916 (diaromáty a vyšší)

Tabulka 2 Skupinové složení APO a LCO stanovené pomocí LSC (% hm.)

Typ sloučenin	APO	LCO
Nasycené uhlovodíky	83	17
Monoaromáty	10	11
Diaromáty	5,3	58
Polyaromáty	1,4	8,1
Polární látky	0,8	6,0

Z obrázku 1 je zřejmé, že LCO měl začátek destilace při vyšší teplotě než APO. Z hlediska hydrolaifinace je ale významný hlavně nižší konec destilace LCO,

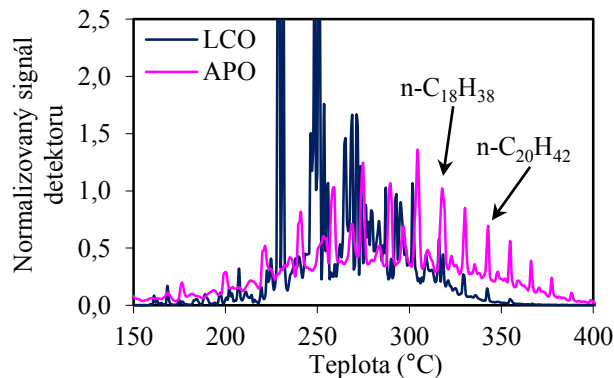
protože LCO s vyšším koncem destilace by obsahoval větší množství dibenzothiofenů, dusíkatých sloučenin a polyaromátů, čímž by se ztížila jeho desulfurace [13].



Obr. 1 Destilační křivky APO a LCO stanovené dle ISO 3405

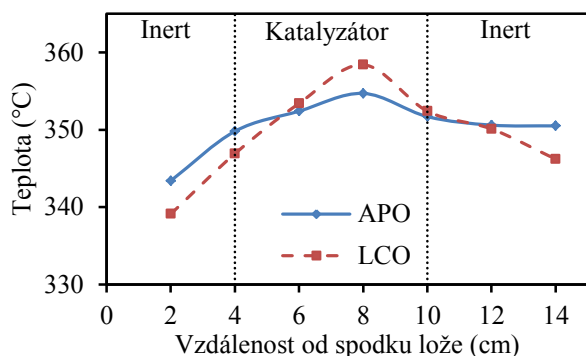
LCO měl velmi dobrou filtrovatelnost (tabulka 1), což souvisí jednak s malým obsahem n-alkanů, a jednak s nižší teplotou konce varu.

Na obrázku 2 jsou uvedeny distribuční křivky (chromatogramy, u nichž byl retenční čas přepočten na odpovídající bod varu) získané simulovanou destilací APO a LCO. Na distribuční křivce APO jsou dobře patrné píky odpovídající eluci jednotlivých n-alkanů. Z uvedených distribučních křivek byl odhadnut obsah n-alkanů v APO na 19 % hm., v LCO na cca 4 % hm. Z teploty konce destilace (obrázek 2) lze odvodit, že LCO obsahoval n-alkany do C_{20} (bod varu 344 °C), kdežto APO obsahoval n-alkany do C_{24} (bod varu 391 °C).



Obr. 2 Distribuční křivky APO a LCO získané simulovanou destilací

Na obrázku 3 jsou uvedeny teplotní profily lože katalyzátoru naměřené při hydrolaifinaci APO a LCO. Z obrázku je zřejmé, že při hydrolaifinaci LCO vznikalo více tepla (hydrolaifinace je exotermní) než při hydrolaifinaci APO. Aby byla průměrná teplota v loži katalyzátoru při obou rafinacích přibližně stejná, byla při rafinaci LCO snížena teplota předehřívací části pece.



Obr. 3 Teplotní profil lože katalyzátoru při hydrotřačnické APO a LCO (lože směsi katalyzátoru a inertu leželo na vrstvě inertu ve vzdálenosti 4 - 10 cm od spodku lože)

Výtěžek kapalného produktu byl při hydrotřačnické APO 99,8 % hm., při hydrotřačnické LCO 99,5 % hm. Získaný kapalný produkt byl stabilizován oddestilováním sloučenin vroucích do 150 °C, čímž byl získán hydrotřačnický APO (HAPO) a hydrotřačnický LCO (HLCO). Výtěžek HAPO byl při destilaci 98,4 % hm., výtěžek HLCO 99,7 % hm. Větší výtěžek benzínu (1,2 % hm.) při stabilizaci produktů hydrotřačnické APO souvisí s nižším začátkem destilace APO ve srovnání s LCO (obrázek 1). Malá část níže vroucích podílů APO byla při stabilizaci produktů hydrotřačnické oddestilována spolu s níže vroucími produkty vzniklými při jeho rafinaci.

Při hydrotřačnické prakticky nedocházelo ke štěpení vazeb C–C, níže vroucí produkty vznikaly hlavně v důsledku desulfurace a denitrogenace přítomných heteroslučenin. Při desulfuraci benzothiofenů a dibenzothiofenů vznikají uhlovodíky, které mají bod varu nižší o 80 - 90 °C (tabulka 3).

Tabulka 3 Body varu (Bv) vybraných sloučenin [14]

Sloučenina	Bv (°C)	Sloučenina	Bv (°C)
Benzothiofen	221	Dibenzothiofen	333
Ethylbenzen	136	Bifenyl	255
Ethylcyklohexan	132	Cyklohexylbenzen	240

Z obsahů síry, resp. dusíku v surovinách (tabulka 1) a v produktech jejich hydrotřačnické (tabulka 4) bylo vypočteno, že při hydrotřačnické LCO došlo k 99,5 % desulfuraci a 91 % denitrogenaci. Při hydrotřačnické APO bylo dosaženo 99,6 % desulfurace a 84 % denitrogenace. Přestože objemová rychlost nástřiku LCO byla poloviční ve srovnání s nástřikem APO (ostatní reakční podmínky byly srovnatelné), nebyl LCO odsířen na obsah síry pod 10 mg·kg⁻¹, což je hodnota požadovaná EN 590 pro motorové nafty [15].

Při hydrotřačnické LCO probíhala výrazná hydrogenace diaromátů, jejich obsah se snížil z 58 % hm. na 11 % hm. (tabulky 2 a 5). Došlo také k výraznému poklesu obsahu polyaromátů a polárních látek. Diaromáty a polyaromáty se hydrogenací přeměnily hlavně na

monoaromáty (nárůst o 48 % hm.), v menším rozsahu proběhla i hydrogenace monoaromátů na nasycené sloučeniny (nárůst o 9 % hm.).

Tabulka 4 Základní vlastnosti HAPO, HLCO a požadavky EN 590 [15]

Vlastnost	HAPO	HLCO	EN 590
Hustota při 15 °C (kg·m ⁻³)	829	919	820 - 845
Viskozita při 40 °C (mm ² ·s ⁻¹)	3,16	2,55	2,0 - 4,5
Obsah síry (mg·kg ⁻¹)	5	23	max. 10
Obsah dusíku (mg·kg ⁻¹)	16	25	n ^c
Obsah polyaromátů ^a (% hm.)	1	8	8,0
Filtrovatelnost ^b (°C)	-5	-25	0
Obsah vody (mg·kg ⁻¹)	19	22	max. 200
Cetanový index	60	26	min. 46
Při 250 °C předest. (% obj.)	20	25	< 65
Při 350 °C předest. (% obj.)	93	>98	min. 85
95 % obj. předestiluje při (°C)	353	320	360

^a dle EN 12 916 (diaromáty a vyšší)

^b letní druh, zimní druh -20 °C

^c nepředepisuje se

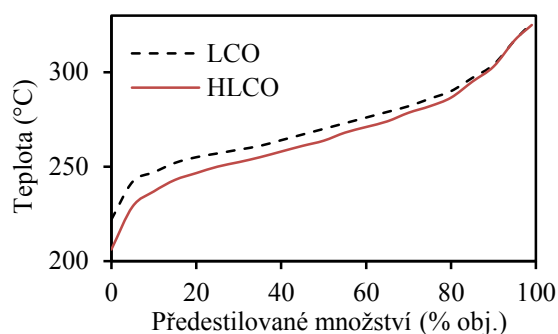
Při hydrotřačnické APO se obsah diaromátů snížil z 5,3 % hm. na 1,6 % hm., byla odstraněna také velká část polyaromátů a polárních látek. Obsah monoaromátů se hydrotřačnické APO zvýšil o 3 % hm., a obsah nasycených uhlovodíků o 2 % hm. (tabulky 2 a 5).

Tabulka 5 Skupinové složení HAPO a HLCO stanovené pomocí LSC (% hm.)

Typ sloučenin	HAPO	HLCO
Nasycené uhlovodíky	85	26
Monoaromáty	13	59
Diaromáty	1,6	11
Polyaromáty	0,3	2,2
Polární látky	0,3	2,1

V důsledku hydrogenace aromatických sloučenin se snížila o 37 kg·m⁻³ hustota LCO a o 7 jednotek se zvýšil jeho cetanový index (tabulky 1 a 4). Přes toto zlepšení je cetanový index HLCO stále podstatně menší než 46, což je jeho hodnota předepsaná v EU pro motorové nafty. U APO se hustota v důsledku hydrotřačnické snížila jen o 3 kg·m⁻³, cetanový index se zvýšil o 1 jednotku (tabulky 1 a 4).

Naftalen (bod varu 218 °C), resp. alkylnaftaleny mají vyšší bod varu než tetrahydronaftalen (bod varu 208 °C), resp. alkyltetrahydronaftaleny. Dekahydronaftalen (bod varu cis. izomeru 196 °C, trans. izomeru 187 °C) má bod varu ještě nižší než tetrahydronaftalen [14]. Přeměna částí diaromátů, polyaromátů a polárních látek na monoaromáty a nasycené sloučeniny proto způsobila posun destilační křivky LCO k nižším teplotám (obrázek 4). Destilační křivka APO se po hydrotřačnické prakticky nezměnila.



Obr. 4 Porovnání destilačních křivek LCO a HLCO stanovených dle ISO 3405

Hustota a obsah síry v produktech hydrolafrinace LCO jsou hlavními limitujícími vlastnostmi pro využití LCO při výrobě motorové nafty. Z údajů uvedených v tabulce 4 lze odvodit, že surovina na výrobu motorové nafty by teoreticky mohla obsahovat až 18 % hm. LCO a 82 % hm. APO, a za použitých reakčních podmínek by se vyrobila motorová nafta splňující požadavky EN 590. Tato úvaha platí samozřejmě za předpokladu, že se obě suroviny při hydrolafrinaci příliš neovlivňují.

Obsahy síry vázané ve formě BTy a DBTy v APO a LCO před a po hydrolafrinaci jsou uvedeny v tabulce 6 (číslo u C znamená celkový počet atomů uhlíku v alkylsubstituentech, C₅₊ vyjadřuje 5 a více atomů uhlíku v alkylsubstituentech).

Tabulka 6 Obsah síry vázané ve formě BTy, DBTy (mg·kg⁻¹) v APO a LCO před a po hydrolafrinaci

Sloučenina	AP0	HAPO	LCO	HLCO
BT	pmd	pmd	5	pmd
C ₁ BTy	2	pmd	690	pmd
C ₂ BTy	29	pmd	1 244	pmd
C ₃ BTy	91	pmd	888	pmd
C ₄ BTy	63	pmd	417	pmd
C ₅₊ BTy	270	pmd	264	pmd
DBT	33	pmd	219	pmd
C ₁ DBTy	74	0,1	365	0,6
C ₂ DBTy	54	2,2	287	12
C ₃ DBTy	23	1,6	35	4
C ₄ DBTy	7	0,3	2	pmd
C ₅₊ DBTy	10	pmd	pmd	pmd
Suma BTy	454	pmd	3 508	pmd
Suma DBTy	200	4,2	908	17
Celkem	654	4,2	4 416	17

pmd – pod mezí detekce

Z údajů uvedených v tabulce 6 je zřejmé, že v LCO byly ve srovnání s APO stanoveny mnohem větší koncentrace BT a C₁BTy až C₄BTy. Také koncentrace nížeuvroucích DBTy, tj. DBT s jedním až třemi atomy uhlíku v alkylsubstituentech byly mnohem větší v LCO. DBTy se čtyřmi a více atomy uhlíku v alkylsubsti-

tuentech byly ve větším množství přítomny naopak v APO, protože LCO měl ve srovnání s APO nižší konec destilace (obr. 2). Body varu C₃ DBTy se pohybují nad 382 °C (tabulka 7).

Tabulka 7 Bod varu vybraných dibenzothiofenů [16]

Sloučenina	Bod varu (°C)
DBTy	334
C ₁ DBTy	335 - 363
C ₂ DBTy	363 - 382
C ₃ DBTy	nad 382

V tabulce 8 jsou uvedeny relativní obsahy síry vázané ve formě BTy, DBTy a ostatních sirných sloučenin v APO a LCO. Tyto obsahy byly vypočteny na základě celkového obsahu síry v APO, resp. LCO uvedeného v tabulce 1, a obsahu síry vázané ve formě BTy a DBTy z tabulky 6. Z uvedených výsledků je vidět, že v APO bylo cca 50 % hm. síry vázáno v nethiofenických sirných sloučeninách (sulfidy, disulfidy, thiooly), v BTy bylo vázáno jen 35 % hm. síry a v DBTy 15 % hm. síry. V LCO bylo cca 75 % hm. síry vázáno ve formě BTy a 20 % hm. ve formě DBTy, ostatní sirné sloučeniny se v LCO ve významném množství nevyskytovaly.

Tabulka 8 Relativní obsah síry vázané ve formě BTy, DBTy a jiných sirných sloučeninách (% hm.) v APO a LCO

Sloučenina	AP0	LCO
Suma BT	35	75
Suma DBT	15	20
Ostatní S (dopočetem)	50	6

V HLCO i v HAPO byly stanoveny jen velmi nízké obsahy síry vázané ve formě DBTy (tabulka 6). V největším množství byly identifikovány 4,6-dimethylDBT, následovaly další DBTy alkylované v polohách 4 a 6, zejména 2,4,6-trimethylDBT, 4-ethyl-6-methylDBT, 1,4,6-trimethylDBT a 3,4,6-trimethyl-DBT.

Velký obsah dibenzothiofenů alkylovaných v polohách 4 a 6 v LCO je, společně s velkým obsahem dusíku a polyaromátů (tabulka 1), které znesnadňují jejich desulfuraci, příčinou většího obsahu síry v produktech hydrolafrinace LCO, ve srovnání s hydrolafrinací APO (i přes poloviční objemovou rychlost použitou při hydrolafrinaci LCO).

4. Závěr

Lehký cyklový olej (LCO) obsahuje velké množství síry, dusíku, diaromátů a polyaromátů. Většina síry je v LCO vázána v benzothiofenech a v dibenzothiofenech. Velký obsah síry vázané v LCO ve formě dibenzothiofenů alkylovaných v polohách 4 a 6 je společně s velkým obsahem dusíku a polyaromátů příčinou jeho obtížné desulfurace.

Při hydrorafinaci LCO došlo k výraznému snížení obsahu diaromatických, polyaromatických a polárních sloučenin. Tyto látky se přeměnily hlavně na monoaromáty, a v menším měřítku i na nasycené sloučeniny. V důsledku těchto změn se snížila hustota LCO a mírně se zvětšil jeho cetanový index.

Složení a vlastnosti atmosférického plynového oleje (APO) se v důsledku hydrorafinace provedené při dvojnásobné objemové rychlosti (ostatní reakční podmínky byly obdobné) změnilo mnohem méně.

V hluboce rafinovaných LCO a APO byla zbylá síra vázána hlavně ve formě 4,6-dimethyldibenzothiofenu, v menším množství i ve formě jiných dibenzothiofenů alkylovaných hlavně v polohách 4 a 6. Velká hustota a obsah síry v produktech hydrorafinace LCO jsou hlavní limitující vlastnosti pro větší využití LCO při výrobě motorové nafty.

Poděkování

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

Literatura

- Dabelstein W., Reglitzky A., Schütze A., Reders K.: Automotive fuels. Published Online: 15 APR 2007 In Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, s. 439-441, Wiley-VCH, online.
- ExxonMobil: Crude oil information http://www.exxonmobil.com/crudeoil/about_crudes_api.aspx, staženo 2. 7. 2012.
- 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.
- Gary J.H., Handwerk G.E.: Petroleum refining. Technology and economics, s. 101 - 142, Fourth edition, Marcel Dekker Inc., New York, Basel 2001.
- Corma A., Sauvanaud L.: Increasing LCO yield in the FCC: Cracking pathways analysis. In Occelli M.L. (editor): Fluid catalytic cracking VII. Materials, methods and process innovations, s. 43, Elsevier, Amsterdam 2007.
- Le Page J.F., Chatila S.G., Davidson M.: Resid and heavy oil processing, s. 71, Editions Technip, Paris 1992.
- Corma A., Martínez C., Sauvanaud L.: New materials as FCC active matrix components for maximizing diesel (light cycle oil, LCO) and minimizing its aromatic content. Catalysis Today 127, 2007, s. 3.
- Yung Y., Torem M., Pouwels C., Brevoord E.: Operating FCCU in maximum diesel mode. Presentation on 9th International Catalyst Technology Conference & Exhibition - ICTC 2008, 19 - 20 February 2008, Prague.
- An innovative new technology platform for FCC distillate maximization. Technical note, BASF, the Chemical Company. http://www.refinery-catalysts.pro/pdfs/BASF_Prox-SMZ_BF9284_TechNote_USL_sfs.pdf, staženo 24. 7. 2012.
- Song Ch.: Introduction to chemistry of diesel fuel. In Song Ch., Chang S.H., Mochida I.: Chemistry of diesel fuels, s. 23, Taylor & Francis, London 2000.
- Tomášek J., Blažek J., Bajer T.: Rafinace středních destilátů s přídatkem barveného plynového oleje. Paliva 4 (1), 2012, 6.
- Blažek J., Maxa D., Chudoba J.: Vliv snížení konce destilace suroviny na její hydrorafinaci a vlastnosti motorové nafty. Paliva 4 (2), 2012, 48.
- Al-Barood A., Stanislaus A.: Ultra-deep desulfurization of coker and straight-run gas oils: effect of low-ering feedstock 95% boiling point. Fuel Processing Technology 88, 2007, 309
- Dean J.A. (Ed.): Lange's handbook of chemistry. Fourteenth edition, McGraw-Hill, INC, New York, 1992.
- ČSN EN 590 + A1 Motorová paliva – Motorové nafty – Technické požadavky a metody zkoušení.
- Shiflett W.K., Krenzke L.D.: Consider improved catalyst technologies to remove sulfur. Hydrocarbon processing, February 2002, 41.

Summary

Josef Blažek, Daniel Maxa

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

Comparison of raw materials and products from hydrotreating of straight run gas oil and light cycle oil

This paper deals with comparison of composition and properties of raw materials and products from hydrotreating of light cycle oil (LCO) and straight run gas oil (SRGO). Both feedstocks were hydrotreated in a laboratory trickle-bed reactor using a commercial Co-Mo/Al₂O₃ catalyst. Diaromatics content in LCO decreased from 58 wt% to 11 wt% as a consequence of their conversion mainly to monoaromatics (increase by 48 wt%). Hydrogenation of monoaromatics to saturates took place in smaller extent (increase by 9 wt%). An appreciable decrease of LCO polyaromatics and polar compounds was observed. LCO density was lowered by 37 kg·m³ and its cetane index was improved from 19 to 26 as a consequence of change in its group composition. In LCO, 75 wt% of sulfur was bounded in benzothiophenes and 20 wt% in dibenzothiophenes. In SRGO, a significant part of sulfur was bounded in non-thiophenic compounds, only 35 wt% in benzothiophenes and 15 wt% in dibenzothiophenes. It was found that sulfur bounded dibenzothiophenes with alkyl groups in the 4 and 6 positions prevailed in the deep hydrotreated LCO and SRGO.