

VLASTNOSTI PRODUKTŮ HYDRORAFINACE SMĚSÍ LEHKÉHO CYKLOVÉHO OLEJE A PLYNOVÉHO OLEJE

JOSEF TOMÁŠEK, JOSEF BLAŽEK
a BARTHOLOMEW I. OSEGBE

Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká
škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5,
166 28 Praha 6
Josef.Tomasek@vscht.cz

Došlo 4.4.13, přijato 26.4.13.

Klíčová slova: lehký cyklový olej, hydrodesulfurace,
rafinace, plynový olej, motorová nafta

Úvod

Lehký cyklový olej (LCO) je jedním z produktů vznikajících při štěpení vakuových destilátů, atmosférických zbytků a dalších vysokovroucích frakcí jednotkami fluidního katalytického krakování (FCC). Celková kapacita jednotek FCC ve světě^{1,2} je cca 850 miliónů m³rok⁻¹. V Evropské unii (EU-27) je provozováno 103 rafinérií, ve kterých je 61 jednotek FCC (cit.²), tj. více než polovina rafinérií v EU je jednotkou FCC vybavena.

Jednotky FCC produkují^{3,4} hlavně benzin (typický výtěžek 40–70 hm.%), LCO (10–40 hm.%), plynné uhlovodíky (10–30 hm.%) a těžký cyklový olej (HCO, 2–20 hm.%). Kromě těchto produktů vzniká také koks, který se usazuje na katalyzátoru a poté je v regenerátoru jednotky FCC spálen nebo zplyněn^{3,4}.

Výtěžek a vlastnosti jednotlivých frakcí z FCC závisí na vlastnostech suroviny a na reakčních podmínkách tohoto procesu. Čím ostřejší podmínky krakování se použijí, tím vzniká více benzínu a plynných uhlovodíků a méně LCO, a tím má produkováný LCO větší obsah aromátů^{3,4}. Průměrný výtěžek LCO se pohybuje⁵ okolo 20 hm.%.

Současná produkce LCO ve světě je odhadována⁵ na 160 Mt ročně. LCO patří mezi střední destiláty, používá se zejména při výrobě těžkých a lehkých topných olejů, motorových naft a paliv pro stavební stroje, lokomotivy, lodní, a jiné vznětové motory (off-road diesel). Světová spotřeba topných olejů klesá, spotřeba motorové nafty naopak roste, proto je snaha směřovat produkci LCO především do výroby motorové nafty.

LCO obsahuje typicky 60–85 hm.% aromatických uhlovodíků, z toho cca 70 % tvoří diaromáty, jeho cetanové číslo je proto jen 15–25 (cit.^{5,6}). Obsah síry v LCO závisí hlavně na obsahu síry v surovině na FCC, pohybuje se obvykle⁵ od 0,2 do 2,5 hm.%. Značná část síry je vázána

v alkylbenzothiofenech a v alkyldibenzothiofenech, které se odsiřují obtížně. LCO obsahuje typicky 100–750 mg kg⁻¹ dusíku, který je vázán zejména v alkykarbazolech, což dále ztěžuje jeho hydrorafinaci^{5,6}.

Nejběžnějším způsobem zpracování LCO je jeho hydrorafinace na vhodném katalyzátoru, kdy dochází především k hydrogenolyze nežádoucích heteroatomů, k hydrogenaci diaromátů a polyaromátů na monoaromáty a částečně i k hydrogenaci monoaromátů na nasycené sloučeniny. Hydrogenace aromátů zvyšuje cetanové číslo a snižuje hustotu LCO, což spolu s jeho desulfurací umožňuje využití hydrorafinovaného LCO jako složky motorové nafty^{5,7}.

Hydrorafinace LCO se provádí buď samostatně, nebo ve směsi s dalšími středními destiláty, které má rafinérie k dispozici. Hydrodesulfurace středních destilátů se obvykle provádí při teplotě 320–380 °C, tlaku 3–9 MPa a prostorové rychlosti (LHSV) 0,5–3 h⁻¹. Poměr vodíku k surovině je 200 až 1000 m³m⁻³. Hydrodesulfurace se nejčastěji provádí na Co-Mo/Al₂O₃ nebo Ni-Mo/Al₂O₃ katalyzátoru. Při vyšší reakční teplotě, vyšším tlaku, nebo menší prostorové rychlosti se získá kvalitnější produkt^{8–10}.

Hydrodesulfurace surovin pro výrobu motorové nafty se musí provádět tak, aby výsledný obsah síry v motorové naftě nepřekročil legislativní limit 10 mg kg⁻¹ a obsah polyaromatických uhlovodíků (sloučeniny se dvěma a více aromatickými kruhy) byl¹¹ max. 8,0 hm.%.

Cílem práce bylo kvantifikovat vliv složení vstupní suroviny, tj. množství LCO ve směsi s atmosférickým plynovým olejem (APO), na složení a vlastnosti produktů hydrorafinace.

Experimentální část

Popis provedení hydrogenační rafinace a zpracování reakčních produktů

Hydrogenační rafinace surovin byla provedena na laboratorní průtočné hydrorafinační aparatuře vybavené reaktorem se skrápěným ložem katalyzátoru. Reaktor má vnitřní průměr 22 mm, středem vede jímka termočlánků o vnějším průměru 4 mm. Reaktor byl naplněn 21 cm³ směsí (1:1 obj.%) komerčního Co-Mo/Al₂O₃ katalyzátoru (zrnění bylo upraveno na 0,25–0,40 mm, hmotnost 7,4 g) a inertu. Jako inertní materiál byly použity skleněné kuličky, zrnění 0,33–0,43 mm. Katalyzátor (výška lože 57 mm), který je určen pro hydrorafinaci středních destilátů, byl aktivován postupem doporučeným jeho výrobcem.

Hydrorafinace probíhaly za tlaku 3,9 MPa a průtoku vodíku 1,5 nebo 2,9 dm³ h⁻¹ (poměr vodík/surovina cca 120 resp. 230 m³ m⁻³). Průměrná reakční teplota se pohybovala v intervalu 350–370 °C, průtok suroviny byl 10,4 až 11,0 g h⁻¹ (prostorová rychlost cca 1,1 až 1,2 h⁻¹ v závislosti na hustotě suroviny).

Stabilizace kapalných produktů hydrorafinace byla provedena na destilační aparatuře Fischer HMS 500 odstraněním produktů vroucích do 150 °C. Popis aparatury

a podmínky destilace produktů jsou uvedeny v předchozí práci¹².

Analýza surovin a reakčních produktů

Hustota byla stanovena podle ČSN EN ISO 12185 oscilačním hustoměrem Anton Paar DMA 48, kinematická viskozita podle ASTM D7042 na přístroji STABINGER SVM 3000. Filtrovatelnost (CFPP) byla měřena podle EN 116 na přístroji Normalab NL 901. Stanovení obsahu síry a dusíku bylo provedeno dle ASTM D5453 resp. ASTM D4629 na přístroji Mitsubishi TOX-100. Obsah polyaromátů byl stanoven vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií (HPLC) podle ČSN EN 12916 na chromatografické sestavě Shimadzu. Stanovení obsahu vody bylo provedeno na coulometru WTK 901 od firmy DIRAM.

Simulovaná destilace byla provedena podle 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 a poté tak, aby plocha pod distribuční křivkou byla rovna 100. Parametry simulované destilace jsou uvedeny v předchozí práci¹².

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.

Skupinové složení surovin a stabilizovaných produktů jejich hydrorafinace bylo stanoveno kombinací preparativní kapalinové adsorpční chromatografie (LSC) a HPLC. Na LSC byla použita skleněná kolona o objemu 110 ml (délka 850 mm a vnitřní průměr 12,9 mm), která byla zcela naplněna aktivní aluminou Sigma-Aldrich 58 Å (aktivována 12 h při 400 °C). Nasycené sloučeniny byly získány elucí 80 ml *n*-pentanu, monoaromáty 100 ml 5 obj.% dichlormethanu (DCM) v *n*-pentanu, diaromáty nejprve 100 ml 10 obj.% DCM v *n*-pentanu a poté 80 ml 20 obj.% DCM v *n*-pentanu, triaromáty 80 ml DCM a polární látky 130 ml methanolu. Mobilní fáze byly čerpány rychlostí 4 ml min⁻¹. Jímané frakce byly zbaveny mobilních fází na rotačním vakuovém odpařováku a zváženy. Frakce polárních látek obsahovala malé množství aluminu, proto byla rozpuštěna v DCM, přefiltrována a z filtrátu bylo odstraněno rozpouštědlo. Takto získané frakce (kromě frakce obsahující polární látky) byly rozpuštěny v *n*-heptanu a jejich čistota byla stanovena metodou HPLC podle ČSN EN 12916. Výsledky skupinového složení stanovené pomocí LSC byly nejprve korigovány na slepý pokus a čistotu stanovenou metodou HPLC, a poté normalizovány na 100 hm. %.

Semikvantitativní stanovení obsahů benzothiofenů (BTy), dibenzothiofenů (DBTy) a benzonafthiofenů (BNTy) bylo provedeno plynovou chromatografií s vysokorozlišující hmotnostně-spektrometrickou detekcí¹².

Výsledky a diskuse

Atmosférický plynový olej (APO) a lehký cyklový olej (LCO) použité v této práci byly odebrány v rafinérii Kralupy nad Vltavou v roce 2011. Experimenty byly provedeny za podmínek blízkých podmínkám hydrorafinace plynových olejů provozované v této rafinérii. V době odběru surovin byla rafinována směs APO a LCO obsahující 10–12 hm. % LCO. Hydrorafinace byla prováděna na Co-Mo/Al₂O₃ katalyzátoru při tlaku 3,8–4,1 MPa, teplotě nástřiku na vstupu do reaktoru 350 °C, na výstupu 370 °C, objemová rychlost nástřiku suroviny (LHSV) byla 1,1 h⁻¹ a poměr vodík/surovina 85 m³ m⁻³.

Cílem úvodních pokusů bylo vybrat takové reakční podmínky, aby hydrorafinací suroviny obsahující 10 hm. % LCO byl získán produkt obsahující cca 9 mg kg⁻¹ síry, což je hodnota těsně pod maximálně přípustným¹¹ obsahem síry v motorové naftě 10 mg kg⁻¹. Úvodní pokusy byly provedeny za tlaku 3,9 MPa, objemové rychlosti cca 1,2 h⁻¹, ostatní reakční podmínky a obsah síry ve stabilizovaných produktech hydrorafinace jsou uvedeny v tab. I. Z uvedených údajů je zřejmé, že pro získání produktu s obsahem síry těsně pod 10 mg kg⁻¹ musel být zvýšen průtok vodíku na 2,9 dm³ h⁻¹ (poměr vodíku k surovině 230 m³ m⁻³) a průměrná reakční teplota na 366 °C.

Za obdobných reakčních podmínek (stejně nastavení požadované hodnoty tlaku, průtoků suroviny a vodíku, teplot předehříváče a reaktoru), které byly použity při pokusu E4, byly provedeny další pokusy se surovinami obsahujícími odlišné množství LCO (tab. II).

Z údajů uvedených v tab. II a obr. 1 je vidět, že v závislosti na rostoucím obsahu LCO v surovině se zvyšovala průměrná reakční teplota z 365 na 370 °C. Vyšší nárůst teploty v reaktoru ukazuje na větší rozsah exotermních reakcí, zejména hydrodesulfurace a hydrogenace diaromátů, jak bude dokladováno dále.

Produkty získané při pokusech E4 až E8 byly stabilizovány oddestilováním látek vroucích do 150 °C a poté podrobně analyzovány. Výtěžek stabilizovaných produktů hydrorafinace se pohyboval v rozmezí 99,0 až 99,5 hm. %.

Tabulka I

Reakční podmínky úvodních pokusů a obsah síry ve stabilizovaných produktech hydrorafinace suroviny obsahující 90 hm. % APO a 10 hm. % LCO

Pokus	Průtok suroviny [g h ⁻¹]	Průtok vodíku [dm ³ h ⁻¹]	Průměrná teplota [°C]	Obsah síry [mg kg ⁻¹]
E1	10,4	1,5	350	38
E2	10,7	1,5	361	34
E3	11,0	2,9	361	13
E4	10,7	2,9	366	9,1

Tabulka II

Obsah LCO v surovině a reakční podmínky pokusů E5 až E8

Pokus	Obsah LCO v surovině [hm.%]	Průtok suroviny [g h ⁻¹]	Průměrná teplota [°C]
E5	0	11,0	365
E6	25	10,7	365
E7	50	10,9	368
E8	100	10,8	370

V tab. III jsou uvedeny vlastnosti surovin a stabilizovaných produktů získaných při experimentech E4 až E8. Z uvedených údajů je zřejmé, že požadavky EN 590 na hustotu motorové nafty splnily jen produkty, které byly připraveny hydrolafrinací čistého APO (produkt E5) a hydrolafrinací suroviny obsahující 90 hm.% APO a 10 hm.% LCO (produkt E4). Všechny ostatní produkty měly vyšší hustotu, než požaduje EN 590. Hustota LCO byla větší než hustota APO, hustota produktů hydrolafrinace rostla v závislosti na zvětšujícím se množství LCO v surovině.

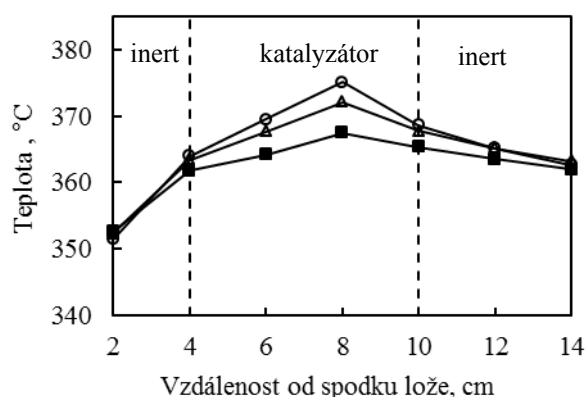
Viskozita nepředstavovala problematickou vlastnost z hlediska požadavků EN 590 (tab. III). Všechny suroviny i všechny produkty hydrolafrinace měly viskozitu v limitech požadovaných touto normou.

LCO obsahoval 0,73 hm.% síry, což je více než trojnásobek obsahu síry v APO (obsah síry 0,23 hm.%). Z tab. III je zřejmé, že obsahy síry a dusíku v produktech hydrolafrinace byly výrazně nižší než obsahy těchto prvků ve vstupních surovinách. Bylo dosaženo 99,1–99,7 % desulfurace a 72–83 % denitrogenace. Obsahy síry i dusíku v produktech hydrolafrinace rostly se vzrůstajícím obsahem LCO v surovině zejména proto, že LCO obsahoval více těchto prvků než APO. Pouze produkty připravené hydrolafrinací čistého APO a hydrolafrinací suroviny obsahující 10 hm.% LCO měly obsah síry pod 10 mg kg⁻¹, a nepřekročily limit EN 590 na obsah síry (obsah dusíku v motorové naftě není limitován).

Tabulka III

Vlastnost surovin, stabilizovaných produktů hydrolafrinace a požadavky EN 590 na motorovou naftu

Vlastnost	E5	E4	E6	E7	E8	LCO	APO	EN 590
Hustota při 15 °C, kg cm ⁻³	835	844	854	881	934	963	840	820–845
Viskozita při 40 °C, mm ² s ⁻¹	3,69	3,51	3,31	2,95	2,51	2,60	3,66	2,0–4,5
Obsah síry, mg kg ⁻¹	6,1	9,1	13,3	43,0	59	7300	2300	max. 10
Obsah dusíku, mg kg ⁻¹	28	35	42	65	175	635	123	n ^b
Cetanový index	59	53	49	37	21	17	57	min. 46
Filtrovatelnost, °C	–5	–3	–4	–9	–26	–23	–2	max. 0 °C
Obsah polyaromátů, hm.% ^a	2,4	4,5	6,4	14,0	27,0	74,0	7,4	max. 8,0

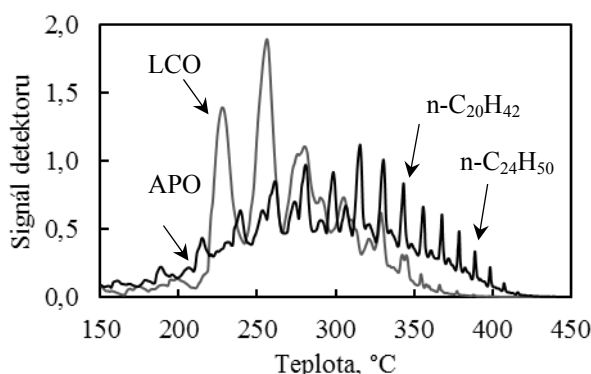
^a Podle ČSN EN 12916, ^b nepředepisuje se, °C třída B (letní), –20 °C pro třídu F (zimní)

Obr. 1. Teplotní profil lože katalyzátoru a jeho okolí při pokusech E5, E7 a E8 (lože směsi katalyzátoru a inertu leželo na vrstvě inertu ve vzdálenosti 4–10 cm od spodku lože); ■ E5, ▲ E7, ● E8

LCO měl mnohem větší obsah polyaromátů (tab. III) než APO (za polyaromáty jsou považovány sloučeniny mající dva a více aromatických kruhů). Obsah polyaromátů se jak v surovině, tak v produktech hydrolafrinace zvětšoval s rostoucím obsahem LCO v surovině. Požadavky EN 590 na obsah polyaromátů splnily pouze produkty s obsahem LCO v surovině do 25 hm.%.

Cetanový index (CI) LCO byl jen 17 (tab. III), což je velmi nízká hodnota, protože EN 590 požaduje pro motorovou naftu hodnotu CI minimálně 46. APO měl CI naopak poměrně vysoký. CI produktů hydrolafrinace klesal s rostoucím obsahem LCO v surovině. U všech produktů došlo k mírnému zvýšení CI ve srovnání s odpovídající surovinou. Požadavky EN 590 na CI splnily produkty získané hydrolafrinací surovin s obsahem LCO až 25 hm.%.

Obr. 2 ukazuje distribuční křivky obou surovin stanovené metodou simulované destilace. Z obrázku je zřejmé, že LCO měl více sloučenin vroucích v rozmezí 220–290 °C, APO obsahoval více sloučenin vroucích v rozmezí 340 až



Obr. 2. Distribuční křivky surovin

410 °C. Na distribuční křivce APO jsou dobře patrné píky odpovídající eluci jednotlivých *n*-alkanů.

Filtrovatelnost za chladu je nejnižší teplota, při které zkoušená motorová nafta ještě projde v předepsaném časovém limitu přes sítko s přesně definovanou velikostí ok. Ucpání sítko je způsobeno obvykle tuhými *n*-alkany, které vypadávají ze zkoušeného vzorku při jeho ochlazení. APO obsahoval jednak *n*-alkany s větší molekulovou hmotností než LCO, a jednak všechny *n*-alkany obsahoval ve větším množství. Z teploty konce destilace (obr. 2) lze odvodit, že LCO by mohl obsahovat *n*-alkany do cca C₂₂ (bod varu 369 °C, bod tuhnutí 44 °C), kdežto APO obsahoval *n*-alkany až do C₂₆ (bod varu 412 °C, bod tuhnutí 56 °C)^{13,14}. Proto měl LCO mnohem lepší (nižší) filtrovatelnost než APO (tab. III). APO splňoval svou hodnotou filtrovatelnosti požadavek EN 590 pro letní druh motorové nafty (min. 0 °C). LCO měl mnohem nižší filtrovatelnost a splňoval i hodnotu filtrovatelnosti požadovanou pro zimní druh motorové nafty (min. –20 °C). Filtrovatelnost produktů hydrorafinace byla prakticky stejná až do obsahu LCO v surovině 25 hm.%, poté s rostoucím obsahem LCO v surovině klesala.

V tab. IV jsou uvedeny výsledky semikvantitativního stanovení obsahu síry vázané ve formě benzothiofenu (BT), C₁ až C₅₊ alkylovaných benzothiofenů (BTy), dibenzothiofenu (DBT), C₁ až C₅₊ alkylovaných dibenzothiofenů (DBTy) a benzonafthothiofenů (BNTy) v obou surovinách a v produktech hydrorafinace těchto surovin, tj. produktech E5 a E8 (číslo u C znamená celkový počet atomů uhlíku v alkylsubstituentech, C₅₊ vyjadřuje 5 a více atomů uhlíku).

Z uvedených údajů je zřejmé, že LCO měl výrazně větší obsah síry vázané ve formě BT, C₁ až C₄ BTy, DBT a C₁ až C₃ DBTy. Obsah síry vázané ve formě BNTy, C₅₊BT, C₄DBT a C₅₊DBT byl ale vyšší v APO. To souvisí s tím, že tyto sírné sloučeniny mají vyšší bod varu (např. benzo[*b*]nafto[2,3-*d*]thiofen má bod varu¹⁴ 434 °C) a APO měl konec distribuční křivky při vyšší teplotě než LCO (obrázek 2). Z hlediska desulfurace je významný zejména větší obsah síry vázané ve formě C₂ a C₃ DBTy v LCO, mezi kterými jsou i DBTy alkylované v polohách 4 a 6.

Tabulka IV

Obsah síry vázané ve formě BTy, DBTy a BNTy (mg kg^{–1}) v APO, LCO a produktech jejich hydrorafinace

Sloučenina	APO	LCO	E5	E8
BT	0	23	<1	<1
C ₁ BTy	5	903	<1	<1
C ₂ BTy	56	1 900	<1	4
C ₃ BTy	156	1 323	<1	2
C ₄ BTy	106	458	<1	<2
C ₅₊ BTy	305	223	<1	<2
DBT	20	159	<1	<1
C ₁ DBTy	197	1 141	<1	<1
C ₂ DBTy	314	855	2	27
C ₃ DBTy	214	294	2	23
C ₄ DBTy	90	40	<1	2
C ₅₊ DBTy	46	5	<1	<2
Suma BTy	628	4 830	–	–
Suma DBTy	881	2 494	–	–
Suma BNTy	20	0	–	–
Celkem	1 529	7 324	–	–

Problémy při odsiřování 4,6-dialkylDBTy jsou způsobeny tím, že alkyly v polohách 4 a 6 stíní atom síry, a tím znesnadňují jeho adsorpci na aktivní centra katalyzátoru⁷.

V produktech hydrorafinace APO (produkt E5) byly ve velmi malém množství detegovány jen 4,6-dimethylDBT a C₃DBTy. V produktech hydrorafinace LCO (produkt E8) byly kromě většího množství C₂DBTy a C₃DBTy nalezeny v malém množství také C₄DBTy, C₂BTy a C₃BTy.

Z porovnání celkového obsahu síry (tab. III) a obsahu síry vázané ve formě BTy, DBTy a BNTy (tab. IV) vyplývá, že v LCO bylo 66 hm.% síry vázáno ve formě BTy a 34 hm.% ve formě DBTy, ostatní sírné sloučeniny se v LCO pravděpodobně nevyskytovaly. V APO bylo ve formě BTy vázáno 27 hm.% síry, ve formě DBTy 38 hm.% síry, a přibližně třetina síry byla vázána v jiných sloučeninách, pravděpodobně ve formě thiofenů, thiolů, sulfidů a disulfidů.

V tab. V jsou uvedeny normou EN 590 předepsané body destilační křivky a obsah vody v surovinách a produktech hydrorafinace. Obsah vody byl sice v LCO větší než limit 200 mg kg^{–1}, ale při stabilizaci produktů hydrorafinace byla převážná část vody odstraněna spolu s produkty vroucením do 150 °C, takže všechny produkty hydrorafinace svým obsahem vody splňovaly limit EN 590 pro motorovou naftu. Obě suroviny, a tudíž i jejich směsi, měly předepsané body destilační křivky v souladu s požadavky EN 590. Také všechny produkty hydrorafinace z hlediska normovaných bodů destilační křivky EN 590 vyhověly.

Destilační křivka APO se od destilační křivky produktu jeho hydrorafinace (produkt E5) lišila jen málo.

Tabulka V

Významné body destilační křivky a obsah vody v surovinách a produktech hydrorafinace a požadavky EN 590

Vzorek	Při 250 °C předestiluje [obj.%]	Při 350 °C předestiluje [obj.%]	95 obj.% předestiluje při [°C]	Obsah vody [mg kg ⁻¹]
APO	16	95	351	151
LCO	34	>99,5	308	266
E5	14	96	348	25
E4	21	97	346	32
E6	21	97	345	29
E7	32	>99,5	335	47
E8	52	>99,5	305	68
EN 590	max. 65	min. 85	max. 360	max. 200

Teplota, při které předestiluje 95 obj.% vzorku klesla o 3 °C (tab. V). Destilační křivka LCO se v důsledku hydrorafinace posunula k nižším teplotám (produkt E8). Teplota, při které předestiluje 95 obj.% vzorku sice klesla jen o 3 °C, ale objem, který předestiluje při 250 °C se zvětšil o 18 obj.% (tab. V).

Pro posouzení změn, ke kterým došlo během hydrorafinace ve složení surovin, bylo stanoveno skupinové složení surovin a produktů jejich hydrorafinace pomocí preparativní kapalinové adsorpční chromatografie, která poskytuje více a přesnější informace než stanovení polyaromátů dle EN 12916. Z údajů uvedených v tab. VI je vidět, že LCO obsahoval výrazně méně nasycených uhlovodíků než APO. Obsah nasycených uhlovodíků v produktech hydrorafinace klesal se vzrůstajícím obsahem LCO v surovině. Obsah nasycených uhlovodíků se v důsledku hydrogenace aromátů obsažených v surovinách mírně zvětšil, v důsledku čehož měly produkty větší obsah těchto uhlovodíků než odpovídající suroviny.

LCO obsahoval výrazně větší množství diaromátů a triaromátů než APO. Obsah monoaromátů v produktech hydrorafinace výrazně rostl se vzrůstajícím obsahem LCO v surovině v důsledku hydrogenace diaromátů a polyaromátů obsažených zejména v LCO. Čím větší byl obsah LCO v surovině, tím měla surovina větší obsah diaromátů a polyaromátů, a tím větší množství polyaromátů a zejména

na diaromátů se přeměnilo na monoaromáty.

LCO obsahoval kromě výše uvedených uhlovodíků také polární látky v množství 4,3 hm.%, APO obsahoval polární látky v množství jen cca 0,6 hm.%. V důsledku hydrorafinace byly polární látky přeměněny na uhlovodíky, takže se v produktech hydrorafinace prakticky nevyskytovaly.

1,2,3,4-Tetrahydronaftalen (bod varu 208 °C), resp. alkyltetrahydronaftaleny mají nižší bod varu než naftalen (bod varu 218 °C), resp. alkylnaftaleny. Dekahydronaftalen (bod varu *cis*-isomeru 196 °C, *trans*-isomeru 187 °C) má bod varu ještě nižší než 1,2,3,4-tetrahydronaftalen¹⁵. Přeměna části diaromátů a polyaromátů na monoaromáty a nasycené sloučeniny proto způsobila výše diskutovaný posun destilační křivky LCO (tab. V).

Z výše uvedené diskuse je zřejmé, že při hydrogenační rafinaci surovin složených z APO a LCO došlo za použitých reakčních podmínek k hluboké desulfuraci, která byla ale nedostatečná u surovin s obsahem LCO nad 10 hm.%. Další problematickou vlastností byla hustota, která se sice v důsledku hydrogenace diaromátů a polyaromátů na monoaromáty a částečně i nasycené sloučeniny snížila, ale u produktů získaných hydrorafinací surovin s obsahem LCO nad 10 hm.% byla stále vyšší než připouští pro motorovou naftu EN 590.

Tabulka VI

Skupinové složení (hm.%) surovin a produktů hydrorafinace stanovené preparativní kapalinovou adsorpční chromatografií

Vzorek	Nasycené uhlovodíky	Monoaromáty	Diaromáty	Triaromáty	Polární látky
APO	81,8	10,3	5,3	2,0	0,6
LCO	14,5	7,8	68,2	5,2	4,3
E5	83,9	13,0	2,8	0,3	< 0,2
E4	77,8	16,7	4,9	0,6	< 0,2
E6	72,6	20,9	5,8	0,7	< 0,2
E7	54,1	33,0	11,8	1,1	< 0,2
E8	20,7	51,8	25,0	2,5	< 0,2

K ještě hlubší desulfuraci a většímu snížení hustoty produktů hydrorafinace by mohlo vést použití ostřejších reakčních podmínek, jako jsou vyšší tlak, reakční teplota, nebo naopak nižší průtok suroviny. Náhrada Co-Mo/Al₂O₃ katalyzátoru Ni-Mo/Al₂O₃ katalyzátorem by také, zejména za vyššího tlaku vodíku, pravděpodobně vedla k větší hydrogenaci polyaromátů a diaromátů na monoaromáty a nasycené sloučeniny, což by způsobilo větší pokles hustoty, a umožnilo uplatnění většího množství LCO při výrobě motorové nafty¹⁶. Použití ostřejších podmínek i změna katalyzátoru by ale v průmyslové praxi zvýšily provozní náklady, použití vyššího tlaku by vyžadovalo značné investiční náklady na přestavbu jednotky hydrorafinace, aby veškeré zařízení vyšší tlak vydrželo.

Závěr

Hydrogenační rafinaci směsí plynového oleje s až 10 hm.% lehkého cyklového oleje byly za zvolených reakčních podmínek připraveny produkty, které splnily požadavky EN 590 na motorovou naftu. V důsledku hydrorafinace došlo k výraznému snížení obsahu síry, dusíku, diaromátů a polyaromátů u produktů ze všech surovin. S rostoucím obsahem lehkého cyklového oleje v surovině rostla hustota, obsahy síry, dusíku a polyaromátů v produktech hydrorafinace, naopak jejich viskozita a cetanový index klesaly. Větší uplatnění lehkého cyklového oleje při výrobě motorové nafty znemožňuje hlavně jeho velká hustota a velký obsah síry, která je vázána převážně ve formě alkylových benzothiofenů a dibenzothiofenů. Velký obsah aromátů v lehkém cyklovém oleji a v produktech jeho hydrorafinace způsobuje jejich velkou hustotu a nízký cetanový index.

Práce byla financována z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT, Rozhodnutí č. 21/2012.

LITERATURA

1. Robinson P. R., Dolbear G. E., v knize: *Practical Advances in Petroleum Processing* (Hsu Ch. S., Robinson P. R., ed.), str. 177. Springer Science + Business Media, New York 2006.
2. Evropská komise, Společné výzkumné středisko, Institut pro perspektivní technologické studie, technologie pro udržitelný rozvoj, Evropský úřad IPPC: *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas*, str. 25. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, Draft 2, březen 2012. <http://eippcb.jrc.es/reference/ref.html>, staženo 25. 3. 2013.
3. Gary J. H., Handwerk G. E., Kaiser M. J.: *Petroleum Refining. Technology and Economics*, 5. vyd., str. 121. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton 2007.
4. Corma A., Sauvanaud L., v knize: *Fluid Catalytic Cracking VII. Materials, Methods and Process Innovations* (Occelli M. L., ed.), str. 43. Elsevier, Amsterdam 2007.
5. Thakkar V. P., Abdo S. F., Gembicki V. A., McGeehee J. F.: *LCO Upgrading: A Novel Approach for Greater Added Value and Improved Returns*. AM-05-53, UOP LLC Des Plaines, Illinois, USA 2005. <http://www.uop.com/wp-content/uploads/2011/01/UOP-LCO-Upgrading-for-added-value-improved-returns-tech-paper.pdf>, staženo 25. 3. 2013.
6. Le Page J. F., Chatila S. G., Davidson M.: *Resid and Heavy Oil Processing*, str. 71. Editions Technip, Paris 1992.
7. Song C., Hsu C. S., Mochida I. (ed.): *Chemistry of Diesel Fuels*. str. 23. Taylor & Francis, London 2000.
8. Chen J., Ring Z.: *Fuel* 83, 305 (2004).
9. Raseev S.: *Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining*. str. 624. Marcel Dekker, New York 2003.
10. Stanislaus A., Marafi A., Rana M. S.: *Catal. Today* 153, 1 (2010).
11. ČSN EN 590 + A1: *Motorová paliva - Motorové nafty - Technické požadavky a metody zkoušení*.
12. Tomášek J., Blažek J., Bajer T.: *Paliva* 4, 1 (2012).
13. ASTM D 2887 – 08: *Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography*.
14. *CRC Handbook of chemistry and physics*, 92. vyd., Internet version 2012.
15. Dean J. A. (ed.): *Lange's Handbook of Chemistry*, 14. vyd. McGraw-Hill, New York 1992.
16. Sharafutdinov I., Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R., Petkov P.: *Fuel Process. Technol.* 104, 211 (2012).

J. Tomášek, J. Blažek, and B. I. Osegbe
(Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels, Institute of Chemical Technology, Prague): **Properties of Products from Light-Cycle Oil and Gas Oil Blends Hydrotreatment**

This work deals with the use of light-cycle oil from fluid catalytic cracking in the production of diesel fuel by hydrotreatment. Light-cycle oil, straight-run gas oil and their mixtures have been subjected to hydrotreatment using a commercial Co-Mo/Al₂O₃ catalyst in a laboratory flow reactor. The hydrotreatment significantly lowered S and N levels. Contents of diaromatics and polyaromatics were lowered by the hydrotreatment as well. Density, S, N and polyaromatics contents in the products increased with increasing light-cycle oil content in the feedstock. On the other hand, their viscosity and cetane index decreased with increasing content of light-cycle oil in the feedstock. The products that meet the performance requirements for diesel (EN 590) were prepared from the feedstock containing up to 10 wt.% of light-cycle oil. High density and high S content of light-cycle oil make impossible its extensive use in the production of diesel fuel.