

Marko Radošević et al.

ISSN 0350-350X

GOMABN 46, 6, 475-495

Stručni rad / Professional Paper

UDK 665.658.62 : 66-977 : 66-946.3 : 665.64.033.002.3.002.64

ISPITIVANJE UTJECAJA SASTAVA SIROVINE I PROCESNIH PARAMETARA PROCESA HIDRODESULFURIZACIJE NA SVOJSTVA DIZELSKOG GORIVA

Sažetak

Ispitan je utjecaj sastava smjesa potencijalnih sirovina za hidrodeshulfurizaciju na glavne značajke dizelske frakcije: cetanski broj, sadržaj sumpora, količinu policikličkih aromata (PAH) i točku paljenja. Smjese za hidrodeshulfurizaciju priređene su iz realnih rafinerijskih tokova, a dizelska frakcija frakcioniranjem produkta hidrodeshulfurizacije na benzinsku i dizelsku frakciju.

Pripremljene smjese mogle bi se koristiti kao ulazne sirovine u rekonstruiranim procesnim jedinicama za hidrodeshulfurizaciju plinskih ulja i koksog benzina u sekcijama 300 i 500 RN Sisak.

Za dvije smjese plinskog ulja i ekstrakta sulfex određena je ovisnost efikasnosti uklanjanja sumpora o procesnim parametrima, temperaturi, prostornoj brzini. Dobivenim produktima hidrodeshulfurizacije i odvojenoj dizelskoj frakciji određene su temeljne fizikalno-kemijske karakteristike.

1. UVOD

Sve stroži zahtjevi vezani uz zaštitu okoliša zahtijevaju smanjenje sadržaja sumpora, aromata i olefina u svim vrstama motornih goriva. Do konačne modernizacije rafinerije nafte Sisak, tj. do izgradnje nove jedinice za hidrodeshulfurizaciju, iz postojećih rafinerijskih tokova potrebno je proizvoditi dizelsko gorivo koje zadovoljava standard EN 590:2004. Maksimalna dopuštena količina sumpora 50mg/kg, maksimalna količina policikličkih aromata 11 % m/m, minimalni cetanski broj 51 glavne su značajke koje iziskuju bilo povećanje efikasnosti pojedinih procesa bilo ugradnju novih procesnih jedinica.

Kako bi se dobile što veće količine dizelskog goriva sukladnog zahtjevima normi EN 590 :2004 u RN Sisak rekonstruirane su procesne jedinice sekcije 300-Platforming u

HDS plinskih ulja i sekcije 500-Unifining benzina u HDS plinskih ulja i koksnog benzina. Stoga je bilo potrebno ispitati mogućnosti optimalnog korištenja postojećih rafinerijskih tokova u cilju dobivanja što veće količine dizelskog goriva sukladnog EN 590:2004. normi.

Od realnih komponenti proizvedenih u rafineriji RN Sisak, primarno dizelsko gorivo, lako katalitičko plinsko ulje, ekstrakt sulfexa, FCC benzin dna splitera i koking benzin, priređeno je više smjesa različitog volumnog sastava koje će se koristiti u sekciji 500. Nakon određivanja fizikalno-kemijskih svojstava početnih smjesa, smjese su podvrgnute procesu hidrodesulfurizacije na visokotlačnoj aparaturi A. Hofer. Istraživanja su provedena koristeći iste procesne uvjete i isti katalizator koji se koristi u rekonstruiranim HDS jedinicama RN Sisak.

Nakon procesa hidrodesulfurizacije smjesa na visokotlačnom poluindustrijskom postrojenju dobiveni produkt je frakcioniran na benzinsku i dizelsku frakciju. Dizelskoj frakciji određena su fizikalno-kemijska svojstva uključujući cetanski broj.

Ovisnost efikasnosti procesa hidrodesulfurizacije o procesnim parametrima: temperaturi i prostornoj brzini sirovine, ispitivana je na dvije smjese sastavljene od primarnog dizelskog goriva i ekstrakta sulfexa koje će se koristiti u sekciji 300. Dobiveni rezultati pomoći će optimalnom izboru procesnih parametara i dobivanju goriva maksimalnog cetanskog broja uz što manju potrošnju aditiva.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Izbor optimalne smjese za sekciju 500

2.1.1 Katalizatori

U eksperimentima za sekciju 500 korišteni su komercijalni HDS katalizatori tvrtke Haldor Topsoe. Fiksni sloj katalizatora u reaktoru formiran je po uzoru na reaktor u HDS jedinice 500 u RN Sisak. Na vrhu reaktora nalazi se sloj staklenih kuglica, a zatim slijedi sloj katalizatora TK-711, u srednjem sloju TK-551, a na dnu reaktora TK-574 katalizator, tablica 1. U oba ispitivanja korišten je svjež katalizator koji se odlikuje velikom aktivnošću.

Tablica 1: Svojstva HDS katalizatora za sekciju 500

Naziv	Količina, % m/m	KEMIJSKI SASTAV, %					Nasipna gustoća kg/l
		CoO	MoO ₃	NiO	Al ₂ O ₃	AlPO ₄	
TK-711	3,15		4-8	1-3	80		0,5
TK-551	1,79		12-18	2-5	60-80	5-11	0,6
TK-574	95	3-6	20-25		70-80		0,8

2.1.2 Sirovine

U tablici 2 dan je fizikalno-kemijski sastav komponenti: primarno dizelsko gorivo (DG), lako katalitičko plinsko ulje (LKPU), ekstrakt sulfexa, FCC benzin dna splitera i koking benzin od kojih je priređeno šest smjesa koje bi se mogle koristili u sekciji 500.

U tablici 3 dan je volumni sastav priređenih smjesa, a u tablici 4 fizikalno-kemijska svojstva šest priređenih smjesa prije procesa hidrodesulfurizacije.

Tablica 2: Fizik.-kemijska svojstva korištenih komponenti za ispitivanje u sekciji 500

SVOJSTVO	DG	LKPU	EKTRAKT SULFEXA	FCC BENZIN	KOKING BENZIN
Gustoća, 15 °C	830,7	843,9	845,0	852,3	715,2
Destilacija, početak, °C	162,8	205,0	49	162	29
50 % v/v, °C	260,8	263,0	123	181	97
kraj, °C	361,4	322,0	155	219	158
Točka zamućenja, % v/v	-4	+6	-	-	-
Aromati, % m/m	27,3	82,1	80,64	57,9	5,2
Olefini, % m/m	-	-	-	0,7	33,1
Parafini % m/m	72,7	17,9	20,09	41,4	61,7
Sumpor, % m/m	0,43	0,88	0,41	0,35	0,50

Tablica 3: Volumni sastav priređenih smjesa za sekciju 500

SMJESA	DG, % v/v	LKPU, % v/v	EKSTRAKT SULFEXA, % v/v	FCC BENZIN, % v/v	KOKING BENZIN, % v/v
B	58	10	3,5	20	8,5
E	65	10	3,5	15	6,5
F	65	10	3,5	10	11,5
G	70	15	3,5	6	5,5
H	70	10	3,5	10	6,5
I	70	10	3,5	6,5	10

Tablica 4: Fizikalno-kemijska svojstva priređenih smjesa prije procesa hidrodesulfurizacije za sekciju 500

SMJESA SVOJSTVO	B	E	F	G	H	I
Gustoća, 15 °C	838,2	838,2	837,6	848,6	842,6	832,7
Destilacija, početak, °C	61,5	69,5	58,9	73,9	53,6	58,2
50 % v/v, °C	224,6	233,6	237,7	250,4	243,3	241,5
kraj, °C	352,9	355,4	371,3	372,1	371,4	372,7
Točka zamućenja, % v/v	-11	-9	-9	-7	-8	-7
Policiklički aromati PAH, % m/m	9,4	9,6	11,1	13,6	10,4	11,2
Aromati, % m/m	48,5	45,1	41,6	44,4	44,1	43,97
Nearomati, % m/m	51,5	54,9	58,4	55,6	55,9	56,03
S, % m/m	0,47	0,48	0,56	0,58	0,57	0,56

2.1. 3 Uvjeti rada

Kod ispitivanja priređenih smjesa koristili su se procesni uvjeti rada sekcije 500, tab. 5. Prilikom provedbe eksperimenata korišten je vodik čistoće 3,0 (komerc. oznaka).

Tablica 5: Procesni uvjeti rada visokotlačne aparature za sekciju 500

Sekcija, Section	500
Temperatura reakcije, °C	350
Tlak, bar	55
LHSV, h ⁻¹	2,5
Omjer H ₂ /CH	120
Protok H ₂ , ml/min	400
Protok sirovine, ml/min	3,3

2.2. Ispitivanje procesnih parametara za sekciju 300

U drugom dijelu ispitivanja priređene su dvije smjese sa 14 i 22 % ekstrakta sulfexa u primarnom dizelu (smjesa 1 i smjesa 2). Takve koncentracije ekstrakta sulfexa omogućuju njezino optimalno korištenje u HDS jedinici 300.

2.2.1 Katalizatori

Sastav katalizatora korišten u ispitivanjima prikazan je u tablici 6.

Tablica 6: Svojstva HDS katalizatora za sekciju 300

Naziv	Količina, % m/m	KEMIJSKI SASTAV, %					Nasipna gustoća kg/l
		CoO	MoO ₃	NiO	Al ₂ O ₃	AlPO ₄	
TK-711			4-8	1-3	80		0,5
TK-574		3-6	20-25		70-80		0,8

2.2.2 Sirovine

U tab. 7 prikazana su fizikalno-kem. svojstva komponenata priređenih smjesa 1 i 2.

Tablica 7: Fiz.-kem. sastav korištenih komponenti i priređenih smjesa za sekciju 300

SVOJSTVO	DG	EKSTRAKT SULFEXA	SMJESA 1	SMJESA 2
Gustoća, 15 °C	832,6	821,0	831	830,4
Destilacija, početak, °C	169	49	80	70
50 % v/v, °C	266	122	250	241
kraj, °C	369	159	366	366
Točka zamućenja, % v/v	-2	-8	-6	-7
Aromati, % m/m	25,25	80,64	36,04	39,25
Olefini, % m/m	-	-	-	-
Parafini, % m/m	75,10-	20,09	-	-
Policiklički aromati PAH, % m/m	-	-	10,3	9,7
S, % m/m	0,442	0,411	0,426	0,432

2.2.3 Uvjeti rada

Smjesa 1 i smjesa 2 ispitane su kod dva seta procesnih parametara. U prvom setu eksperimenata (eksperimenti 1, 2, 3, 4, 5 i 6) mijenjala se prostorna brzina u rasponu od 1,86 do 2,5 h⁻¹, a temperatura, tlak i omjer vodik/ugljikovodici bili su konstantni (T=330 °C, p=30 bar, omjer H₂/CH₄= 125).

U drugom setu eksperimenata (eksperimenti 7, 8, 9, 10, 11 i 12) mijenjala se temperatura procesa (T=330, 340 i 350 °C) dok su tlak, prostorna brzina i omjer vodik/ugljikovodici bili konstantni (p=30 bar, LHSV=2,2 h⁻¹ i omjer H₂/CH₄= 125).

3. REZULTATI

3.1 Izbor optimalne smjese za sekciju 500

Produkti dobiveni iz priređenih smjesa nakon HDS procesa razdvojeni su na benzinsku i dizelsku frakciju pri T=160 °C. Količina benzinske frakcije kod svih smjesa iznosila je od 5,84-8,50 % m/m. U tablici 8 prikazana su svojstva dizelske frakcije dobivene nakon HDS procesa i odvajanja od benzinske frakcije.

Tablica 8. Fizikalno-kemijska svojstva dizelske frakcije dobivene nakon procesa hidrodesulfurizacije i odvajanja od benzinske frakcije pri T=160 °C za frakciju 500

SMJESA SVOJSTVO	B	E	F	G	H	I
Destilacija, početak, °C	171,4	173,4	176,5	183,7	178,9	177,6
50 % v/v, °C	234	242,6	248,5	254,3	250,5	252,8
kraj, °C	351,4	354,3	328,2	368,7	367,4	366,1
S, mg/kg	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Aromati, % m/m	44,90	41,05	39,49	39,60	39,06	37,93
Nearomati, % m/m	55,10	58,95	60,51	60,40	60,94	62,07
Policiklički aromati PAH; % m/m	3,1	2,7	3,0	3,6	2,8	3,2
Cetanski broj	42,9	47,1	45,9	47,4	47,2	48,1

Efikasnost uklanjanja sumpora u HDS procesu bila je izuzetno visoka, tako da je sadržaj sumpora smanjen ispod 10 mg/kg. Količina policikličkih aromata znatno je smanjena, što je vidljivo komparirajući vrijednosti za PAH-ove iz tablice 5.

Smjesi B s volumnim udjelom DG i LKPU ispod 70 % te visokim sadržajem FCC benzina od 20 % v/v izmjeren je najniži cetanski broj (42,9). Ta smjesa nije preporučljiva za korištenje zbog potrebe prevelikog dodatka aditiva za povećanje cetanskog broja.

Smjesama G, H i I čiji je volumni udio primarnog dizelskog goriva iznosio 70 % v/v izmjerene su najviše vrijednosti cetanskog broja.

3.2 Ispitivanje procesnih parametara za sekciju 300

U tablici 9 prikazana su fizikalno-kemijska svojstva priređenih smjesa nakon procesa hidrodesulfurizacije za sekciju 300, a u tablici 10 fizikalno-kemijska svojstva dizelske

frakcije dobivene nakon procesa hidrodesulfurizacije i odvajanja od benzinske frakcije na 160 °C za sekciju 300.

Tablica 9: Fizikalno-kemijska svojstva priređenih smjesa nakon procesa hidrodesulfurizacije za sekciju 300

SMJESA	SMJESA 1			SMJESA 2		
SVOJSTVO/EKSPERIMEMNT	1	2	3	4	5	6
Gustoća, 15 °C	831,5	831,3	831,1	831,9	832,1	832,3
Točka zamućenja, % v/v	-3	-3	-3	-4	-4	-4
Začepjenje hlad. filtra, CFPP, %v/v	-4	-3	-3	-5	-5	-4
Plamište °C	43	43	40	36	35	40
Koksnostatak, % m/m	0,036	0,018	0,030	0,009	0,008	0,012
Policiklički aromati PAH, % m/m	8,3	8,2	8,3	9,3	9,1	9,3
Cetanski indeks	45,3	45,2	45,7	41,8	42	42,1
S, % m/m	55	47	78	32	46	51

Tablica 10: Fizikalno-kemijska svojstva dizelske frakcije dobivene nakon procesa hidrodesulfurizacije i odvajanja od benzinske frakcije pri T=160 °C za frakciju 300

SMJESA	SMJESA 1			SMJESA 2		
SVOJSTVO/EKSPERIMEMNT	1	2	3	4	5	6
Gustoća, 15 °C	833,0	833,6	832,3	832,9	833,6	833,7
Destilacija, početak, °C	172	181	165	162	154	156
50 % v/v, °C	265	267	263	264	261	262
kraj, °C	369	369	369	366	363	337
Plamište, °C	64	67	55	55	46	45
Aromati, % m/m	28,59	26,99	29,26	30,91	31,83	31,38
Nearomati, % m/m	71,41	73,01	70,74	69,09	68,17	68,62
Policiklički aromati PAH, % m/m	6,3	5,0	7,2	7,0	8,3	7,9
Cetanski broj	54,2	57,2	55,2	53,6	52,7	56,4
S, % m/m	59	55	83	41	52	66

Komparirajući vrijednosti za aromatske ugljikovodike u priređenim smjesama i dizelskoj frakciji dobivenoj nakon procesa hidrodesulfurizacije i odvajanja od benzinske frakcije zaključuje se da je došlo do 20 % -tnog smanjenja sadržaja aromata.

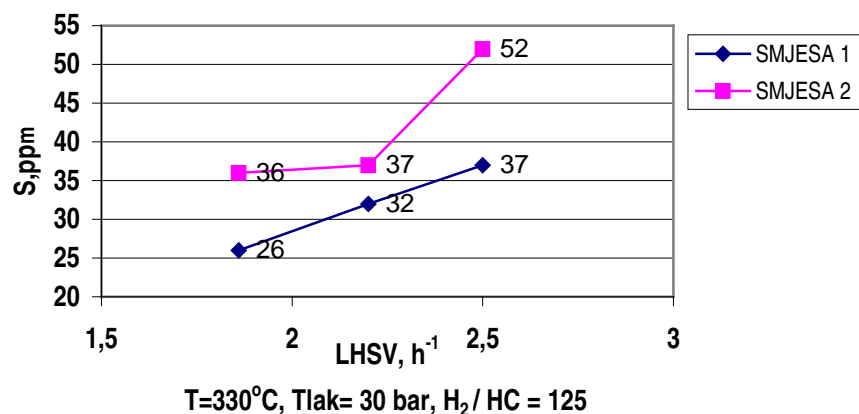
Najveći utjecaj na smanjenje vrijednosti policikličkih aromata ima prostorna brzina. Povećanjem prostorne brzine dolazi do manjeg smanjenja sadržaja policikličkih aromata i porasta sadržaja sumpora zbog kraćeg vremena zadržavanja sirovine prilikom kontakata sirovine s katalizatorom (tablica 10, slika 1).

Porastom temperature od 330 do 350 °C uz konstantnu prostornu brzinu, tlak i omjer H₂/CH dolazi do značajnog smanjenja sadržaja sumpora (Slika 2).

Točka paljenja izmjerena u dizelskoj frakciji koja je dobivena iz smjese 2 ne zadovoljava normu za dizelsko gorivo (iznad 55 °C), što ukazuje da ova smjesa sadrži preveliku količinu ekstrakta sulfexa.

Vrijednosti cetanskog broja (CB=53-57) kod svih eksperimentalnih uvjeta u obje smjese premašuju vrijednost iz norme za dizelsko gorivo (najmanje 51).

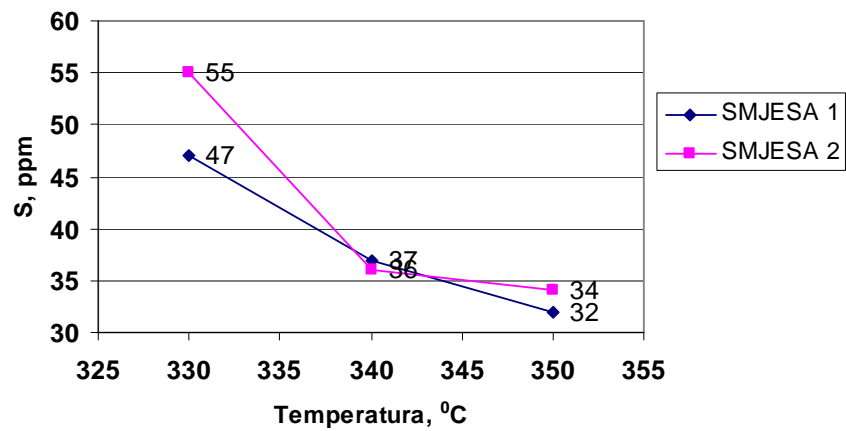
Slika 1: Ovisnost sadržaja sumpora o prostornoj brzini sirovine



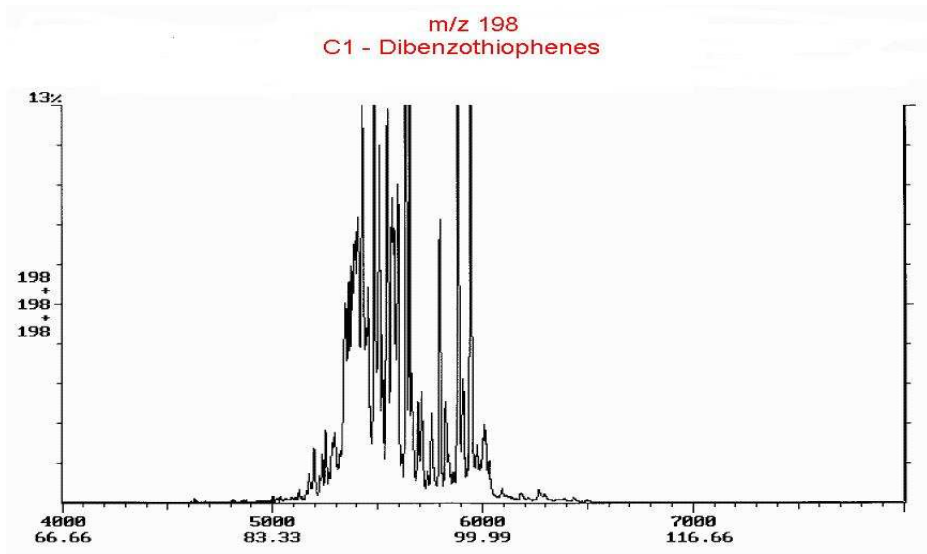
Poznato je da se sumpor koji je vezan na jedan ili više aromatskih prstena kao što su spojevi benzotiofena i dibenzotiofena najteže uklanja u procesu hidrodesulfurizacije. Tehnikom plinske kromatografije snimljene su polazne sirovine i dobiveni hidrodesulfurizirani produkti te su u njima detektirani spojevi benzotiofena i dibenzotiofena i njihovi supstituenti.

Potvrda efikasnog uklanjanja sumpornih spojeva sa izabranim katalizatorima prikazana je na kromatogramima masa C1-dibenzotiofena i C4-benzotiofena u polaznoj sirovini i hidrodesulfuriziranim produktima (slike 3, 4, 5, i 6).

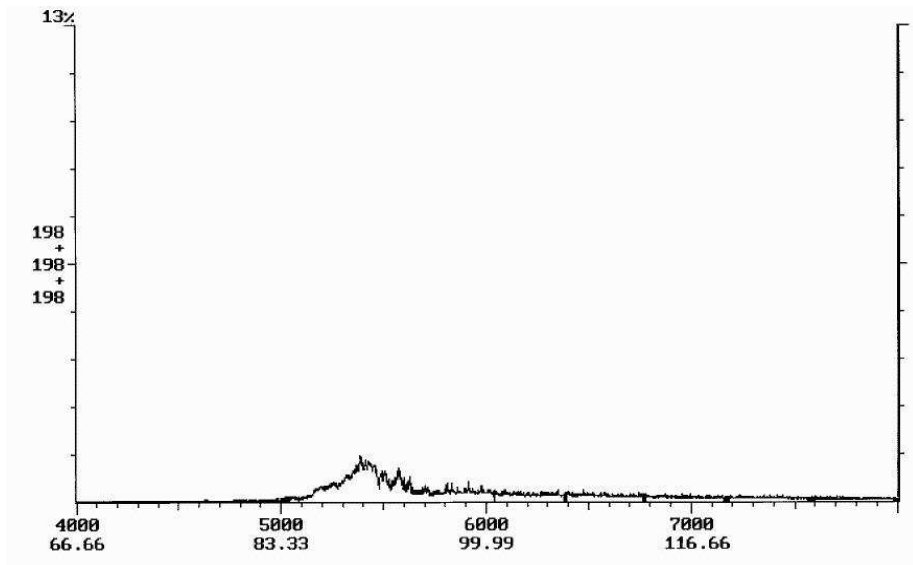
Slika 2: Ovisnost sadržaja sumpora o temperaturi

Tlak=30 bar, LHSV=2,2 h⁻¹, Omjer H₂/CH=125

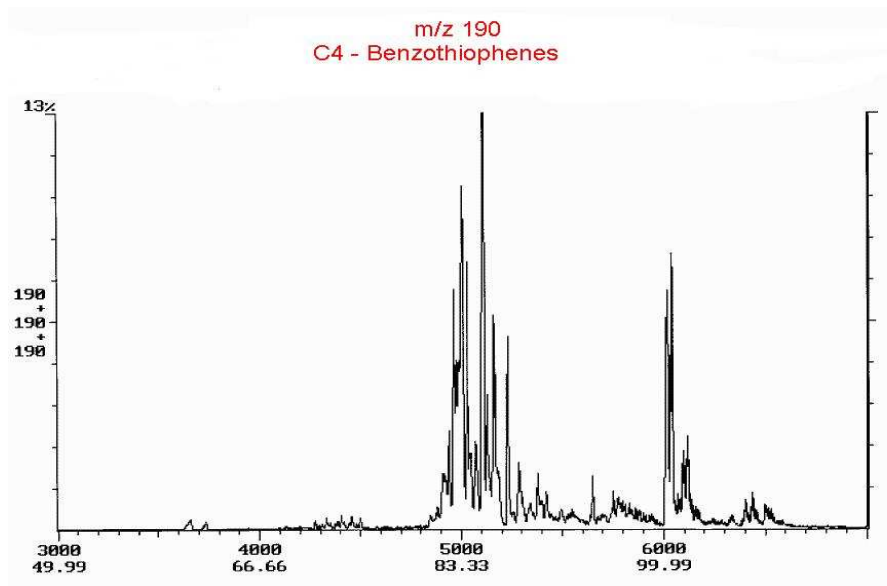
Slika 3: Količina C1-dibenzotiofena u polaznoj sirovini



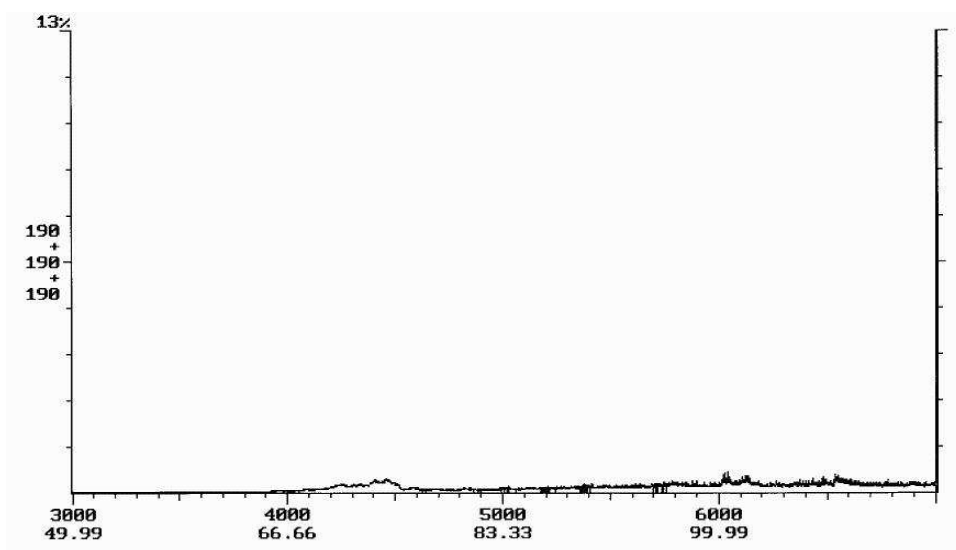
Slika 4: Količina C1-dibenzotiofena u produktima



Slika 5: Količina C4-benzotiofena u polaznoj sirovini



Slika 6: Količina C4-benzotiofena u produktima



4. ZAKLJUČAK

- Dobiveni rezultati za visoku efikasnost procesa hidrodesulfurizacije (98 %) omogućuju širok izbor rafinerijskih tokova s visokim sadržajem sumpora koji se mogu koristiti kao ulazne sirovine za rekonstruirane HDS sekcije 300 i 500.
- Dizelske frakcije iz produkata procesa hidrodesulfurizacije iz smjesa priređenih za sekciju 500 sadržajem sumpora i policikličkih aromata zadovoljavaju standard za dizelska goriva EN 590:2004. Vrijednosti cetanskog broja dizelskih frakcija dobivenih iz smjesa za sekciju 500 nešto su niže i kreću se od 46-48.
- Ovisnost uklanjanja sumpora o temperaturi kod sekcije 300 pokazuje da se već kod temperature od 335 °C sadržaj sumpora smanjio i spod 50 mg/kg za obje smjese.
- Povećanjem prostorne brzine do 2,5 h⁻¹ uz konstantnu temperaturu dizelske frakcije smjese 1 i 2 za sekciju 300 zadovoljile su standard za dizelska goriva EN 590:2004. U svim dizelskom frakcijama izmjerene su visoke vrijednosti cetanskog broja (CB=53-57), niske vrijednosti policikličkih aromatskih ugljikovodika PAH te zadovoljavajuće plamište.
- Izabrani HDS katalizatori pokazali su veliku efikasnost smanjenja sadržaja teško uklonjivih sumpornih spojeva.

5. Literatura

1. J. P. Wauquier, Crude oil Petroleum products Process Flowsheets, Editions Technip, Paris 1995.
2. R. E. Maples, Petroleum refinery process economics, 2nd Edition, PennWell, Tulsa 2000.
3. J. C. Guibet, E. Faure-Birchem, Fuels and Engines, vol. 1, Editions Technip, Paris 1999.
4. R. A. Meyers, Handbook of petroleum refining processes, McGraw-Hill, Boston 1997
5. B. A. Christolini, C. J. Anderle, N. K. Abou Chedid, S. G. Simpson, Maximising high-quality diesel, Petroleum Technology Quarterly, Catalysis Review , **12** (2) 2007., 33
6. E. S- Ellis, J. P. Greeley, E. M. Rountree, T. J. Davis, T. R. Halbert, G. F. Stunz, G. B. Brignac, Meeting the demands of low sulphur gasoline Petroleum Technology Quarterly , **7** (1) 2002., 59

UDK	ključne riječi	key words
665.658.62	hidrodesulfurizacija plinskog ulja	gasoil hydrodesulfurization
66-977	procesi po visini temperature	processes according height of temperature
66-946.3	proces po prostornoj brzini tokova	process according space velocity
665.64.033	kemijski sastav međuprodukata prerade nafte	chemical constituents of petroleum processing intermediate
.002.3	gledište sastava sirovine	raw material constituents viewpoint
.002.64	gledište svojstava produkta	product properties viewpoint

Autori:

Marko Radošević¹, Maja Fabulić Ruszkowski¹, Milorad Đukić², Zdenko Čulig², Đorđe Relić², Štefica Podolski¹, Vlasta Srića¹, Vinko Rukavina¹, Sanda Telen¹, Tatjana Tomić¹, Ljerka Bičanić², Milena Stančić²

¹ INA d.d., Sektor istraživanja i razvoja, Lovinčićeva bb, Zagreb

² INA d.d., Rafinerija nafte Sisak, A. Kovačića 1, Sisak

Primljeno:

22.5.2007.