

Marko Mužić, Katica Sertić Bionda, Tamara Adžamić

ISSN 0350-350X

GOMABN 49, 4, 298-333

Pregledni rad/Review

UDK 665.7.035.7 : 614.7 : 665.642.6 : 665.652.4 : 665.656.2 : 665.625

MOGUĆNOSTI RAFINERIJSKE PROIZVODNJE EKOLOŠKI PRIHVATLJIVIH UGLJIKOVODIČNIH GORIVA - HIDROKREKIRANJE, ALKILACIJA I IZOMERIZACIJA

Sažetak

Naftna industrija se suočava sa sve većim pritiskom i zakonodavne vlasti i javnosti, da unaprijedi i poboljša rafinerijske procese prerade i obrade naftnih frakcija. Temeljni cilj razvoja je smanjenje negativnih učinaka na okoliš uz ekonomsku održivost cijelog procesa. Ekološki aspekt se može podijeliti u dva glavna dijela: primarni koji uključuje smanjenje štetnih emisija s rafinerijskih postrojenja i sekundarni koji uključuje proizvodnju ekološki prihvatljivih ugljikovodičnih goriva čija se poboljšana svojstva očituju u smanjenim štetnim emisijama iz motora s unutarnjim izgaranjem. Ekološki prihvatljiva ugljikovodična goriva, tzv. čista goriva mogu se dobiti procesima prerade od kojih su osnovni hidrokrekiranje, izomerizacija i alkilacija. Napretkom u istraživanjima i razvoju novih tehnologija i katalizatora, važnost i vrijednost procesa hidrokrekiranja, izomerizacije i alkilacije znatno je porasla jer nove tehnologije predstavljaju manji ekološki rizik te imaju sposobnost proizvodnje goriva s visokim cetanskim/oktanskim brojem, a s vrlo niskim sadržajem ili bez aromatskih i sumporovih spojeva, ovisno o sastavu sirovine. Proces alkilacije se istražuje i kao mogući alternativni proces obrade za smanjenje sadržaja sumpora u benzinima pri čemu ne dolazi do pada oktanskog broja produkta.

1. Uvod

Ukupna potrošnja kapljevutih ugljikovodičnih goriva na svjetskoj razini je u razdoblju od 2003. do 2010. godine rasla, iako je zbog globalne gospodarske krize u 2007. i 2008. godini došlo do pada potrošnje, te se procjenjuje da će nastaviti rasti što će uzrokovati i kontinuirani rast obujma proizvodnje naftne industrije.^{1,2} Međunarodna agencija za energiju (The International Energy Agency, IEA) u svojem godišnjem izvješću iz 2008. navodi da će ukupna godišnja potrošnja naftnih proizvoda rasti 1,3% do 2020. godine te 1,0% od 2020. do 2030. godine, što je u skladu s procjenama koje Uprava za informacije o energiji SAD-a (U.S. Energy Information

Administration, EIA) navodi u svojem međunarodnom izvješću za 2010. godinu za razdoblje od 2015. do 2035. godine.^{2,3}

Kako se za pogon rafinerijskih postrojenja troši između 4 i 9% od nafte koja se prerađuje, a kapljevita ugljikovodična goriva za motore s unutarnjim izgaranjem i mlazne motore čine 80 do 85% proizvoda naftne industrije, tako će porastom potrošnje goriva i njihove proizvodnje rasti i štetne emisije u okoliš iz oba ova izvora.^{4,5} Utvrđeno je da promet, odnosno prijevoz ljudi i tereta na svim razinama, uzrokuje nastajanje preko 20% od ukupne globalne količine stakleničkih plinova.⁶ Zbog toga su već godinama na snazi zakonski propisi koji ograničavaju ispuštanje štetnih tvari i spojeva u okoliš iz rafinerija kao i sadržaj tvari i spojeva u gorivima koji, kada dospiju u okoliš, također imaju štetno djelovanje.^{7,8}

Usporedno s povećanjem potrošnje kapljeviti ugljikovodičnih goriva i obujma rafinerijske proizvodnje, zakonski propisi nadležni za njihovo reguliranje postajali su sve stroži te treba očekivati da će se to nastaviti i u budućnosti.

Naftna industrija je zbog toga primorana kontinuirano unapređivati i poboljšavati rafinerijske procese prerade i obrade naftnih frakcija kako bi smanjila emisije s postrojenja i proizvela ekološki prihvatljiva ugljikovodična goriva.

Ovim radom dan je pregled novijih rezultata istraživanja i razvoja procesa hidrokrekiranja, alkilacije i izomerizacije, kao procesa prerade kojima se mogu dobiti ekološki prihvatljiva ugljikovodična goriva, tzv. čista goriva.

Procesi hidrokrekiranja, alkilacije i izomerizacije općenito pripadaju u klasične rafinerijske procese ali napretkom u istraživanjima i razvoju novih katalizatora, važnost i vrijednost ovih procesa je znatno porasla jer nove tehnologije predstavljaju manji ekološki rizik te imaju sposobnost proizvodnje goriva s visokim oktanskim brojem, a s vrlo niskim sadržajem aromatskih i sumporovih spojeva, ovisno o sastavu sirovine.⁹⁻¹⁴ Proces alkilacije se istražuje i kao mogući alternativni proces obrade za smanjenje sadržaja sumpora u benzinima pri čemu ne dolazi do pada oktanskog broja produkta.^{15,16}

2. Pregledni dio

2.1 Hidrokrekiranje

Sve veća potražnja za srednje teškim naftnim frakcijama i povećano pridobivanje teških nafti uzrokovalo je iznimni porast važnosti procesa hidrokrekiranja te se zbog toga svrstava među najvrjednije sekundarne rafinerijske procese. Proces hidrokrekiranja se uobičajeno primjenjivao za obradu teških ostataka tijekom kojeg su veći organski spojevi prevođeni u spojeve manje molekulske mase. Reakcije hidrokrekiranja se odvijaju uz visok parcijalni tlak vodika i kod visoke temperature te se usporedno odvijaju i reakcije hidrodosulfurizacije, hidrodemetalizacije hidrogenitrogenacije i druge.¹⁷ Kako bi se omogućila provedba procesa hidrokrekiranja, koji povezuje procese katalitičkog krekiranja i katalitičke hidrogenacije, potrebno je koristiti složeni katalizatorski sustav te su razvijeni difunkcionalni katalizatori kojima se istodobno kataliziraju reakcije razgradnje,

odnosno krekiranja, te izomerizacije i hidrogenacije ugljikovodika. Najpoznatiji katalitički sustavi su sintetički zeoliti uz metalne okside ili sulfide, od kojih su vrlo djelotvorni oksidi Co-Mo i Ni-Mo te sulfidi Ni-W.¹⁸

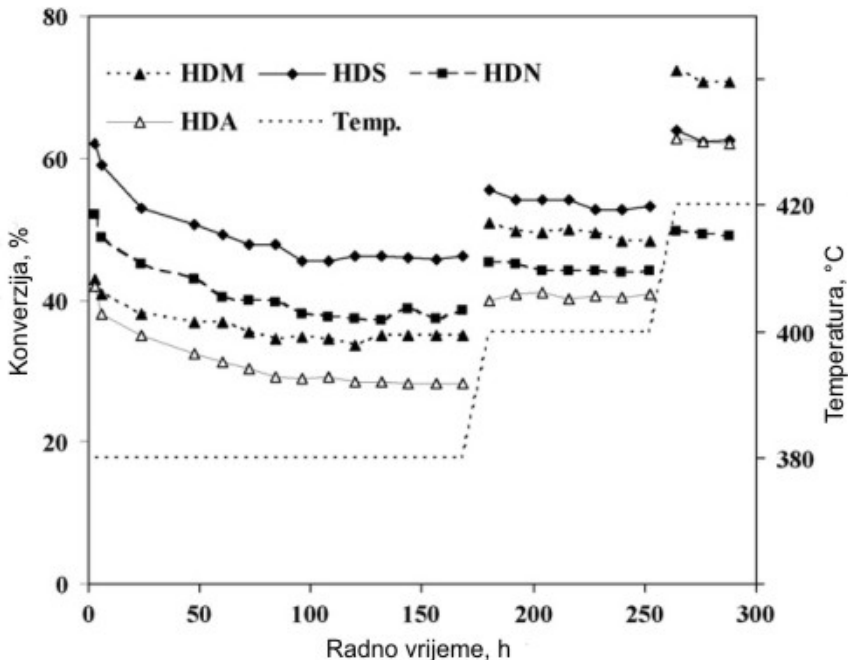
Istraživanja koja su u posljednje vrijeme provedena s procesom hidrokrekiranja se mogu podijeliti u dvije veće grupe ovisno o ispitivanoj sirovini, odnosno jedan dio istraživanja je proveden s uobičajenim teškim naftnim frakcijama pri čemu su ispitivane nove formulacije katalizatora i/ili reaktorski sustavi, a drugi dio istraživanja je proveden s težim ugljikovodičnim sirovinama biološkog porijekla.

Istraživanja novih katalizatora za procese hidrokrekiranja teških naftnih frakcija usmjerena su prvenstveno na mogućnosti primjene potpuno novih ili modificiranja konvencionalnih katalitičkih nosača, koji kontroliraju reakcije krekiranja i moraju posjedovati svojstva kiselina, jer su hidrogenacijske katalitičke komponente metali Co, Mo, Ni i W dobro poznate i mogućnosti modifikacija su ograničene.

Kritičan parametar kod izbora i pripreme katalitičkog nosača je razina kiselosti jer u slučaju previsokih vrijednosti može tijekom procesa hidrokrekiranja doći do prevelikog stvaranja koksa na površini katalizatora i do njegove vrlo brze deaktivacije te je potrebna dobra uravnoteženost između dvije funkcije katalizatora kako bi se dobio produkt željenih značajki. Materijali koji se istražuju kao katalitički nosači uključuju različite modifikacije Al_2O_3 i zeolite s mikroporoznom strukturom kao što su Y, ZSM-5 i beta zeoliti, u koje se ubrajaju i konvencionalni katalitički nosači, jer ih odlikuje ravnomjerna i pravilna raspodjela strukturnih jedinica i intrinzična kiselost. Sve veća pozornost se pridaje razvoju mezoporoznih molekulskih sita kao katalitičkih nosača koji imaju veće pore (>2 nm) koje omogućuju konverziju većih molekula i time prevladavaju ograničenja mikroporoznih zeolita. Intenzivno se istražuju i mogućnosti primjene kompozitnih katalitičkih nosača koji sadrže kombinaciju mikroporozne zeolitne matrice i mezoporoznih aluminij-silikatnih strukturnih jedinica. Mezoporozna molekulska sita koja se istražuju su tzv. MCM-41 i nešto manje MCM-48 koji pripada M41S grupi molekulskih sita.¹⁹

Rana et al.²⁰ su istraživali difunkcionalni katalizator s kompozitnim katalitičkim nosačem sastavljenim od US-Y zeolita i aluminijevog oksida ($\gamma-Al_2O_3$) te aktivne metalne CoMo komponente. Slikom 1 su prikazane dobivene aktivnosti CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$ -US-Y katalizatora u ovisnosti o radnom vremenu kod različitih temperatura pri obradi teškog ulja u uvjetima mikro protoka gdje je vidljivo da se veća aktivnost postiže za reakcije hidrogenolize u koje pripadaju reakcije hidrodemetalizacije (HDM), hidrodeuslfurizacije (HDS) i hidrodennitrifikacije (HDN) u odnosu na reakcije hidrogenacije (HDA) te da ukupna aktivnost katalizatora raste s povećanjem temperature. Međutim, pri temperaturi od 420 °C došlo je do znatnog pada tlaka u reaktoru zbog znatnog intenziviranja reakcija krekiranja i nastajanja lakih parafina i stvaranja sedimenta na česticama katalizatora.

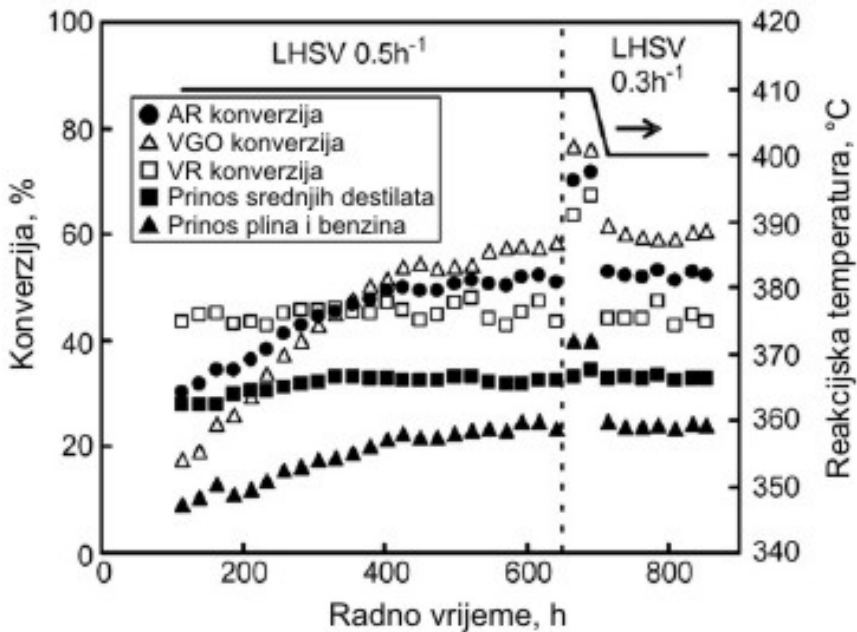
Također, utvrđeno je da bimodalna raspodjela pora u kompozitnom CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$ -US-Y katalizatoru pridonosi kombinaciji HDM i HDS reakcija i selektivnom hidrokrekiranju asflatena na kiselim centrima te da su kod povećane temperature brzine HDM i HDA reakcija veće od brzina HDS i HDN reakcija.²⁰



Slika 1: Katalitička aktivnost $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-US-Y}$ u ovisnosti o radnom vremenu kod različitih temperatura²⁰

Shimada et al.²¹ su proveli istraživanja učinkovitosti hidrokrekiranja teške naftne frakcije s NiMo sulfidnim katalizatorom s MTZ Y zeolitnim nosačem kao kiselom komponentom koji je pripremljen s Al_2O_3 kao punilom te modificiran s $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$. Slikom 2 je prikazana promjena aktivnosti NiMo/MTZ-Ti katalizatora s radnim vremenom kod temperatura 400-410 °C uz $\text{LHSV } 03\text{-}05 \text{ h}^{-1}$ gdje je vidljivo da se prinos srednje teških naftnih frakcija te plinovitih produkta i lakog benzina povećava s vremenom. Katalizator je postigao stabilnu aktivnost nakon 400 h rada nakon čega su prinosi svih produkata ostali približno konstantni tijekom cijelog vremena provođenja procesa.²¹

Šimaček i Kubička²² su istraživali mogućnosti hirokrekiranja vakuum destilata uz dodatak 5 mas.% repičinog ulja na komercijalnom NiMo/ Al_2O_3 katalizatoru, a s ciljem dobivanja što većeg prinosa srednje teških naftnih frakcija za namješavanje dizelskog goriva. Produkt hidrokrekiranja je destilacijom razdvojen na tri frakcije, dva destilata u obliku kerozina i plinskog ulja i ostatka, a dobiveni prinosi za čisti vakuum destilat i smjesu s repičinim uljem kod radnih temperatura od 400 i 420 °C prikazani su tablicom 1.



Slika 2: Promjene u aktivnosti NiMo/MTZ-Ti katalizatora s radnim vremenom i temperaturom²⁵⁽²¹⁾

Vidljivo je da je dodatkom repičinog ulja došlo do manjeg povećanja prinosa na kerozinu i plinskom ulju, a da je povećanjem temperature došlo do znatno većeg povećanja, te do smanjenja količine ostatka uz blagi porast gubitaka. Utvrđeno je da dobivena plinska ulja sadrže više od 5 mas. % ugljikovodične komponente biodizelskog goriva, te da produkti nisu sadržavali slobodne masne kiseline ni trigliceride koji inače nastaju kao posljedica nepotpune razgradnje repičinog ulja u procesu proizvodnje biodizelskog goriva.

Tablica 1: Prinosi destiliranih produkata hidrokrekiranja (kod 400 i 420 °C) čistog vakuum destilata (VD) i vakuum destilata s 5 mas.% repičinog ulja (RO)²²

Parametar	Prinos, %			
	VD (400 °C)	VD+RO (400 °C)	VD (420 °C)	VD+RO (420 °C)
Kerozin	5,3	6,4	18,1	19,8
Plinsko ulje	41,9	45,6	53,9	55,4
Ostatak	52,4	47,2	26,6	23,2
Gubitak	0,4	0,9	1,4	1,6

Također, utvrđeno je da provođenjem procesa pri višoj temperaturi od 420 °C uzrokuje nastajanje više i-alkana, pri čemu dolazi do smanjenja sadržaja n-heptadekana i n-oktadekana u produktu te se na taj način poboljšavaju njegova niskotemperaturna svojstva. Može se zaključiti da je provođenje hidrokrekiranja smjese naftnog proizvoda i biljnog ulja vrlo perspektiva alternativna metoda za proizvodnju ekološki prihvatljivog tzv. „zelenog dizelskog goriva“ koristeći postojeće rafinerijske tehnologije.²²

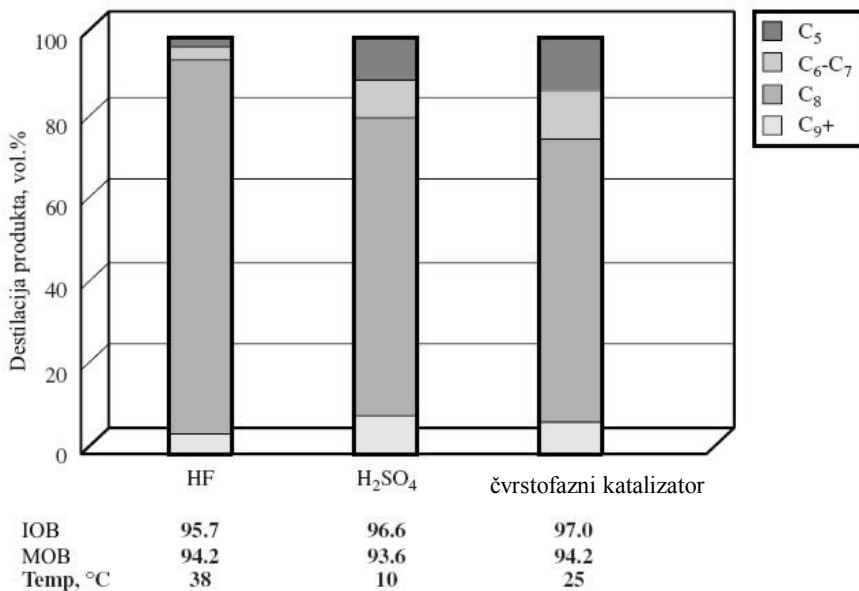
Guzman et al.²³ su proveli hidrokrekiranje sirovog palminog ulja (CPO) koristeći komercijalni NiMo/ γ -Al₂O₃ katalizator na pilot postrojenju te su utvrdili da se u području parcijalnih tlakova vodika 40-90 bar dobivaju parafinski spojevi koje se mogu primijeniti za namješavanje dizelskog goriva. Tablicom 2 prikazana su fizikalna i kemijska svojstva sirovog palminog ulja i produkta hidrokrekiranja dobivenih za radna vremena od 1 do 14 h gdje je vidljivo da su svojstva dobivenih produkta u potpunosti odgovarajuća za uobičajena dizelska goriva te da se s vremenom u određenoj mjeri smanjuju. Ispitivanjem sastava dobivenih produkata utvrđeno je da s vremenom dolazi do povećanja sadržaja teških kisikovih organskih spojeva kao što su oktadekanol, n-heksadekanska kiselina, oktadekanol, te esteri heksadecil-heksadekanoat i oktadeci-heksadekanoat što ukazuje da dolazi do postupnog smanjivanja aktivnosti katalizatora i smanjenja selektivnosti s obzirom na glavne produkte C15-C18 ugljikovodike koji čine obnovljivo dizelsko gorivo. Međutim, u slučaju industrijske primjene to se može izbjeći provodeći proces hidrokrekiranja pri povišenim tlakovima i/ili istodobnom obradom u smjesi s naftnom sirovinom za dobivanje dizelskih goriva. U oba ova slučaja moći će se u postojećim rafinerijskim postrojenjima za hidrokrekiranje primjenjivati konvencionalni NiMo/ γ -Al₂O₃ katalizator.²³

Tablica 2: Fizikalna i kemijska svojstva sirovog palminog ulja i hidrokeriranih produkata za različita radna vremena²³

Svojstvo	CPO	Radno vrijeme, h					
		1	4	9	11	16	
Cetanski indeks, -	-	96,1	95,1	94,4	93,4	92,5	
Kinematička viskoznost (40 °C), mm ² s ⁻¹	39,8423	3,3931	3,523	3,5464	3,627	3,6918	
Gustoća (15 °C), g cm ⁻³	0,9152	0,7839	0,7855	0,7856	0,7872	0,7882	
API gustoća, °API	23,0	48,9	48,6	48,6	48,2	48,0	
Boja, -	5,5	0,6	0,6	0,7	0,8	0,7	
Toplinska stabilnost, % refleksije	98	99	99	98	99	99	
Bromni broj, g Br ₂ /100 g	-	3,85	4,28	5,05	6,26	5,75	
Kiselinski broj, mgKOH/g	7,40	0,21	0,77	1,01	1,51	1,50	
Simulirana destilacija, vol.%	IBP–221,0 °C	-	0,9	0,1	0,9	0,9	0,9
	221,0–344,0 °C	-	93,3	95,3	92,6	90,6	89,9
	344,0 °C–FBP	-	4,8	3,6	5,6	7,6	8,2

2.2 Alkilacija

Proces alkilacije je dobro poznati rafinerijski postupak kojim se smjesa C3-C5 olefina i izobutana prevodi u C5-C12 visoko razgranate izoparafine koji se nazivaju alkilati i zajedno čine alkilni benzin kojem je u posljednje vrijeme iznimno porasla vrijednost kao komponente za namješavanje komercijalnog benzina. Tijekom procesa alkilacije odvijaju se reakcije adicije niskomolekularnih alkena i alkana kojom nastaju viši, razgranati alkani vrlo visokih vrijednosti oktanskog broja. Kako alkilni benzin ne sadrži olefine kao ni aromatske, sumporove i dušikove spojeve, to ga čini ekološki prihvatljivom komponentom za namješavanje komercijalnog benzina. Međutim, konvencionalni procesi alkilacije koji se primjenjuju u rafinerijama nisu u potpunosti ekološki prihvatljivi jer kao katalizatore koriste velike količine sulfatne ili fluorovodične kiseline te time predstavljaju izvore opasnog otpada i potencijalne neposredne opasnosti od zagađenja okoliša. Razvijaju se novi procesi i provode istraživanja kako bi se alkilacija mogla provoditi na ekološki prihvatljiv način i znatno sigurnije te se to prvenstveno odnosi na mogućnosti primjene čvrstih katalizatora.^{11,18,24}



Slika 3: Usporedba kvalitete alkilata dobivenih procesom uz čvrsti katalizator²⁵

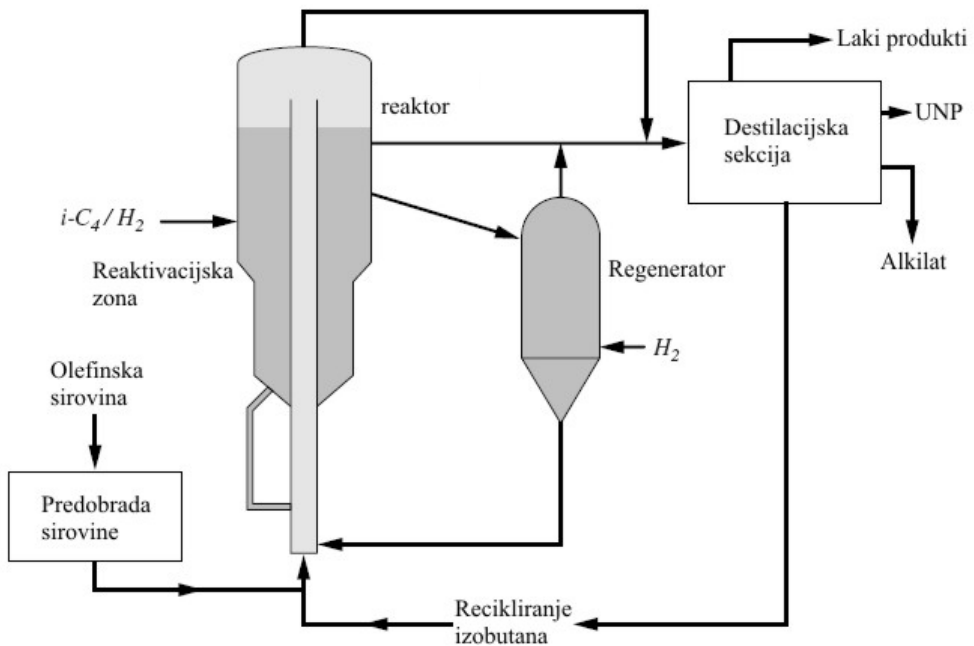
Razvijen je proces alkilacije koji koristi čvrsti kiseli katalizator sličan katalizatorima za hidroboradu te je i komercijalno primijenjen. Tijekom ovog procesa olefini i izobutan reagiraju na površini katalizatora pri čemu nastaje složena smjesa razgranatih izoalkana, a ključni reakcijski korak je protoniranje lakog olefina te

njegova alkilacija s C4 karbokationom pri čemu nastaje C8 karbokation. Tijekom procesa ne dolazi do pojave polimerizacije i nastajanja ulja topljivog u kiselinama što se može dogoditi kod procesa s kapljevitim kiselim katalizatorima zbog čega dolazi do povećanog trošenja katalizatora i smanjenja prinosa alkilata te se ovim procesom dobivaju alkilati nižeg destilacijskog područja. Svojstva dobivenog alkilata su vrlo slična svojstvima produkata alkilacije s kapljevitim kiselim katalizatorima, a u pojedinim slučajevima pokazala su se i boljima (slika 3). Provođenjem procesa u uvjetima relativno niske temperature od oko 25 °C, visokih lokalnih omjera izobutan/olefin i kratkog vremena kontakta reaktanata i katalizatora mogu se ostvariti povećani prinosi željenog izooktana odnosno 2,2,3-trimetil-pentana pri čemu dolazi do smanjenja nastajanja 2,2-dimetil-heksana koji je manje poželjan zbog manjeg oktanskog broja. Blagi procesni uvjeti omogućuju primjenu jeftinijih i manje složenih konstrukcijskih materijala.²⁵

Slikom 4 prikazana je procesna shema procesa uz čvrsti katalizator gdje je vidljivo da sirovine prije ulaska u reaktor prolaze predobradu koja uključuje sušenje i uklanjanje nečistoća kao što su diolefini, oksigenati, dušik i sumpor. Ove nečistoće u procesima s kapljevitim kiselim katalizatorima uzrokuju veće trošenje kiselina, veće nastajanje ulja topljivih u kiselinama i smanjenje kiselosti katalizatora. Smjesa olefina i izobutana injektira se pod određenim tlakom na dnu reaktora u kojem se nalaze čestice čvrstog katalizatora pri čemu dolazi do učinka tzv. pokretnog sloja katalizatora kada se čvrste čestice intenzivno miješaju s kapljevitim reaktantima ali ne dolazi do fluidizacije već čvrste čestice putuju prema vrhu reaktora zajedno s kapljevatom fazom. Kapljeviti produkti i ostatak izobutana se izdvajaju s vrha reaktora i odvođe na frakcionaciju a većina katalizatora se spušta prema dnu reaktora te se kontinuirano regenerira kako bi se održala konstantna katalitička aktivnost i minimizirala količina potrebnog katalizatora čime se održava ujednačenost kvalitete i visoki prinos produkta kao i učinkovitost procesa. Regeneracija katalizatora kojem je aktivnost smanjena zbog taloženja težih alkilata na površini provodi se njihovom hidrogenacijom pri čemu je potrošnja vodika relativno mala jer su i količine nastalih teških alkilata male.

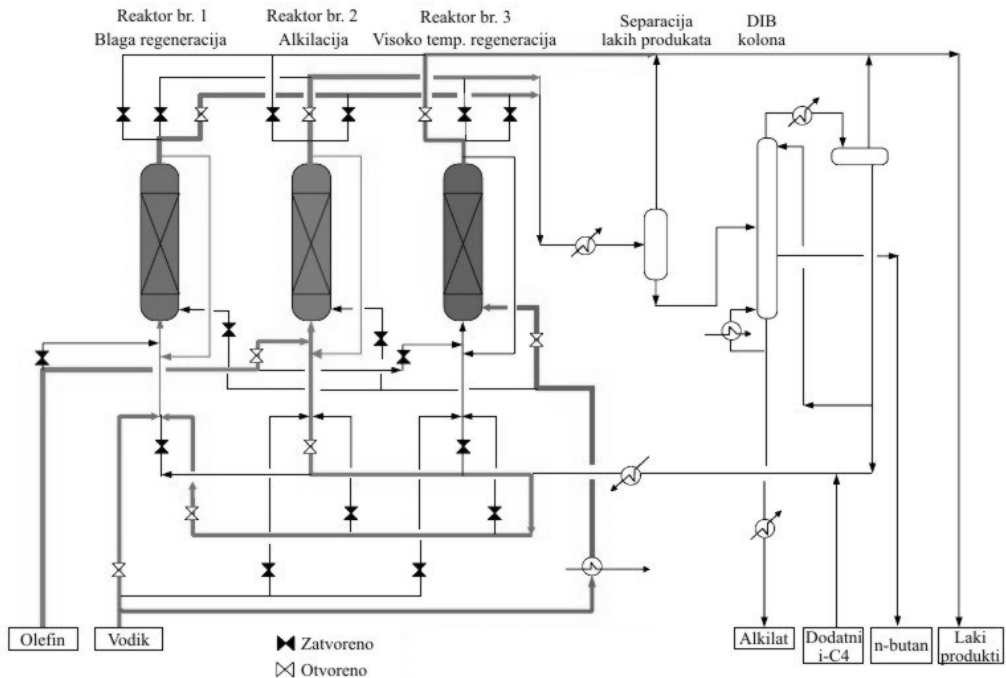
Manji dio katalizatora se izdvaja u dodatni reaktor za regeneraciju tzv. regenerator kako bi se uklonile i najmanje količine prisutnih teških alkilata te vratio katalizator u početno stanje aktivnosti. Reakcijsko vrijeme je reda veličine nekoliko minuta koliko je potrebno za provedbu primarnih reakcija, kako bi se smanjile sekundarne reakcije.²⁵

Proces uz čvrsti kiselini katalizator ostvaruje veće prinose alkilata od procesa s kapljevitim kiselim katalizatorima i znatno je smanjeno nastajanje nusprodukata kao što su ulja topljiva u kiselinama. Kapitalni troškovi procesa su konkurentni u usporedbi s konvencionalnim procesima alkilacije, a i troškovi održavanja su manji. HF proces zahtijeva kapitalne i operativne troškove rukovanja fluorovodičnom kiselinom, a H₂SO₄ proces zahtijeva regeneraciju ili transport velikih količina sulfatne kiseline, te je općenito ovaj proces sigurnija i konkurentnija opcija za današnje rafinerije.²⁵



Slika 4: Procesna shema alkilacije uz čvrstofazni kiseli katalizator²⁵

Razvijen je i drugi, također komercijalno dostupan proces alkilacije s čvrstim kiselim katalizatorom, ali koji nije još primijenjen u rafinerijskim postrojenjima većeg kapaciteta. Ovaj proces se provodi uz čvrsti kiseli zeolitni katalizator kod nešto povišenih temperatura u području 50-90 °C pri čemu se dobiva visoko kvalitetni alkilat (oktanskog broja 96) bez sumpora i ulja topljivih u kiselinama. Katalizator je nekorozičan i ne zahtijeva posebne uvjete tijekom transporta i skladištenja. Proces se odvija u nepokretnom sloju katalizatora te tijekom provedbe dolazi do spore ali primjetne deaktivacije katalizatora jer nastali teški alkilatni nusprodukti blokiraju pore katalizatora. Zbog toga je proces potrebno provesti naizmjenično u najmanje dva reaktora u kojima se u jednom provodi alkilacija a u drugom istodobno provodi regeneracija u struji vodika u području radnih temperatura.²⁶ Međutim, tijekom ovakvog rada ne postiže se potpuni povrat aktivnosti katalizatora pa je u određenom vremenskom roku potrebno provesti regeneraciju katalizatora u uvjetima visoke temperature od 250 °C i uz prisutnost vodika kada su reakcije adicije olefina zaustavljene, a teški alkilati se uklanjaju s površine katalizatora. Slikom 5 prikazana je shema ovog procesa gdje je vidljivo da se koriste tri reaktora u kojima se istodobno provode sva tri procesna stupnja kako bi se osigurao neprekinuti rad postrojenja.²⁷



Slika 5: Procesna shema alkilacije uz čvrstofazni kiseli katalizator

Kontinuiranost provođenja procesa omogućena je i činjenicom da tijekom provođenja alkilacije kao i dva stupnja regeneracije katalizator cijelo vrijeme ostaje u reaktorima. Zeolitni katalizator ne sadrži halogene ili vrlo isparive spojeve i ima smanjenu osjetljivost na sadržaj uobičajenih nečistoća u sirovini kao što su voda, oksigenati, sumporovi spojevi ili butadien te one u slučaju kontakta s katalizatorom ne uzrokuju trajnu deaktivaciju, ali uključivanjem predobrade ostvaruje se duži životni vijek i veća aktivnost katalizatora te bolja kvaliteta produkata. Ekonomske analize i procjene pokazale su konkurentnost ovog procesa u odnosu na procese s kapljevitim kiselim katalizatorima uz značajno smanjene sigurnosne i ekološke rizike. Tablicom 3 prikazana je usporedba troškova ovog procesa i konvencionalnog procesa koji kao katalizator koristi H_2SO_4 gdje je vidljivo da se za približno iste troškove može proizvesti jednako kvalitetni alkilat benzin ali uz znatno smanjeni neposredni rizik i posredni utjecaj na okoliš.²⁷

Dalla Costa i Querini²⁸ istraživali su alkilaciju izobutana (iC4) s butenima (C4=) uz beta zeolite kao čvrste kisele katalizatore. Beta zeolit sadrži relativno veliku gustoću aktivnih Bronstedovih kiselih mjesta i povoljnu strukturu pora. Alkilacija je provedena u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora pri tlaku od 30 bar i kod temperature od 80 °C te uz omjer iC4/C4= od 15. Eksperimenti su provedeni s beta zeolitima u

protonskom obliku (B-H), u obliku djelomično (B-LCH) i potpuno (B-LCL) izmijenjenom s lantanom i u oblicima uz dodatak platine (Pt-B-H, Pt-B-LCH), te s Y zeolitima također u protonskim oblikom (Y-H), u obliku djelomično izmijenjenom s lantanom (Y-LCH) i u obliku uz dodatak platine (Pt-Y-LCH). Slikom 6 prikazane su utvrđene aktivnosti katalizatora s obzirom na raspodjelu sadržaja trimetil-pentana (TMP) u produktu u ovisnosti o vremenu gdje je vidljivo da je najveći prinos TMP-a ostvaren za Y-LCH katalizator.²⁸

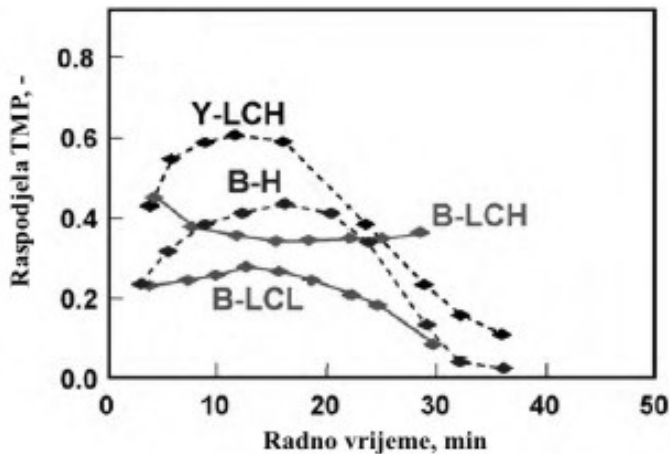
Tablica 3: Usporedba troškova procesa alkilacije uz čvrsti zeolitni katalizator (ZKAT) prikazanog slikom 5 i konvencionalnog procesa koji kao katalizator koristi H₂SO₄.²⁷

Proces		ZKAT	H ₂ SO ₄
Kapacitet, BPSD		10.000	10.000
IOB alkilata, -		95,0 - 96,0	95,0 - 96,0
Procijenjeni ukupni troškovi izgradnje postrojenja, US \$ * 10 ⁶		31,0	36,5
Proizvodni troškovi, \$/bbl	Varijabilni troškovi (sirovine, nusproizvodi, katalizator, komunalne usluge)	21,74-22,24	20,82
	Fiksni troškovi (rad, održavanje, remont, osiguranje, i dr.)	1,90	2,05
	Kapitalni troškovi (pad vrijednosti, i dr.)	4,85	5,71
	Ukupno	28,49-28,99	28,58

Rezultati beta zeolita nešto su lošiji te približno jednaki za B-H i B-LCH unutar 20 min od početka reakcije nakon čega aktivnost B-H katalizatora znatno opada u odnosu na B-LCH katalizator iako ovaj katalizator sadrži vrlo male količine lantana i ne razlikuje se značajno od B-H dok su najlošiji rezultati dobiveni za B-LCL katalizator koji je potpuno izmijenjen s lantanom. Uvođenjem platine u strukturu beta i Y zeolita nisu ostvarena poboljšanja u aktivnosti i stabilnosti katalizatora ali je omogućeno provođenje regeneracije katalizatora s vodikom kod radne temperature (80 °C).²⁸

Dalla Costa i Querini²⁹ su proveli istraživanje mogućnosti provedbe alkilacije izobutana i u plinovitoj fazi uz Y zeolite i mordenite kao čvrste katalizatore. Reakcije alkilacije izobutana i butena provedene su u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora pri atmosferskom tlaku i kod temperatura u rasponu od 80 do 150 °C. Eksperimenti su provedeni s Na-Y zeolitom i mordenitom (MOR) te s njihovim oblicima izmijenjenim samo s lantanom (LCL-Y, LCL-MOR) i oblicima izmijenjenim s lantanom i amonijevim kationom (LCH-Y, LCH-MOR). Utvrđeno je da pri višim temperaturama i kraćim reakcijskim vremenima dolazi do smanjenog nastajanja željenih C₈ razgranatih parafina ali da s povećanjem vremena i povećanjem nastale količine koksa na površini katalizatora raste i prinos TMP-a te je poboljšana i stabilnost katalizatora. Međutim, povećanjem nastale količine koksa na površini katalizatora opada katalitička aktivnost i mogućnost primanja i otpuštanja vodika.

Provođenjem alkilacije u plinovitoj fazi za dulja vremenska razdoblja uz postupno povećanje temperature tijekom procesa postignuti su bolji prinosi kapljevitoeg TMP te je usporeno smanjenje aktivnosti katalizatora, odnosno usporeno je začeppljivanje pora katalizatora zbog veće brzine reakcija nastajanja koksa pri povišenoj temperaturi.²⁹

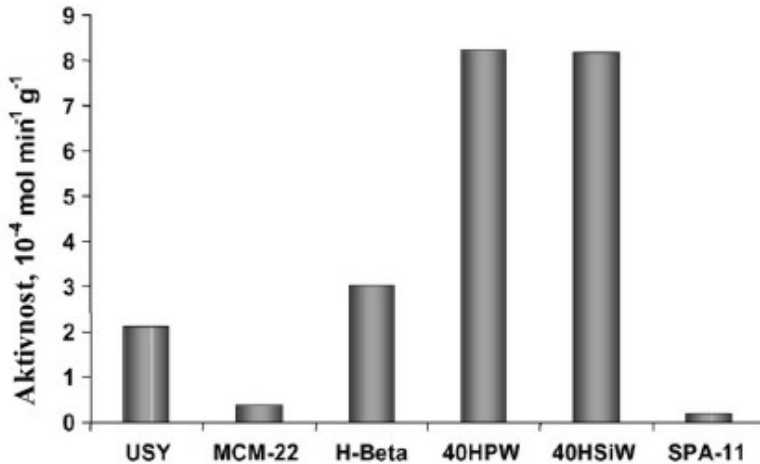


Slika 6: Sadržaj trimetil-pentana (TMP) u produktu za primijenjene katalizatore²⁸

Mogućnosti primjene alkilacije za desulfurizaciju benzinskih goriva znanstveno su istraživane koristeći čvrste katalizatore. Guo et al.³⁰ su proveli ispitivanja učinkovitosti više vrsta katalizatora uključujući materijale dobivene impregnacijom fosforne kiseline na alumo-silikate MCM-41 i silikalit-1 te makroporozne ion izmjenjivačke smole glede alkilne desulfurizacije modalnog i FCC benzina. Utvrđena je bolja učinkovitost ion izmjenjivačkih smola za obje primijenjene sirovine te je bolja konverzija tiofenskih spojeva ostvarena pri blažim radnim uvjetima, a kiseli fosforni katalizatori su imali različite aktivnosti ovisno o sirovini. Kod visokih radnih temperatura došlo je do pada prinosa produkata i smanjenja katalitičke aktivnosti.³⁰

Arias et al.¹⁵ su proveli ispitivanja mogućnosti alkilacije 3-metiltofena (3MT) s 2-metil-2-butenom (2M2B) i sumporovih spojeva u realnom FCC benzinu koristeći više vrsta čvrstih katalizatora uključujući kiseli fosforni alumo-silikat, MCM-22, USY i Hbeta zeolite te silicij-volfram ($H_4SiW_{12}O_{40}$) i volfram-fosforne ($H_3PW_{12}O_{40}$) heteropolikiseline. Slikom 7 prikazane su utvrđene aktivnosti ispitivanih katalizatora gdje je vidljivo da su najbolji rezultati ostvareni za heteropolikiseline, nešto lošiji za zeolite te da su najmanje aktivnosti dobivene za alumosilikatne materijale. Za heteropolikiseline utvrđeno je da se s vremenom znatno manje deaktiviraju u odnosu na druge ispitivane katalizatore te da mogu selektivno i učinkovito katalizirati alkilaciju sumporovih spojeva iz FCC benzina pri blagim radnim uvjetima. Utvrđeno je da dibenzotiofenski spojevi imaju prednost tijekom alkilacije u donosu na tiofenske spojeve. Pojava reakcija krekiranja primijećena je na početku katalitičkih ispitivanja

što je dovelo do nastajanja elementarnog sumpora. Deaktivacija katalizatora do koje dolazi najviše zbog trovanja dušikovim spojevima i nastajanja koksa na površini katalizatora na početku reakcije može se značajno smanjiti povećanjem temperature reakcije.¹⁵



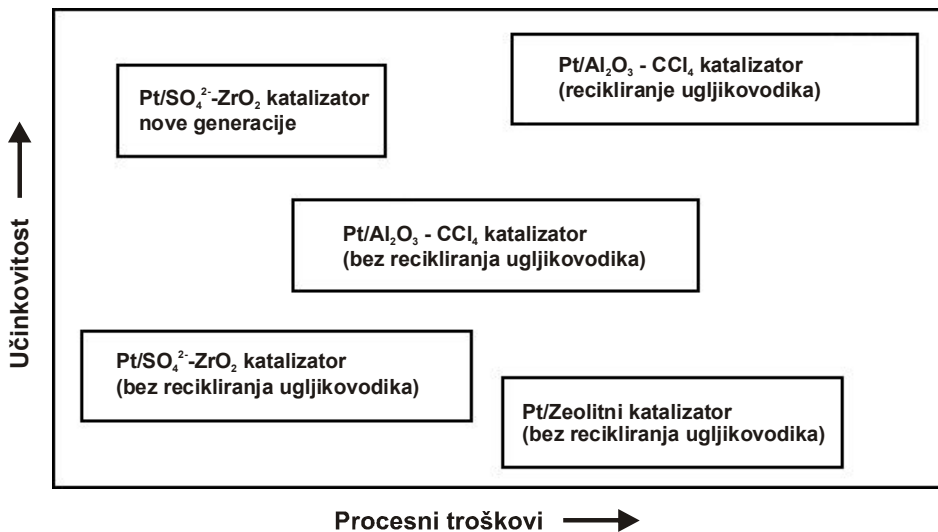
Slika 7: Aktivnosti katalizatora alkilacije 3TMP-a s 2M2B¹⁵

2.3 Izomerizacija

Izomerizacija je proces prerade koji se već više od 40 godina primjenjuje za prevođenje n-alkana u izoalkane pri čemu se dobiva tzv. izomerizat benzin koji služi kao sastavnica motornog benzina za povećanje oktanskog broja. Najčešće korištena sirovina za ovaj proces je laki benzin koji se pretežno sastoji od smjese n-pentana (C5) i n-heksana (C6).

Potrebe za izomerizat benzinom su sve veće te se očekuje da će se nastaviti rast potražnje zbog ekološke prihvatljivosti izoalkana kao sredstava za nadomještanje olovnih spojeva koji su se prije koristili za povećanje oktanskog broja te mogućnosti primjene procesa izomerizacije za ekonomski isplativo kontroliranje sadržaja benzena u motornim benzinima.^{18,31}

Trenutačno je komercijalno dostupno više vrsta difunkcionalnih katalizatora i tehnoloških rješenja procesa izomerizacije lakog benzina. Prema suvremenim zahtjevima tržišne ekonomije traže se rješenja koja se mogu ostvariti uz najmanje financijsko opterećenje te je slikom 8 dana usporedba dostupnih katalizatora na temelju proizvodnih rezultata kao odnosa učinkovitosti procesa izomerizacije (omjer oktanski broj/bareli proizvedenog benzina) i procesnih troškova.³¹



Slika 8: Odnos procesnih troškova i učinkovitosti danih procesa izomerizacije lakih parafina³⁰

Najviše komercijalno upotrebljavani katalizatori su tzv. klorirani aluminjski, Pt/Al₂O₃-CCl₄, katalizatori koji su na tom položaju zbog njihove velike aktivnosti u procesu izomerizacije i dokazane sposobnosti ostvarivanja velikih prinosa izomerizat benzina. Međutim, ovi katalizatori su vrlo osjetljivi na prisutnost sumpora, dušika i vode u sirovini, koji djeluju kao katalitički otrovi, a zbog velikih potreba za tetra-klorometanom (CCl₄), koji je opasna tvar za ljude i okoliš, procesi izomerizacije koji koriste Pt/Al₂O₃-CCl₄ katalizatore ne svrstavaju se u potpuno ekološki prihvatljive tehnologije. Zbog toga su istraživani i razvijani novi procesi izomerizacije koji bi mogli biti prihvaćeni kao potpuno ekološki prihvatljivi i s aspekta proizvoda, izomerizat benzina bez sadržaja sumpora i benzena s visokim oktanskim brojem, a i s aspekta tehnologije, bez ili sa znatno smanjenom uporabom ekološki neprihvatljivih tvari. Komercijalno su dostupne dvije grupe alternativnih katalizatora, tzv. cirkonij-sulfatni, Pt/SO₄²⁻-ZrO₂, i zeolitni, Pt/Zeolit, katalizatori. Proces koji se temelje na primjeni cirkonij-sulfatnih katalizatora imaju najniže troškove i ostvaruju bolju učinkovitost od procesa temeljnih na zeolitnim katalizatorima, a nove generacije cirkonij-sulfatnih katalizatora po učinkovitosti se približavaju procesima s kloriranim aluminjskim katalizatorima (slika 8).³¹

Zeolitni katalizatori zahvaljujući svojoj strukturi posjeduju kiselu funkciju te nije potrebno uvođenje dodatne tvari kao promotora kisele funkcije kao što je klorovodik čime se olakšava rukovanje i uklanjaju mogući problemi s korozijom. Njihov nedostatak je visoka temperatura u reaktoru, te time i posljedično niža količina izomera iz izomerizat benzinu, a najveće prednosti su im to što prisutnost vode ne uzrokuje trajnu deaktivaciju i lako se regeneriraju.¹¹

Cirkonij-sulfatni katalizatori također ne zahtijevaju dodatne promotore kiselosti, a razvojem nove generacije $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ ostvaren je napredak u odnosu na početne katalizatore ove vrste s mogućnošću regeneracije i znatno manje osjetljivosti na vodu, aromate i sumporove spojeve.

Nove generacije cirkonij-sulfatnih katalizatora omogućuju provođenje ekonomski isplativog procesa izomerizacije u slučajevima kada se gradi novo postrojenje i kada se prilagođava već postojeće postrojenje. Tablicom 4 prikazana je usporedba učinkovitosti procesa izomerizacije koji koriste cirkonij-sulfatni i klorirani aluminijski katalizator i troškova prilagođavanja postrojenja gdje je vidljivo da se korištenjem kloriranih aluminijskih katalizatora proizvodi izomerizat benzin s nešto većim oktanskim brojem (IOB) i ostvaruju veći prinosi ali da su troškovi prilagođavanja postrojenja koja koriste cirkonij-sulfatni katalizator nove generacije manji³¹.

Tablica 4: Usporedba učinkovitosti procesa izomerizacije i troškova prilagođavanja postrojenja s $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CCl}_4$ katalizatorom i $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ katalizatorom nove generacije 31

Katalizator	IOB, -	Prinos, IOB * bbls	Troškovi, 10 ⁶ \$
Proces bez recikliranja ugljikovodika			
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CCl}_4$	83,7	821.000	10,8
$\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ katalizator nove generacije	81,4	796.000	7,8
Recikliranje ugljikovodika			
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CCl}_4$	87,4	853.000	18,3
$\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ katalizator nove generacije	87,0	805.000	14,0

Znanstveno se intenzivno istražuju mogućnosti primjene novih, odnosno alternativnih materijala kao katalizatora procesa izomerizacije. Materijali koji pokazuju potencijal za moguću komercijalnu primjenu uključuju volfram i molibden karbide te njihove kombinacije s oksidima kao što je molibden karbid-volfram oksid.³² Provode se ispitivanja s novim formulacijama katalizatora na osnovi platine uz dodatak molibden oksida³³, HZSM-12³⁴ i beta³⁵ zeolita, a istražuju se i mogućnosti primjene katalizatora na osnovi nikla koji uključuju nikal-HZSM-5 zeolitne³⁶ i nikal-platina-HUSY zeolitne katalizatore³⁷. Istražuju se i različiti oblici katalizatora koji sadrže cirkonij kao što je paladij-zirkonij-natrijmontmolrilonit-sulfat³⁸ te platina-željezo-volfram-cirkonij-nitrat i platina-željezo-volfram-cirkonij-sulfat.³⁹

3. Zaključak

Pregledom najnovijih dostignuća u istraživanju i razvoju procesa hidrokrekiranja, alkilacije, izomerizacije dan je uvid u različite mogućnosti prerade naftnih frakcija s ciljem proizvodnje ekološki prihvatljivijih goriva.

Proces hidrokrekiranja se intenzivno istražuje i razvija kao jedan od najvrjednijih sekundarnih rafinerijskih procesa prerade teških sirovina i ostataka posebice glede

mogućnosti primjene sirovina biološkog porijekla u kombinaciji s mineralnim sirovinama ili samostalno. Istražuju se različite mogućnosti unapređenja i izvedbe katalizatora procesa hidrokrekiranja s ciljem povećanja učinkovitosti dobivanja srednje teških destilata i benzina sa zadovoljavajućim primjenskim svojstvima, cetanskim i oktanskim brojem, te niskim sadržajem sumpora i aromata.

Razvoj i istraživanja procesa alkilacije kao izvora visoko oktanskih i ekološki prihvatljivih komponenti za namješavanje benzinskih goriva prvenstveno su usmjerena prema čvrstom katalitičkom sustavu koji bi mogao učinkovito, i s obzirom na prinose i kvalitetu produkta te sigurnosne i ekološke aspekte, zamijeniti kapljevite katalitičke sustave. Razvijena su dva komercijalno dostupna sustava s čvrstim kiselim katalizatorima, od kojih je jedan primijenjen u praksi za velike kapacitete, a drugi kao pokazno postrojenje, koji su se pokazali kao vrlo konkurentne nove tehnologije s rezultatima u prinosima i kvaliteti produkta te ekonomskim učincima ravnopravnima do boljim od konvencionalnih tehnologija uz znatno bolje sigurnosne i ekološke aspekte. Proces alkilacije se pokazao i kao mogući alternativni proces desulfurizacije ali su potrebna daljnja istraživanja.

Izomerizacija je proces kojim se proizvode ekološki prihvatljive komponente za namješavanje benzinskih goriva, a istraživanja i razvoj najviše se koncentriraju na rješavanje nedostataka konvencionalnih katalizatora s obzirom na visoku osjetljivost na nečistoće u sustavu te ekološke i sigurnosne probleme. Razvijena je nova generacija cirkonij-sulfat katalizatora procesa izomerizacije koji se odlikuju visokom učinkovitošću koja nije u potpunosti na razini konvencionalnih kloriranih katalizatora ali je vrlo blizu, zatim poboljšanom tolerancijom na vodu, visokom otpornošću na sumporove spojeve, sposobnošću obrade sirovina s visokim udjelom benzena, lakom regeneracijom, te niskom toksičnošću i lakim rukovanjem.

Literatura

1. Nygren E., Aleklett K., Hook M., Aviation fuel and future oil production scenarios, *Eng. Policy* **37** (2009) 4003-4010.
2. Short-Term Energy Outlook, U.S. Energy Information Administration, Washington, August 2010.
3. World Energy Outlook 2008, International Energy Agency, Paris, 2008.
4. Orszulik S. T.: Environmental Technology in the Oil Industry, Springer, Dordrecht, 2008.
5. Profile of the Petroleum Refining Industry, U.S. EPA Office of Compliance Sector Notebook Project, Washington, 1995.
6. Hensher D. A., Button K. J., Handbook of Transport and the Environment, Elsevier, Amsterdam, 2003.
7. National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Petroleum Refineries, Federal Register, U.S. National Archives and Records Administration, Vol. **60**, No. 160, p.p. 43244- 43297, 1995.
8. Directive 2009/30/EC of the European Parliament and of the Council, Official Journal of the European Union, 2009.
9. Gary J. H., Handwerk G. E., Petroleum Refining Technology and Economics, Marcel Dekker, Inc., New York, 2001.

10. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W., Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
11. Jones D. S. J., Pujado P. R., Handbook of Petroleum Processing, Springer, Dordrecht, 2006.
12. Fahim M. A., Al-Sahhaf T. A., Lababidi H. M. S., A. Elkilani, Fundamentals of Petroleum Refining, Elsevier, Amsterdam, 2010.
13. Zhou L., Adsorption Progress in Fundamental and Application Research, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., London, 2007.
14. Ito E., Rob van Veen J. A., On novel processes for removing sulphur from refinery streams, *Catalysis Today* **116** (2006) 446-460.
15. Arias M., Laurenti D., Geantet C., Vrinat M., Hideyuki I., Yoshimura Y., Gasoline desulfurization by catalytic alkylation over silica-supported heteropolyacids: From model reaction to real feed conversion, *Catalysis Today* **130** (2008) 190-194.
16. Zekai Z., Hui J., Shenglin L., Qingxia W., Longya X., Alkylation Performance of Thiophene and Its Derivatives during Olefinic Alkylation of Thiophenic Sulfur in Gasoline, *Chinese Journal of Catalysis* **27** (2006) 309-313.
17. Ancheyta J., Sanchez S., Rodriguez M. A., Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review, *Catalysis Today* **109** (2005) 76-92.
18. Janović Z., Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2005.
19. Alsobaai A. M., Zakaria R., Hameed B. H., Hydrocracking of petroleum gas oil over NiW/MCM-48-USY composite catalyst, *Fuel Processing Technology* **88** (2007) 921-928.
20. Rana M. S., Ancheyta J., Maity S. K., Rayo P., Heavy crude oil hydroprocessing: A zeolite-based CoMo catalyst and its spent catalyst characterization, *Catalysis Today* **130** (2008) 411-420.
21. Shimada H., Sato K., Honna K., Enomoto T., Ohshio N., Design and development of Ti-modified zeolite-based catalyst for hydrocracking heavy petroleum, *Catalysis Today* **141** (2009) 43-51.
22. Šimaček P., Kubička D., Hydrocracking of petroleum vacuum distillate containing rapeseed oil: Evaluation of diesel fuel, *Fuel* **89** (2010) 1508-1513.
23. Guzman A., Torres J. E., Prada L. P., Nunez M. L., Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale, *Catalysis Today* (2010) In Press.
24. Hommeltoft S. I., Isobutane alkylation Recent developments and future perspectives, *Applied Catalysis A: General* **221** (2001) 421-428.
25. Meyers R. A., Handbook of Petroleum Refining Processes, McGraw-Hill, New York, 2004.
26. Rothenberg G., Catalysis Concepts and Green Applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
27. Development of a Solid Acid Catalyst Alkylation Process, Neste Oil, 2006.
28. Dalla Costa B. O., Querini C. A., Isobutane alkylation with solid catalysts based on beta zeolite, *Applied Catalysis A: General* **385** (2010) 144-152.
29. Dalla Costa B. O., Querini C. A., Isobutane alkylation with butenes in gas phase, *Chemical Engineering Journal* **162** (2010) 829-835.
30. Guo B., Wang R., Li Y., The performance of solid phosphoric acid catalysts and macroporous sulfonic resins on gasoline alkylation desulfurization, *Fuel Processing Technology* **91** (2010) 1731-1735.
31. Anderson G. C., Rosin R. R., Stine M. A., Hunter M. J., New Solutions for Light Paraffin Isomerization, UOP LLC, 2004.

32. Lamic A.-F., Pham T. L. H., Potvin C., Manoli J.-M., Djega-Mariadassou G., Kinetics of bifunctional isomerization over carbides (Mo, W), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **237** (2005) 109-114.
33. Matsuda T., Kodama H., Sakagami H., Takahashi N., Comparison of the catalytic properties of H₂-reduced Pt/MoO₃ and of Pt/zeolites for the conversions of pentane and heptane, *Applied Catalysis A: General* **248** (2003) 269-278.
34. Gopal S., Smirniotis P. G., Pt/H-ZSM-12 as a catalyst for the hydroisomerization of C₅–C₇ *n*-alkanes and simultaneous saturation of benzene, *Applied Catalysis A: General* **247** (2003) 113-123.
35. Arribas M. A., Martinez A., Simultaneous isomerization of *n*-heptane and saturation of benzene over Pt/Beta catalysts The influence of zeolite crystal size on product selectivity and sulfur resistance, *Catalysis Today* **65** (2001) 117-122.
36. Yin C., Zhao R., Liu C., Transformation of olefin over Ni/HZSM-5 catalyst, *Fuel* **84** (2005) 701-706.
37. Yoshioka C. M. N., Garetto T., Cardoso D., *n*-Hexane isomerization on Ni-Pt catalysts/supported on HUSY zeolite: The influence from a metal content, *Catalysis Today* **107-108** (2005) 693-698.
38. Issaadi R., Garin F., Chitour C. E., Palladium–sulfated zirconium pillared montmorillonite: Catalytic evaluation in light naphtha hydroisomerization reaction, *Catalysis Today* **113** (2006) 174-177.
39. Kuba S., Lukinskas P., Grasselli R. K., Gates B. C., Knözinger H., Structure and properties of tungstated zirconia catalysts for alkane conversion, *Journal of Catalysis* **216** (2003) 353-361.

UDK	ključne riječi	key words
665.7.035.7	ekološka prihvatljivost naftnih produkata	ecologic acceptability of petroleum products
614.7	zaštita okoliša	environment protection
665.642.6	hidrokrekiranje	hydrocracking
665.652.4	alkilacija	alkylation
665.656.2	izomerizacija	isomerization
665.625	predobrada ulazne sirovine	feedstock pretreatment

Autori

dr. sc. Marko Mužic, e-adresa: mmuzic@fkit.hr;

dr. sc. Katica Sertić Bionda, red. prof., Tamara Adžamić, dipl. ing.

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,

Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Primljeno

08.11.2010.

Prihvaćeno

30.11.2010.