

Utjecaj FCC sirovine na svojstva kreking benzina

KUI 28/2003
Prispjelo 3. lipnja 2003.
Prihvaćeno 8. kolovoza 2003.

M. Fabulić Ruszkowski, S. Telen, Š. Podolski i I. Beer Romac

INA d.d., Sektor strateškog razvoja, istraživanja i investicija, Lovinčićeva bb, 10 000 Zagreb

Tijekom zadnje tri dekade prošlog stoljeća primarni cilj rada europskih rafinerija bio je osigurati potrebnu količinu i kvalitetu motornog benzina. Međutim, zbog sve strožih zakonskih odredbi koje se primjenjuju pri njegovoj proizvodnji motorni benzin i dalje je u središtu pozornosti. Po danas važećoj europskoj specifikaciji motorni benzini posjeduju maksimalnu količinu sumpora od 150 ppm te se prodaju u gradaciji od 95 i 98 oktanskih brojeva. Godine 2005. količina sumpora mora se smanjiti na 50 ppm.

Proces fluid katalitičkog kreiranja (FCC) glavni je sekundarni proces u proizvodnji benzina na čiju se kvalitetu može utjecati odabirom procesnih veličina, katalizatora te sirovina.

U radu su praćena kvalitativna i kvantitativna svojstva kreking benzina. Ispitana je ovisnost konverzije i prinosa kreking benzina o temperaturi kreiranja te je određen ugljikovodični sastav, istraživački oktanski broj (IOB) i sadržaj sumpora u FCC benzinu. Također je određena ovisnost IOB o karakteristikama upotrijebljenih sirovina te količini sumpora u benzinu. Pokazano je kako izbor sirovine te procesnih veličina utječe na IOB i količinu sumpora u FCC benzinu.

Ključne riječi: FCC benzin, istraživački oktanski broj (IOB), sadržaj sumpora, test mikroaktivnosti (MAT)

Uvod

Benzin dobiven procesom fluid katalitičkog kreiranja (FCC) sudjeluje s 40 % u sastavu motornog benzina i pritom daje 98 % ukupne količine sumpora.¹ Te dvije činjenice upozoravaju na važnost FCC benzina te ukazuju da se rješenjem problema sumpora u kreking benzinu zapravo rješava problem sumpora u motornom benzinu. Na kvalitetu benzina u samom FCC procesu može se utjecati odabirom procesnih veličina te katalizatora i sirovina.^{2–5}

Oktanski broj najvažnije je primjensko svojstvo benzina. Najveći utjecaj na oktanski broj FCC benzina od procesnih veličina ima temperatura pri kojoj se provodi katalitičko kreiranje. Povećanjem temperature dolazi do porasta konverzije, čime se favoriziraju reakcije kreiranja na račun reakcija prijelaza vodika. Time dolazi do povećanja udjela olefinskih i aromatskih ugljikovodika u frakciji benzina koji bitno pridonose povećanju oktanskog broja. Pri konvezijama višim od 75 % dolazi do prekreiranja benzina i naglog povećanja oktanskog broja.²

Osnovni su zahtjevi na koje današnji FCC katalizatori moraju odgovoriti smanjenje količine sumpora i povećanje oktanskog broja kreking benzina. Radi povećanja oktanskih brojeva, ali i povećanja oktanskih brojeva uz visoke prinose benzina primjenjuju se oktanski katalizatori. To su visoko-silikatni zeolititi tipa USY i ReUSY koji sadrže male količine oksida rijetkih zemalja. Njihovom primjenom dolazi do smanjenja udjela parafinskih ugljikovodika u benzinu i povećanja količine olefinskih ugljikovodika, dok se udjel naftenskih i aromatskih ugljikovodika znatnije ne mijenja.⁶ Kao vrlo djelotvoran katalizator pokazao se ZSM-5

zeolit, koji je u smjesi s klasičnim alumosilikatnim katalizatorima vrlo aktivan u reakcijama kojima nastaju izomeri visoko-oktanskih vrijednosti.⁷

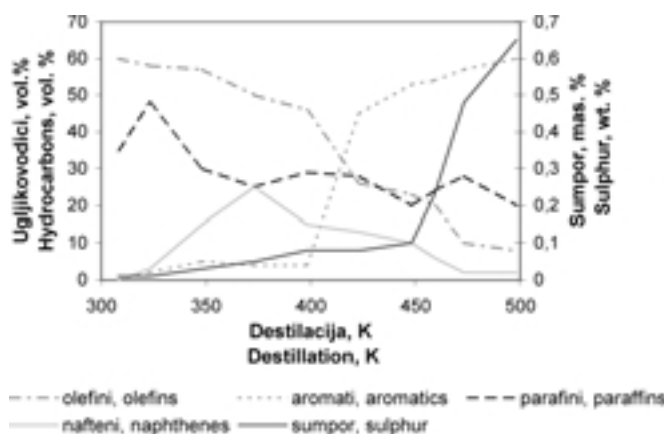
Premda na tržištu postoje specijalno dizajnirani katalizatori i aditivi za smanjenje količine sumpora u proizvodima katalitičkog kreiranja (i do 20 %),⁸ sama upotreba katalizatora, odnosno aditiva nije dostatna da se postigne specifikacija od 50 ppm sumpora u motornom benzinu u 2005. godini.

Sirovina koja se podvrgne katalitičkom kreiranju također ima velik utjecaj na sastav FCC benzina i IOB. Sirovine s visokim vrelištem i nižim °API svrstavaju se u aromatske sirovine te kreiranjem daju benzin s višim OB, dok se kreiranjem parafinskih sirovina dobiva viši prinos benzina nižeg oktanskog broja.² OB ponajprije ovisi o ugljikovodičnom sastavu benzina te se smanjuje s povećanjem srednje molekulske mase, a povećava se s razgranatošću ugljikovodika. U tablici 1 prikazane su vrijednosti oktanskih brojeva pojedinih ugljikovodika u FCC benzinu. Ravnolančani parafinski ugljikovodici imaju vrlo niske OB, za razliku od razgranatih parafina. Olefinski i aromatski ugljikovodici imaju najviše OB, dok naftenski ugljikovodici imaju više OB od odgovarajućih parafinskih ugljikovodika. OB se također mijenja s vrelištem FCC benzina. Laki benzin koji ima vrelište do 394,15 K bogat je olefinskim ugljikovodicima, dok je teški benzin (vrelište iznad 394,15 K) bogat aromatskim ugljikovodicima (slika 1).²

I količina sumpora ovisi o vrelištu FCC benzina. Naglo povećanje količine sumpora uočava se iznad vrelišta od 463,15 K, što čini zadnjih 20-tak % obujmnog udjela. U li-

Tablica 1 – Oktanski brojevi pojedinih ugljikovodika
Table 1 – Octane number of selected hydrocarbons

Oktanski broj Octane numbers		
	IOB RON	MOB MON
PARAFINI PARAFFINS		
<i>n</i> -pentan <i>n</i> -pentane	62	67
2-metilheptan 2-methylheptane	13	24
2,3,4-trimetilpentan 2,3,4-trimethylpentane	97	102
OLEFINI OLEFINS		
1-heptan 1-heptene	66	53
2-metil-1-heksen 2-methyl-1-hexene	118	108
2,3,4-trimetil-2-penten 2,3,4-trimethyl-2-pentene	142	130
NAFTENI NAPHTHENES		
metilciklopentan methylcyclopentane	107	99
etilcikloheksan ethylcyclohexane	43	39
AROMATI AROMATICS		
benzen benzene	99	97
toluen toluene	124	112
p-ksilen p-xylene	146	127



Slika 1 – Raspodjela ugljikovodika i sumpora u FCC benzinu
Fig. 1 – FCC gasoline cumulative sulphur and hydrocarbon distribution

teraturi¹⁰ se navodi da se smanjenjem završne točke destilacije benzina s 494,15 K na 477,15 K (približno 8–10 vol. %) udjel sumpora smanji za 35–40 %.

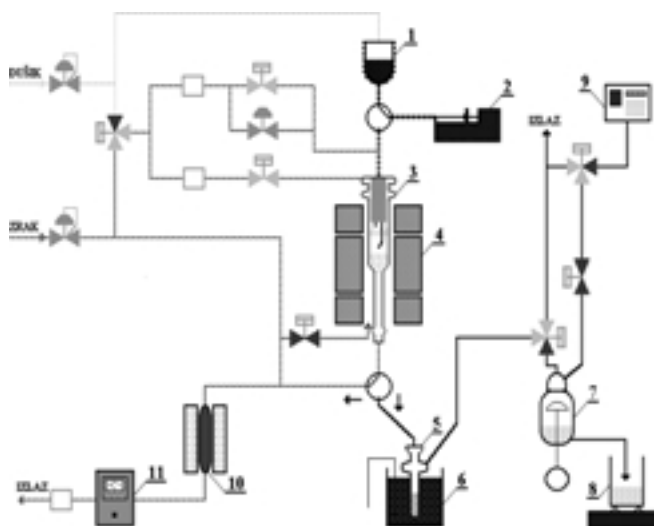
Eksperimentalni dio

U radu su uporabljene slijedeće sirovine: sirovina 1 – FCC sirovina koja je hidrodesulfurizirana na poluindustrijskom postrojenju Andreas Hoffer, sirovina 2 – standardna sirovina koja služi za test mikroaktivnosti (nehidrodesulfurizirana smjesa vakuum plinskih ulja) te sirovina 3 – nehidrodesulfurizirana FCC sirovina. Fizikalno-kemijske karakteristike primjenjenih sirovina navedene su u tablici 2.

Pri procesu hidrodesulfurizacije poslužio je komercijalni katalizator Mo-Co-Ni/Al₂O₃, dok je za katalitičko kreiranje na MAT uređaju primijenjen oktanski katalizator tipa ReUSY.

Katalitičko kreiranje sirovina provedeno je po modificiranoj ASTM D 3907 metodi u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora (MAT uređaj). Shema uređaja prikazana je na slici 2, dok su uvjeti pri kojima je provedeno katalitičko kreiranje dani u tablici 3. Analiza plinskog produkta provedena je na plinskom kromatografu s četverokolonskim sustavom koji je *on-line* spojen s MAT uređajem.

Prinosi pojedinih komponenti tekućeg produkta izračunati su na osnovi eksperimentalnih podataka dobivenih kromatografskom metodom simulirane destilacije.



Slika 2 – Shema MAT aparature

Fig. 2 – Shem of MAT apparatus

1. spremnik sirovine
oil reservoir
2. pumpa za doziranje sirovine
syringe pump
3. reaktor
reactor
4. peć
furnace
5. posuda za tekući produkt
feed reservoir
6. kupelj za hlađenje
refrigerating bath
7. posuda za plinski proizvod
vasell for gas product
8. vaganje plinskog proizvoda
weighting of gas product
9. plinski kromatograf
gas chromatograph
10. CO konverter
CO converter
11. analizador CO₂
CO₂ analyzer

Tablica 2 – Fizikalno-kemijske karakteristike korištenih sirovina

Table 2 – Physical and chemical properties of feedstock

Karakteristike Properties	Metode Method	Sirovina 1 Feedstock 1	Sirovina 2 Feedstock 2	Sirovina 3 Feedstock 3
Gustoća, 288,15 K, kg dm ⁻³ Density, 288.15 K, kg dm ⁻³	ASTM D 1298	0,867	0,8847	0,8906
°API	ASTM D 287	30,92	28,36	27,30
ASTM destilacija, ASTM distillation		ASTM D 2887	ASTM D 1160	ASTM D 1160
Početak, K IBP, K		462,25	496,65	484,45
$\varphi = 5\%$		517,95	578,55	542,95
$\varphi = 95\%$		758,05	784,05	811,55
Sumpor, % m/m Sulphur, % m/m	ASTM D 4294	0,0280	0,52	1,27
Viskoznost, mm ² s ⁻¹ , 313,15 K Viscosity, mm ² s ⁻¹ , 313.15 K	ASTM D 445	10,36	23,34	21,92
373,15 K		2,80	4,44	4,15
Točka tečenja, K Pour point, K	ASTM D 97	303,15	312,15	306,15
Conradson koks, w/% Conradson carbon, w/%	ASTM D 189	–	0,13	0,096
Indeks loma, 343,15 K Refractive index, 343.15 K	ASTM D 1747	1,4892 (293,15 K)	1,4749	1,47626
Srednja molekulska masa Average molecular mass	ASTM D 2502	326	377	408
K faktor K factor	UOP 375	12,40	12,10	11,98
<i>n</i> -d-M analiza % C _A <i>n</i> -d-M- analysis % C _R	ASTM D 3238	20,94 28,40	15,50	13,65
% C _N		7,46	17,58	18,64
% C _P		71,60	66,92	67,91
R _A		0,85	0,70	0,67
R _N		0,31	0,85	1,16

FCC benzin dobiven je frakcioniranjem tekućeg produkta na mikrofrakcionatoru. Ugljikovodični sastav FCC benzina određen je metodom plinske kromatografije visokog razlučivanja pomoću interne metode Laboratorija za plinsku kromatografiju. IOB benzina određen je na osnovi ugljikovodičnog sastava određenog plinskom kromatografijom. Sadržaj sumpora u FCC benzinu određen je metodom HRN ISO 8754 za određivanje sumpora u naftnim proizvodima pomoću disperzije X-zraka na energodisperznom fluorescentnom spektrometru.

Rezultati i rasprava

Kako je benzin najvredniji i najzastupljeniji proizvod katalitičkog krekinga, važno je poznavati njegov sastav jer se na taj način može zaključiti kako pojedini ugljikovodici

utječu na OB benzina. Pri tome se promjenom radne temperature može utjecati na smanjenje ili povećanje udjela pojedinih komponenti u benzinu, a time i na kvalitetu.

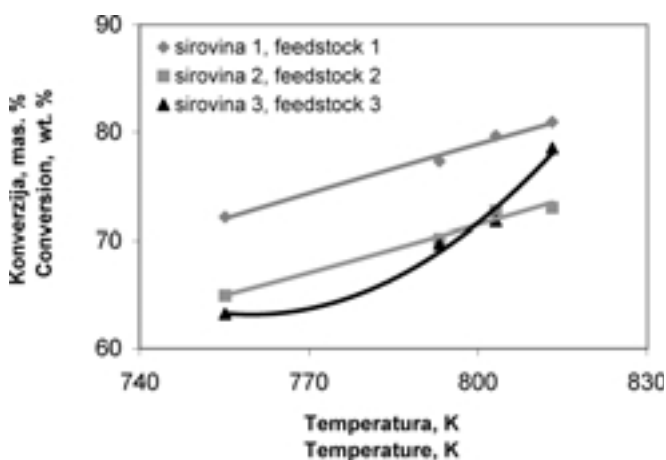
Kao što se vidi na slici 3, povišenjem temperature dolazi do porasta konverzije, pri čemu su najviše vrijednosti konverzije postigute krekingom sirovine 1. Sirovina 1 je hidrodesulfurizirana sirovina parafinskog tipa, izrazito podložna krekingu, što se vidi iz njenih fizikalno-kemijskih karakteristika (tablica 2). Zbog procesa hidrodesulfurizacije kojem je sirovina podvrtna prije krekinga dolazi do povećanja količine parafinskih ugljikovodika koji su nastali zasićenjem olefina vodikom.

Rezultati na slici 4 prikazuju utjecaj temperature krekinga na prinos FCC benzina. Najviši prinos benzina postignut je uporabom sirovine 1, što je posljedica povećanja krekibilnosti sirovine te smanjenja prinosa lakog cikličkog ulja,

Tablica 3 – Uvjeti testiranja na MAT aparaturi

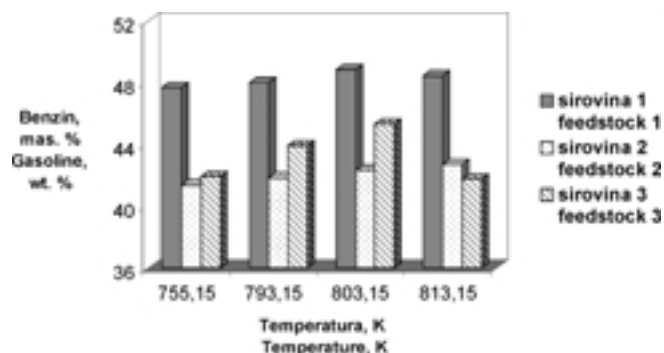
Table 3 – Testing conditions applied in the MAT-*aparatus*

Masa katalizatora, kg Mass of catalyst, kg	$4,000 \cdot 10^{-3}$
Odnos kat./ Relation cat/oil	3,01
Prostorna brzina, h ⁻¹ Space welocity, h ⁻¹	15,96
Masa dozirane sirovine, kg Mass of injection feedstock, kg	$1,3300 \cdot 10^{-3}$
Temperatura reakcije, K Reaction temperature, K	755,15, 793,15, 803,15, 813,15
Temperatura regeneracije, K Regeneration temperature, K	923,15
Temperatura predgrijavanja sirovine, K Preheat temperature of feedstock, K	333,15
Trajanje stripiranja ugljikovodika s katalizatora, s Time of stripping hydrocarbon from catalyst, s	900
Trajanje kontakta sirovine i katalizatora, s Time of contact feedstock and catalyst, s	75
Trajanje regeneracije, s Regeneration time, s	2800 (zrak) + 1000 (N ₂) (air)



Slika 3 – Ovisnost konverzije o temperaturi kreiranja

Fig. 3 – Dependence of conversion on cracking temperature



Slika 4 – Ovisnost prinosa FCC benzina o temperaturi kreiranja

Fig. 4 – Dependence of FCC gasoline yield on cracking temperature

teškog cikličkog ulja i koksa. Pri temperaturi kreiranja sirovina 1 i 3 iznad 813,15 K prinosi benzina počinju padati jer dolazi do prekreiranja sirovine. Kreiranjem sirovine 2 dobivene su niže vrijednosti konverzije od 75 % te kod nje nije uočeno prekreiranje. Dobiveni rezultati u skladu su s literaturnim podacima.⁹

U tablici 4 prikazana je raspodjela ugljikovodika u benzinu i IOB. Benzin B 1 dobiven kreiranjem sirovine 1 ima najviše parafinskih ugljikovodika (n-parafina i izoparafina) i najmanje olefinskih ugljikovodika, iz čega proizlazi najniža vrijednost IOB. Benzin B 2 dobiven kreiranjem sirovine 2 ima najviše aromatskih ugljikovodika i znatnu količinu olefinskih ugljikovodika te srednju vrijednost IOB u odnosu na ostale benzine. Benzin B 3 ima najviše naftenskih i olefinskih ugljikovodika te najviši IOB. Sirovina 3 iz koje je dobiven benzin B 3 naftenska je sirovina s većim brojem C-atoma vezanih u prstenaste strukture.

Tablica 4 – Raspodjela ugljikovodika i IOB u FCC benzinima

Table 4 – Distribution of hydrocarbon and octane number in FCC gasoline

Benzin Gasoline	Ukupni parafini Total paraffins w/%	Aromati Aromatics w/%	Nafteni Naphthenes w/%	Olefini Olefins w/%	IOB ROM
Benzin B 1 Gasoline B 1	38,1	30,91	11,18	12,73	91,9
Benzin B 2 Gasoline B 2	29,9	35,07	9,20	19,11	92,4
Benzin B 3 Gasoline B 3	33,75	26,80	11,82	22,09	92,8

Rezultati u tablici 5 pokazuju očekivano smanjenje IOB s povećanjem K_{UOP} faktora (faktor karakterizacije sirovina: parafinska sirovina $K > 12$, naftenska sirovina $K = 11-12$, aromatska sirovina $K < 11$). Također je udovoljena korelacija odnosa $^{\circ}API - IOB$ po kojoj po pravilu palca povećanjem $^{\circ}API$ za jednu jedinicu dolazi do smanjenja IOB za 0,25.² Tako se uspoređujući više različitih sirovina, tj. njihovih fizikalno-kemijskih karakteristika, može naslutiti kakav će biti relativni odnos IOB dobivenih FCC benzina.

Benzin s manjom količinom sumpora dobiven kreiranjem sirovine s manje sumpora ima niži oktanski broj. Smanjenje oktanskog broja u FCC benzinu do kojeg dolazi hidrobradom sirovine nadomješta se namješavanjem visoko oktanskih komponenti (oksidena, izomerizata, alkilata i reformata) u komercijalnom motornom benzinu.^{11,12}

Benzin B 1 dobiven iz sirovine 1 udovoljio bi sadašnju europsku specifikaciju koja se postavlja na motorne benzine s obzirom na količinu sumpora, što ukazuje na nužnost hidrobrade sirovine prije procesa kreiranja.

Kod nehidrotretiranih sirovina (sirovine 2 i 3) udjel sumpora koji je ostao u benzinu čini ~ 10 % ukupne količine sumpora prisutne u sirovini (vidi tablicu 5), dok je kod hidrotretirane sirovine (sirovina 1) nakon katalitičkog kreiranja maseni udjel sumpora u benzinu manji te se po literaturnim izvorima kreće od 5 do 7 %.^{1,13}

Tablica 5 – Ovisnost IOB benzina o K faktoru, °API, sumporu u sirovini i sumporu u benzinu

Table 5 – Dependence of RON gasoline on K factor, °API, sulphur in feed and sulphur in gasoline

Karakteristike Properties	Sirovina 1 Feedstock 1	Sirovina 2 Feedstock 2	Sirovina 3 Feedstock 3
IOB RON	91,9	92,4	92,8
K_{UOP} faktor K_{UOP} factor	12,40	12,10	11,98
°API °API	30,92	28,36	27,30
Sumpor u sirovini, w/ppm Sulphur in feed, w/ppm	280	5200	12700
Sumpor u benzinu, w/ppm Sulphur in gasoline, w/ppm	20	500	1400

Zaključci

U radu je ispitan utjecaj temperature te sastava sirovina na djelotvornost procesa katalitičkog kreiranja te prinos i sastav kreking benzina. Na osnovi eksperimentalnih podataka i provedene rasprave mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Povišenjem temperature dolazi do porasta konverzije pri kreiranju svih ispitanih sirovina.
2. Proces hidrodesulfurizacije kojem je prije kreiranja podvrgnuta sirovina 1 uzrokuje povećanje udjela parafinskih ugljikovodika koji se lako kreiraju, te je kreiranjem sirovine 1 postignuta najveća konverzija.
3. Potvrđen je teorijski odnos prinosa benzina s IOB i sastavom benzina. Kreiranjem hidroobrađene sirovine 1 dobiven je najviši prinos benzina s najnižim IOB te najvišom količinom parafinskih ugljikovodika u benzinu, dok su kreiranjem sirovina 2 i 3 postignuti niži prinosi benzina s višim IOB, uz veće količine olefinskih i aromatskih ugljikovodika u benzinu.
4. Rezultati su potvrdili očekivano smanjenje IOB s povećanjem vrijednosti K_{UOP} i °API sirovina. Uspoređujući fizikalno-kemijske karakteristike sirovina, može se naslutiti kakav će biti relativni odnos IOB dobivenih kreking benzina.
5. Benzin s manjim udjelom sumpora ima manju vrijednost IOB. (Smanjenje vrijednosti OB kreking benzina nadomješta se namješavanjem visoko-oktanskih komponenti).
6. Proces hidrobrade nužan je kako bi se postigle sadašnje europske specifikacije motornih benzina.

Popis simbola List of symbols

- °API– funkcija relativne gustoće sirovine izražena u stupnjevima API (American Petroleum Institute)
– function of relative density of the feedstock expressed in degrees API (American Petroleum Institute)

C_P – ugljik u parafinskim lancima
– carbon in paraffinic chains

C_A – ugljik u aromatskim prstenovima
– carbon in aromatic rings

C_N – ugljik u naftenskim prstenovima
– carbon in naphthenic rings

C_R – ugljik u prstenastim strukturama
– carbon in ring structures

FCC– fluid katalitički kreking
– fluid catalytic cracking

IOB– istraživački oktanski broj
– research octane number

K_{UOP} faktor – karakterizacijski faktor
– characterization factor

MON – motorni oktanski broj
– motor octane number

OB – oktanski broj
– octane number

WHSV – masena prostorna brzina, $\text{kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$
– mass hourly space velocity, $\text{kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$

USY– ultrastabilni zeolit tipa Y
– ultra stable Y zeolite

ReUSY – ultrastabilni zeolit Y s kationom elemenata rijetkih zemalja
– ultra stable Y zeolite with rare earth cation

ρ – obujamni udjel, %
– volume fraction, %

w – maseni udjel
– mass fraction

Literatura References

1. P. H. Desai, S. L. Lee, R. J. Jonker, M. de Boer, J. Vrieling, M. S. Sarli, Proceedings Akzo Catalysts Symposium 1994, Hydroprocessing, str. 155–174.
2. E. T. Habib Jr., Preprints Symposia **34** (1989) 674.
3. R. L. Cotterman, K. W. Plumlee, Preprints Symposia **34** (1989) 756.
4. C. Marcilly, M. Bourgogne, Preprints Symposia **34** (1989) 763.
5. M. Vislocky, Preprints Symposia **34** (1989) 772.
6. J. Scherzer, Correlation between catalyst formulation and catalytic properties u Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, Vol. 76, Elsevier, Amsterdam, 1993, str. 145.
7. S. Leiby, Oil and Gas J. **90** (1992) 49.
8. P. Mangnus, J. Jakopović, M. Đukić, Inine rafinerije postižu rezultate smanjenja sumpora u FCC benzinu, referat sa simpozija Goriva 2002.
9. Gasoline sulfur Control/ IFP North America, Princeton, Hart's Fuel Technology @ Management's Sulfur 2000, Summer 1998, str. 43.
10. V. Bavaro, World Refining **10** (2000) 30.
11. S. G. M. van der Laan, Ptq catalysis **8** (2003) 47.
12. G. A. Marr, Ptq catalysis **8** (2003) 50.
13. R. Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking Handbook, Gulf Publishing Company, Houston, 2000, str. 58.

SUMMARY

Influence of FCC Feed on the Characteristics of Cracking Gasoline*M. Fabulić Ruszkowski, S. Telen, Š. Podolski, and I. Beer Romac*

Gasoline obtained by the fluid catalytic cracking process participates with 40 vol. % in motor gasoline, thus giving 98 % of the total sulphur content. These two facts warn of the significance of FCC gasoline, as well as indicate that solving the sulphur problem in cracking gasoline, actually, solves the sulphur problem in motor gasoline. The quality of gasoline in the FCC process itself can be influenced by selection of the process parameters, the catalyst, and feedstock.

Tests have been performed by means of the Microactivity Test (MAT ASTM D 3907) in a fixed bed reactor with different feedstock (hydrodesulphurised and non-hydrodesulphurised). By changing the temperature (from 755.15 to 813.15 K), various conversions were achieved with the constant catalyst/feedstock ratio of 3.01. FCC gasoline is obtained by fractionating the liquid product from the MAT in a micro-fractionator. The hydrocarbon composition of the FCC gasoline is determined by the gas-chromatographic method, while the RON is determined on the basis of the hydrocarbon composition.

The highest conversion and yield was achieved with the hydrotreated feedstock. The hydrocarbon composition of the FCC gasoline was determined. The relations were confirmed of the physical and chemical feedstock characteristics with the observed gasoline properties (RON, sulphur content and hydrocarbon composition). Gasoline with a lower sulphur content has a lower octane number. The reduction of the octane number brought about by feedstock hydrotreatment in motor gasoline is compensated by adding high-octane components such as MTBE, isomerizates, alkylates, and reformates.

The RON number can be efficiently influenced by the application of octane catalysts, selection of process parameters, and feedstock.

The set requirements for motor gasoline sulphur content are achieved by efficient pretreatment of the FCC feedstock or by post-treatment of the FCC product, as well as with the use of low-sulphur oils, and application of sulphur-reducing FCC catalysts and additives.

*INA – Industrija nafte d.d., Division of Strategic Development,
Research and Investment, Lovinčičeva bb, 10 000 Zagreb, Croatia*

*Received June 3, 2003
Accepted August 8, 2003*