

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju
Zagreb, Savska cesta 16 / II



PROCESI PRERADE NAFTE

Prof. Katica Sertić - Bionda

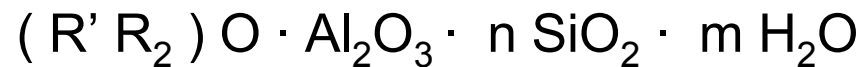
KATALITIČKO KREKIRANJE

- Proces toplinske razgradnje ugljikovodika uz sudjelovanje katalizatora (zeoliti), s ciljem pretvorbe sirovina višeg destilacijskog područja u frakcije nižeg vrelišta (karbokationski mehanizmi).
- **Sirovine:** vakuumska plinska ulja
- **Reakcije:** izomerizacija, prijelaz vodika, dehidrogenacija naftena...
- **Procesne varijable:** temperatura u reaktoru, prostorna brzina, omjer katalizator/sirovina...
- **Procesi:** u fluidiziranom sloju katalizatora, u pokretnom sloju katalizatora
- **Proizvodi:** plin, benzin, ciklička ulja

KATALITIČKO KREKIRANJE

Katalizatori:

- Nekad: amorfni aluminosilikati s niskim ($\approx 13\%$) ili visokim ($\approx 27\%$) udjelom Al_2O_3 .
- Danas: katalizatori zeolitnog tipa, općenitog sastava:



R'.....kationi zemnoalkalijskih metala

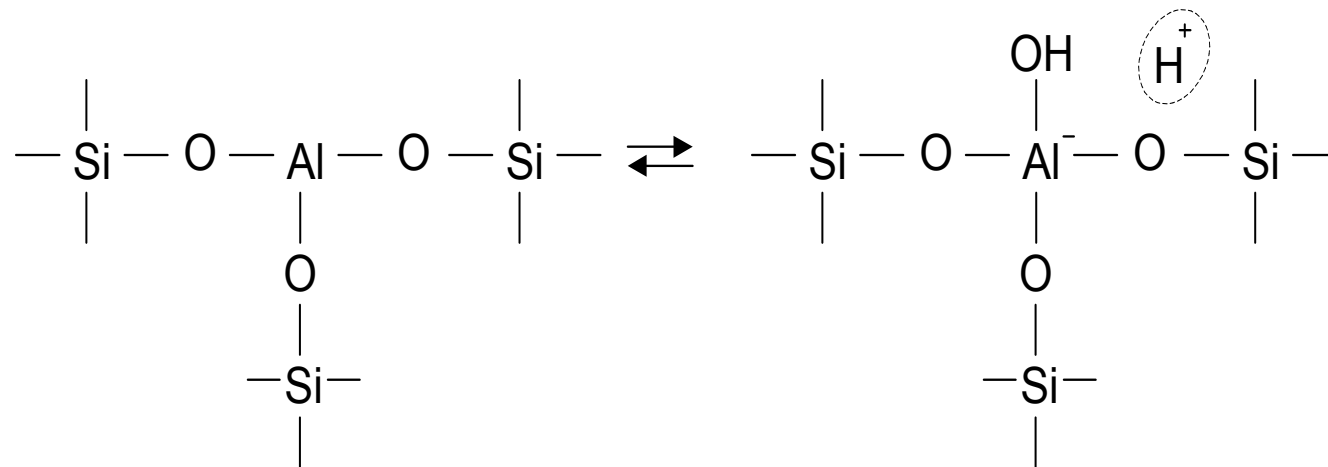
R.....kationi alkalijskih metala

$n = 2-12$

$\text{H}_2\text{O} \approx 2\%$

KATALITIČKO KREKIRANJE

Djelovanjem zeolitnih katalizatora nastaju karbokationi na Lewisovim i Brønsted-ovim kiselim centarima.



Lewis-ov kiseli centar

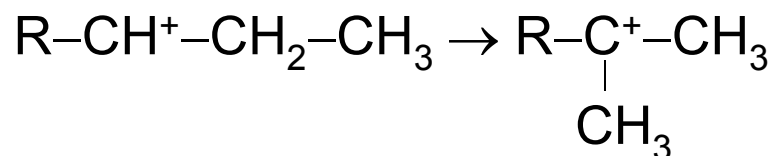
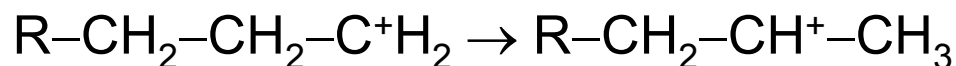
Brønsted-ov kiseli centar

KATALITIČKO KREKIRANJE

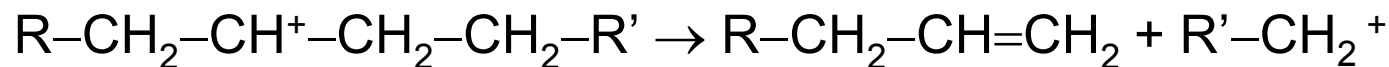
REAKCIJE

Parafini (alkani):

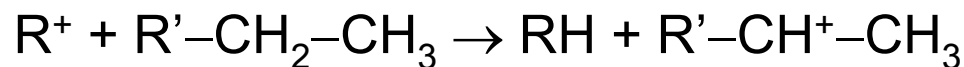
- **Izomerizacija**



- **β -cijepanje:** vjerojatnost pucanja C-C veze povećava se s porastom mol. mase (veći broj C atoma u molekuli).



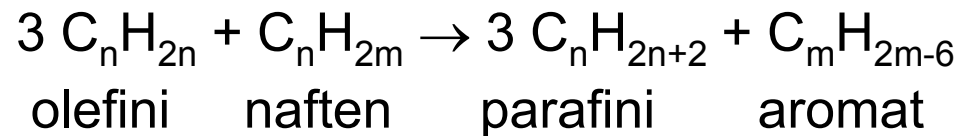
- **H - prijelaz** (H⁻ iz molekule CH):



KATALITIČKO KREKIRANJE

Olefini (alkeni) - najreaktivnija CH skupina u procesu katalitičkog krekiranja:

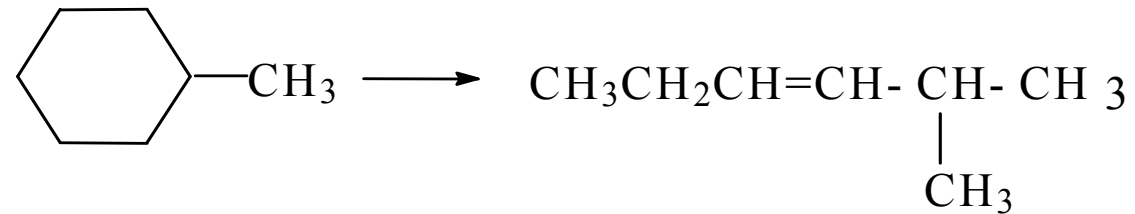
- konverzija u olefine manje molekulske mase (krekiranje)
- izomerizacija - nastaje smjesa izomera
- Tercijarni olefini - vrlo reaktivni - stupaju u reakcije prijelaza vodika:



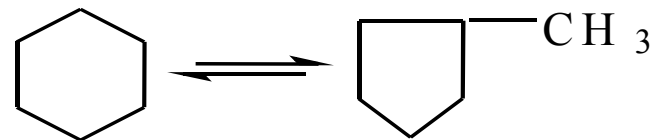
KATALITIČKO KREKIRANJE

Nafteni (cikloalkani):

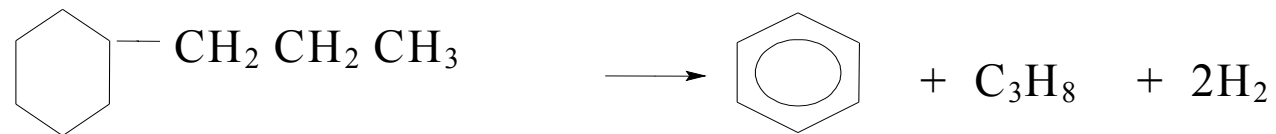
- Deciklizacija:



- Izomerizacija prstena:



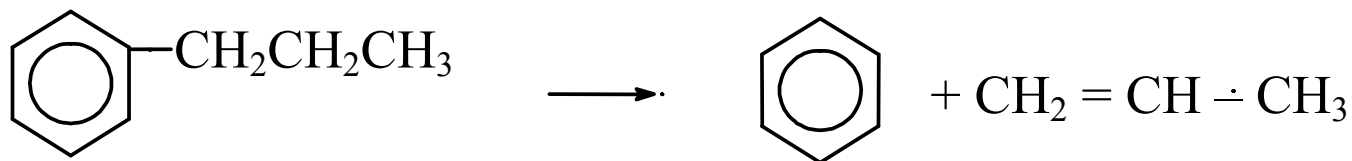
- Dehidrogenacija i dealkilacija:



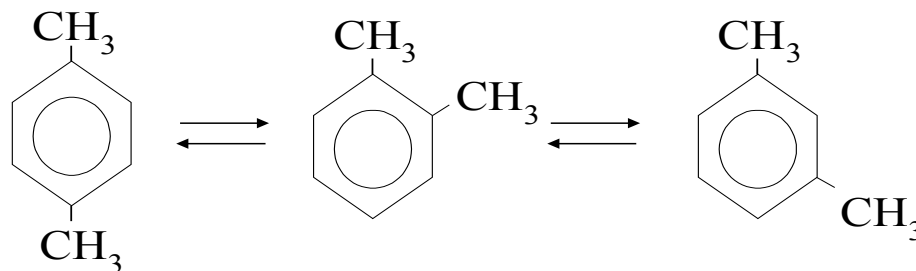
KATALITIČKO KREKIRANJE

Aromati:

1. Dealkilacija:



2. Premještanje metilnih skupina kod polimetilnih homologa benzena:



3. Kondenzacija - nastajanje kondenziranih policikličkih CH – koks

KATALITIČKO KREKIRANJE

Procesni parametri

Fizikalno-kemijska svojstva katalizatora:

1. omjer Si / Al

- Povećanje omjera Si/Al - smanjenje katalitičke aktivnosti (smanjuje se gustoća katalitički aktivnih centara – Al) i povećanje stabilnosti katalizatora.
- Utjecaj na reakcije: naglašene reakcije krekiranja (u odnosu na reakcije prijelaza vodika).
- niži prinosi benzina
- viši prinosi plina
- manje stvaranje koksa

KATALITIČKO KREKIRANJE

2. Kationi elemenata rijetkih zemalja - RE_2O_3 (eng.: rare earth; oksidi Y, La, Ce..)

- Veći sadržaj RE_2O_3 u strukturi zeolita - povećava stabilnost i aktivnost katalizatora (povećana gustoća katalitički aktivnih centara).
- Utjecaj na reakcije: povećava se selektivnost katalizatora za reakcije prijelaza vodika (u odnosu na reakcije krekiranja).
- viši prinosi benzina
- niži prinosi plina
- povećano stvaranje koksa

KATALITIČKO KREKIRANJE

Fizikalna svojstva:

1. Odpornost prema trošenju
2. Specifična površina, volumen pora i nasipna gustoća
3. Raspodjela čestica
4. Stabilnost katalizatora

KATALITIČKO KREKIRANJE

Svojstva sirovine:

Sirovine u procesu katalitičkog krekiranja su destilati višeg vrelišta do 500°C:

- vakuum plinska ulja - standardne sirovine (mogućnost dodavanja ostataka).
- “teški” produkti sekundarnih procesa (koking, visbreaking, hidrokreking i sl.).

Sastav sirovine utječe na deaktivaciju katalizatora:

- policiklički ugljikovodici – utječu na nastajanje koksa
- metali Ni i V - djeluju kao katalitički otrovi

Potrebna je hidroobrada sirovine (posebno ako su dodani ostatci)
- učinak smanjenog nastajanja koksa, uklanjanje S i N.

Fizikalno-kemijske značajke sirovine utječu na raspodjelu produkata katalitičkog krekiranja - sirovine parafinskog tipa - viši prinosi frakcije benzina.

KATALITIČKO KREKIRANJE

	Sirovina 1	Sirovina 2
Svojstva sirovine:		
Gustoća, 15 ⁰ C, gcm ⁻³	0.905	0.935
Sumpor, mas. %	0.6	3.0
Faktor K	12.0	11.7
Prinosi:		
Plin, mas. %	6.8	7.0
Ukupno C ₃ , vol. %	10.4	9.6
Ukupno C ₄ , vol. %	13.6	12.6
Benzin C ₅ -210 ⁰ C	59.4	55.3
LCO 210-	16.6	18.5
350 ⁰ C, vol. %	6.2	9.5
Ostatak, vol. %	4.8	4.9
Koks, mas. %		

KATALITIČKO KREKIRANJE

Procesne varijable:

1. Temperatura u reaktoru

- Uobičajeno područje temperature: 480 - 540°C.
- Povećanjem temperature - povećava se konverzija i utječe na reakcije u procesu.
 - Prinosi benzina - rastu s povećanjem temperature do određene vrijednosti, a potom zbog “prekrekiranja” dolazi do prijelaza u frakciju nižeg vrelišta (plin).
 - Oktanski broj benzina - raste s povećanjem temperature (endotermne reakcije – krekiranje, dehidrogenacija).

2. Omjer katalizator / sirovina

- Definira se kao omjer količine katalizatora (kg/h) i količine sirovine (kg/h) koji ulaze u reaktor.
- Može biti izražen i u volumnim jedinicama: [m³/h / m³/h].
- povećanje omjera C/O uvjetuje povećanje konverzije.

KATALITIČKO KREKIRANJE

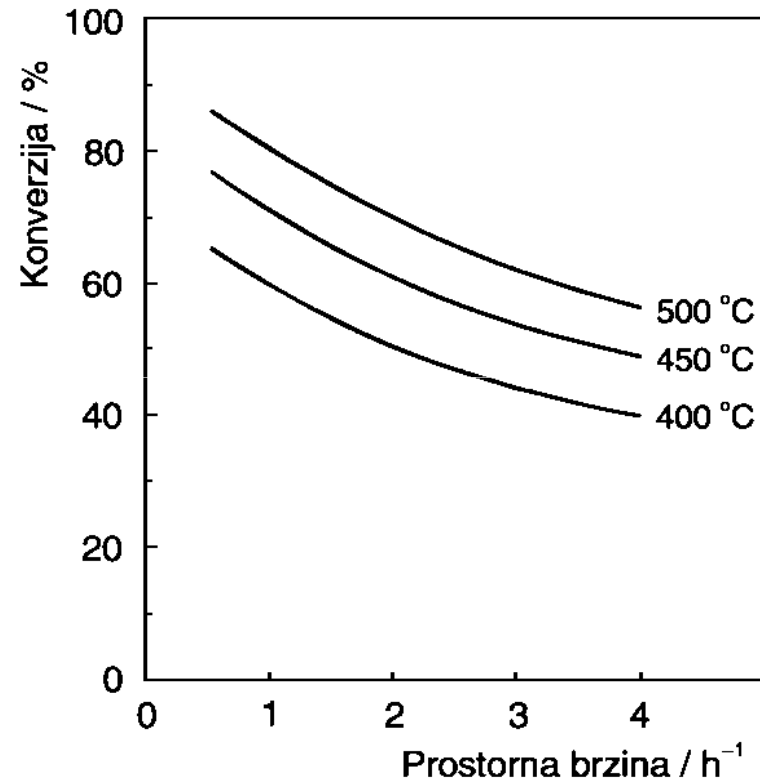
3. Prostorna brzina (vrijeme zadržavanja)

$$\Theta = \frac{60}{\text{WHSV} \times \text{C/O}}$$

Θ – vrijeme zadržavanja, min.

WHSV- masena prostorna brzina
(eng. weight hourly space velocity)

C/O – omjer katalizator/sirovina



Utjecaj prostorne brzine i temperature
na konverziju u procesu katalitičkog krekiranja

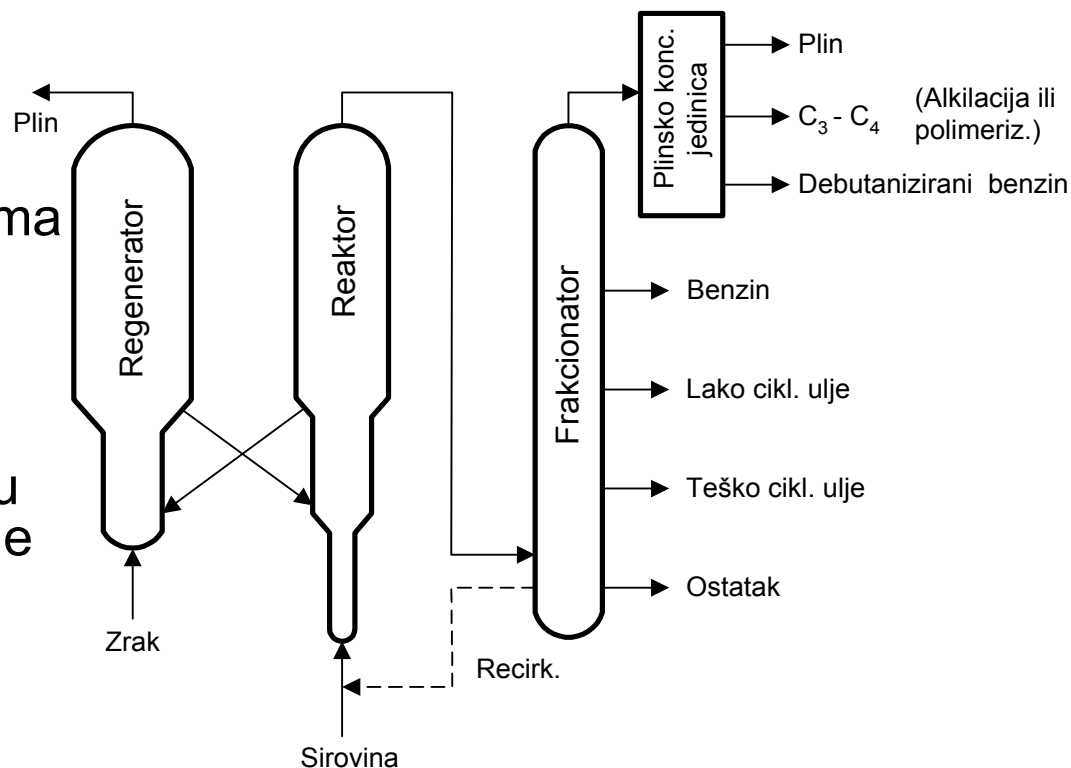
KATALITIČKO KREKIRANJE

Proces u fluidiziranom sloju (FCC)

- Sirovina (+ povratni tok) - zagrijavanje ($\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) i doziranje u cjevni dio rektora - miješanje s vrućim regeneriranim katalizatorom i zagrijavanje na reakcijsku temperaturu ($480 - 540\text{ }^{\circ}\text{C}$)- reakcije krekiranja.

- Deaktivirani katalizator skuplja se na dnu rektora (zona stripiranja) i odvodi prema regeneratoru.

- U regeneratoru – miješanje katalizatora s vrućim zrakom u fluidiziranom sloju – spaljivanje koksa - povrat regeneriranog vrućeg katalizatora u reaktor.



- Produkti – preko ciklona iz rektora na odvajanje u frakcionator – gubitak 2-3 % katalizatora – dodavanje iste količine svježag katalizatora.

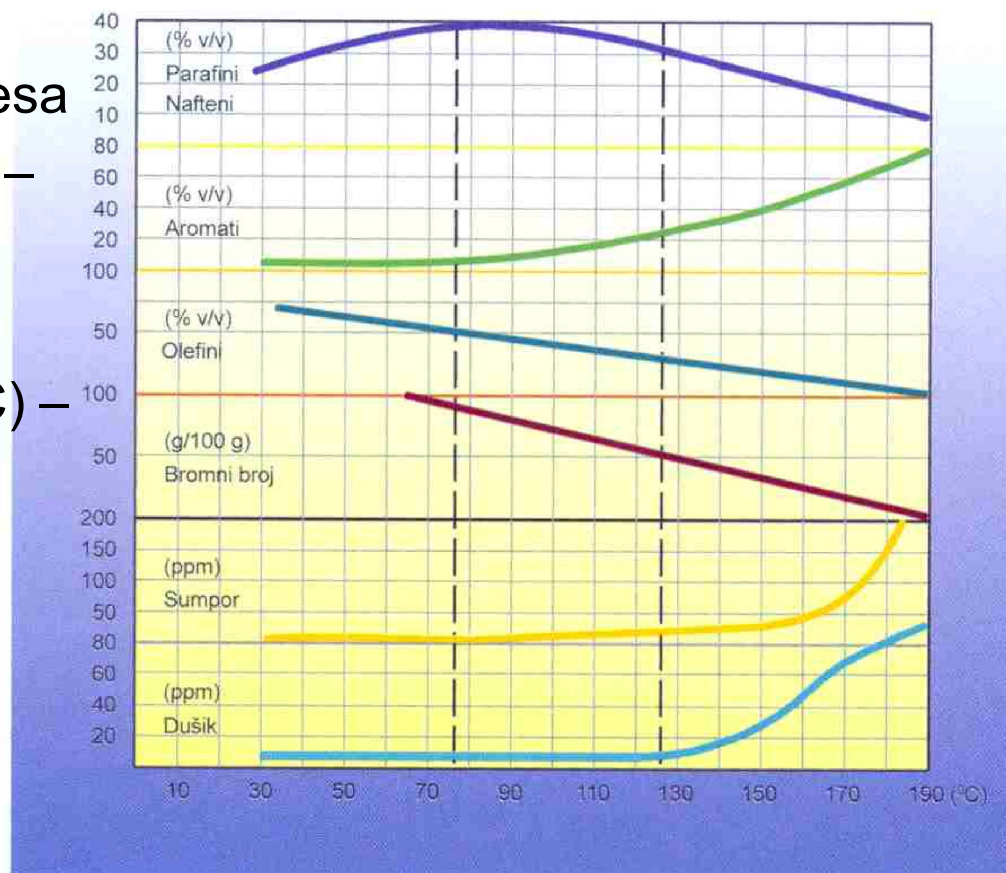
KATALITIČKO KREKIRANJE

Svojstva produkata:

1. **Ukapljeni naftni plin:** C_3 - C_4 - frakcija – sirovina za alkilaciju, oligomerizaciju i procese dobivanja oksigenata (MTBE).

2. Benzin:

- najvažniji proizvod FCC procesa
- lakša frakcija ($t_v = 75 \dots 125^\circ\text{C}$) – moguća prerada u procesu katalitičkog reformiranja.
- teža frakcija ($t_v = 125 \dots 210^\circ\text{C}$) – nakon uklanjanja S spojeva namješavanje u motorne benzine.



KATALITIČKO KREKIRANJE

3. **Lako cikličko ulje (LCU):** frakcija (tv = 200...350°C)
- ovisno o cetanskom broju – sastavnica dizelskih goriva ili lož. ulja
 - Porastom konverzije – raste sadržaj sumpora u LCU

Kvaliteta LCU prije i poslije hidroobrade:

SVOJSTVA	NEOBRAĐENA	OBRAĐENA
Gustoća, kg/m ³	0.880	0.842
Sumpor, % m/m	0.15	10 ppm
Dušik, mg/kg	1200	< 10
Cetanski indeks	30	45

4. **Teško cikličko ulje** - frakcija (tv = 350...420°C) – sirovina za proces koksiranja ili sastavnica loživog ulja

REFORMIRANJE BENZINA

- **Cilj procesa:** povećanje vrijednosti oktanskog broja teškog primarnog benzina
- **Reakcije:** konverzije parafinskih i naftenskih ugljikovodika u aromatske, izomerizacija, hidrokrekiranje
- **Procesne varijable:** temperatura, tlak, prostorna brzina, omjer vodika i sirovine
- **Procesi:** u nepokretnom katalitičkom sloju, kontinuirani procesi
- **Proizvodi:** reformat-benzin, plin

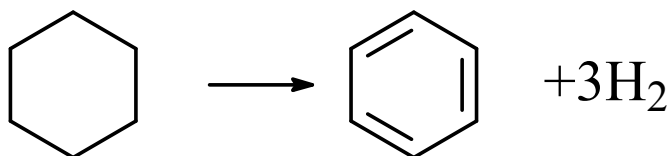
REFORMIRANJE BENZINA

- **Sirovine:** frakcija benzina s atmosferske destilacije (80-180°C), benzini sekundarnih procesa niskog oktanskog broja.
- Prinos tekućeg produkta - bitno ovisi o sastavu sirovine:
 - naftenska sirovina → veći prinos → dehidrogenacija naftena
- Previsoka gornja točka destilacije → stvaranje koksa na katalizatoru
- Potreba obrade vodikom radi uklanjanja katalitičkih otrova:
 - Sumpor: blokira metalne katalitički aktivne centre (reakcije dehidrogenacije)
 - Dušik: uzrokuje pad aktivnosti za kiselo katalizirane reakcije (izomerizacija, hidrokreking)
 - Osjetljivost na metale (posebno, As, Pb, Cu)

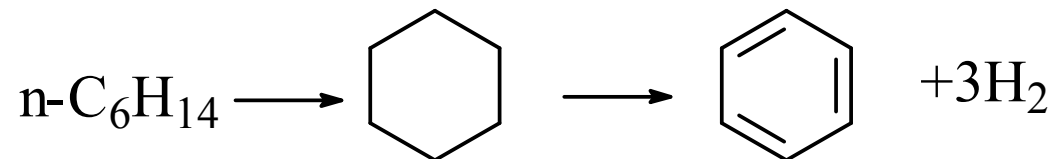
REFORMIRANJE BENZINA

Reakcije:

1. Reakcije kojima nastaje vodik
2. Reakcije kojima se troši vodik
3. Reakcije kojima se mijenja oblik molekule, uz održanje iste molekulske mase.
 - 1.a. Dehidrogenacija naftenskih u aromatske ugljikovodike

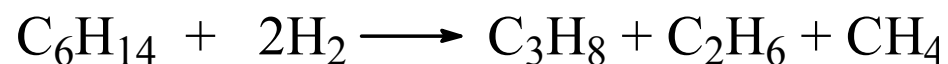
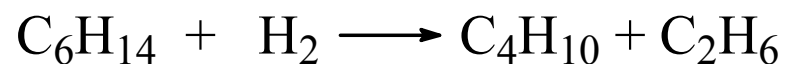


- 1.b. Dehidrociklizacija parafinskih u aromatske ugljikovodike

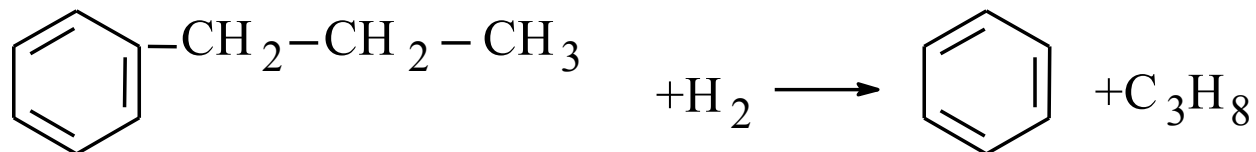


REFORMIRANJE BENZINA

2.a. Hidrokreiranje parafinskih ugljikovodika

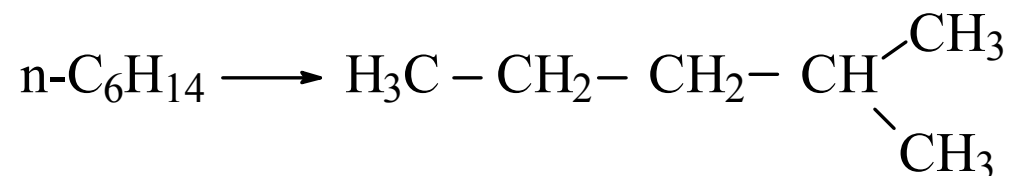


2.b. Dealkilacija aromatskih ugljikovodika

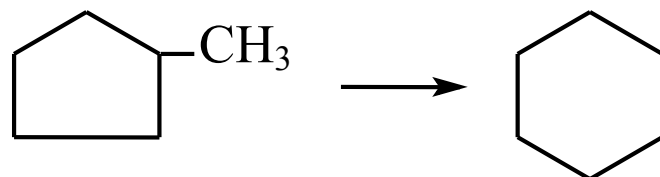


REFORMIRANJE BENZINA

3.a Izomerizacija parafinskih ugljikovodika



3.b. Izomerizacija naftenskih ugljikovodika



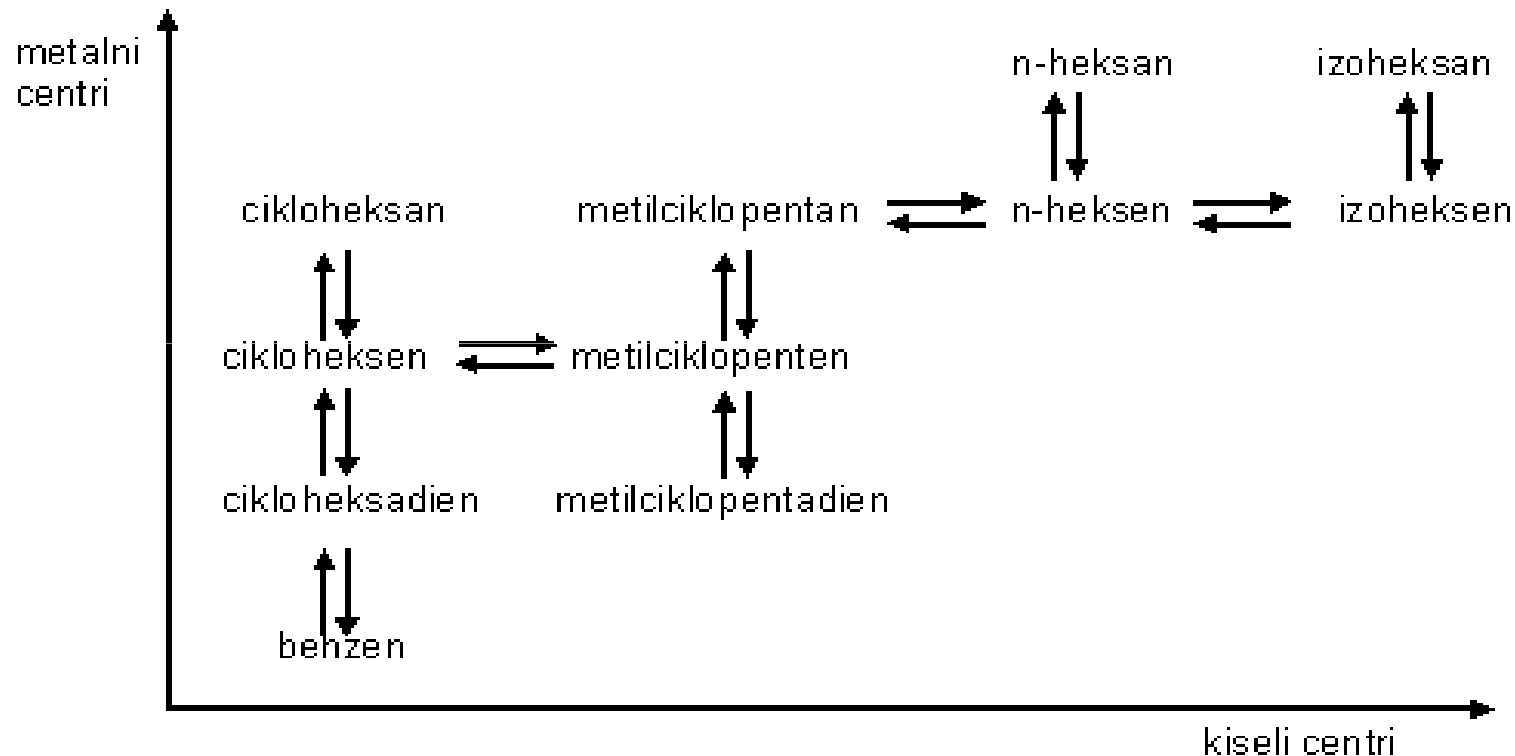
REFORMIRANJE BENZINA

Katalizatori:

- Difunkcionalna kataliza - ravnoteža metalne i kisele komponente katalizatora
- Metalna komponenta → Pt – Re dispergirana je na nosaču γ - Al_2O_3 + 1 % mas. Cl (promotor kisele funkcije)
- površina 150-300 m²/g.
- Monometalni katalizatori → 0.25 - 0.6 % mas. Pt
- Bimetalni katalizatori → 0.2 - 0.4 % mas. Pt + 0.2 - 0.6 % mas. Re
- niža cijena, veća stabilnost katalizatora

REFORMIRANJE BENZINA

- Reakcijski mehanizam - difunkcionalna kataliza



Mehanizam reakcija u katalitičkom reformiranju
(dehidrociklizacija n C₆)

REFORMIRANJE BENZINA

- Dehidrogenacija naftena (najviše doprinosi OB i prinosima benzina) – endotermna reakcija – povoljan utjecaj više temperature i nižeg tlaka.
- Izomerizacija parafina i naftena – blago egzotermna reakcija, mala vrijednost - ΔH .
- Dehidrociklizacija parafina – endotermna reakcija - pospješena višim temperaturama i nižim tlakom, ograničena kinetičkim parametrima.
- Hidrokreiranje parafina - vrlo egzotermna reakcija - ograničena u procesu kinetičkim parametrima.

Najsporije reakcije u procesu - dehidrociklizacija parafina i hidrokreiranje ugljikovodika manje molekulske mase.

REFORMIRANJE BENZINA

Procesne varijable – utjecaj na prinose i kakvoću produkata

Tlak

- stariji procesi - visokotlačni (27-40 bar)
- noviji procesi - niskotlačni (8-20 bar) - bimetalni katalizatori
- porastom tlaka raste stupanj hidrokrekiranja, a smanjuju se udjeli reakcija aromatizacije (dehidrogenacija naftena i dehidrociklizacija parafina) – utjecaj na smanjenje prinosa tekućeg produkta.
- visoki tlak – smanjuje nastajanje koksa na katalizatoru - usporava proces deaktivacije.

Temperatura

- Temperaturno područje: 470 - 540⁰C
- na temperaturama nižim od 470⁰C - reakcije prespore
- iznad 540⁰C brzina krekiranja prevelika - gubitak tekućeg produkta, brža deaktivacija katalizatora (koksiranje).
- porast temperature - povećava OB benzina – veće brzine svih reakcija u procesu.

REFORMIRANJE BENZINA

Prostorna brzina

- Definira se kao omjer volumnog protoka sirovine i volumena katalizatora.
- LHSV (liquid hourly space velocity) $[m^3 / h / m^3] = h^{-1}$
- WHSV (weight hourly space velocity) $[kg / h / kg] = h^{-1}$
- prostorna brzina (vrijeme zadržavanja) - ima velik utjecaj na raspodjelu produkata. Brže reakcije - veće prostorne brzine (kraće vrijeme zadržavanja) - dehidrogenacija naftena, izomerizacija i hidrokrekiranje dužih molekula.
- sporije reakcije – manje prostorne brzine (duže vrijeme zadržavanja) - hidrokrekiranje kraćih molekula i dehidrociklizacija parafina.
- **Omjer vodik/sirovina**

Definicija: molovi H_2 u recirkulirajućem plinu / molovi sirovine.

Primarni utjecaj - na sprječavanje deaktivacije katalizatora

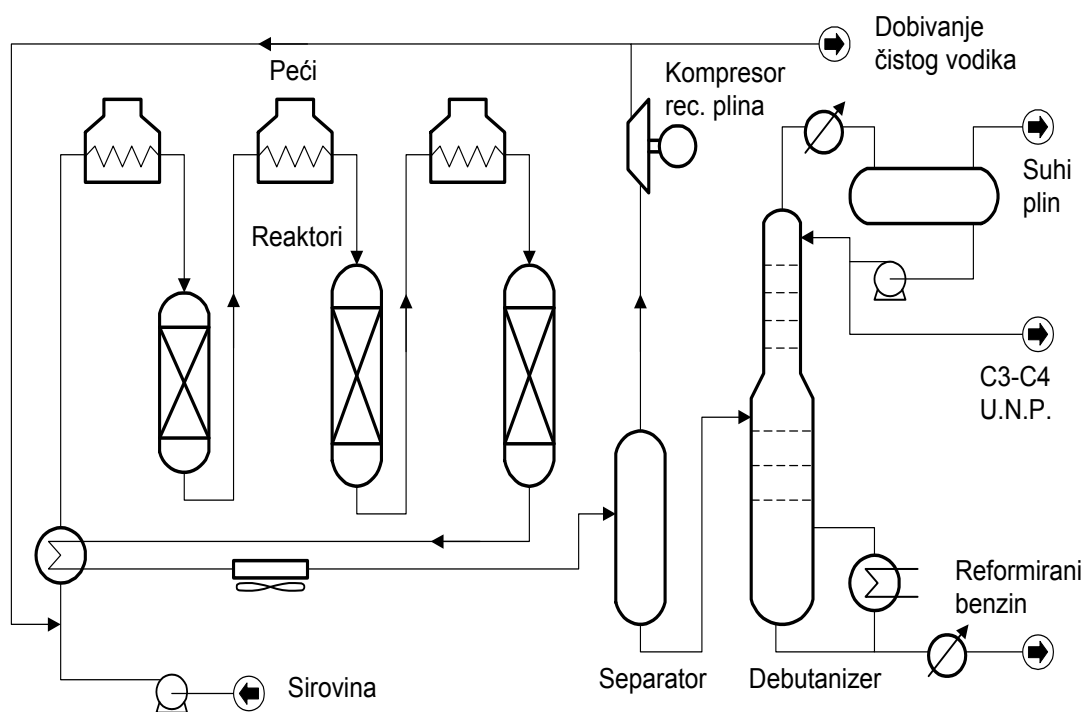
- monometalni katalizatori: 5 -10:1 (manje stabilni)
- bimetalni katalizatori: 3,5 - 7:1 (stabilniji)
- u kontinuiranim procesima - omjeri mogu biti niži

REFORMIRANJE BENZINA

Procesi:

1. Proces s nepokretnim slojem katalizatora

Raspodjela katalizatora po reaktorima u različitim omjerima (1:2:4)



- Zagrijavanje na ulazu u reaktore – endoterman proces
- 1. reaktor – visoki prinosi C_5^+ frakcije i H_2 .
- 3. reaktor – reakcije hidrokreiranja manjih ugljikovodika i dehidrociklizacija parafina – porast temperature uz duže vrijeme zadržavanja – opasnost od deaktivacije katalizatora.

REFORMIRANJE BENZINA

2. Proces s kontinuiranom regeneracijom katalizatora

Najčešće tri reaktora – jedan iznad drugoga. Katalizator prolazi kroz prvi, zatim drugi i treći reaktor – s dna trećeg reaktora ulazi u regenerator – nakon regeneracije - ponovno u prvi reaktor.

Kontinuirana regeneracija omogućuje rad u uvjetima:

- nižeg omjera H_2/CH – smanjeni troškovi energenata.
- nižeg tlaka – viši prinosi tekućeg produkta.
- viših temperatura – niži zahtjevi vezani uz katalizator – mogućnost korištenja katalizatora niže stabilnosti.