

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

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

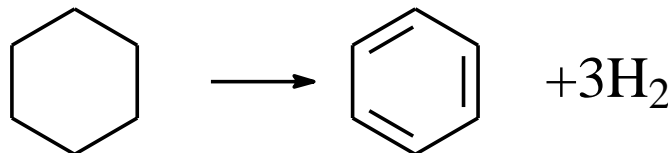
- **Sirovine:** frakcija benzina s atmosferske destilacije (80-180⁰C), benzini sekundarnih procesa niskog oktanskog broja.
- Prinos tekućeg produkta - bitno ovisi o sastavu sirovine:
 - naftenska sirovina → veći prinos → dehidrogenacija naftena
- Previsoka gornja točka destilacije → stvaranje koksa na 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

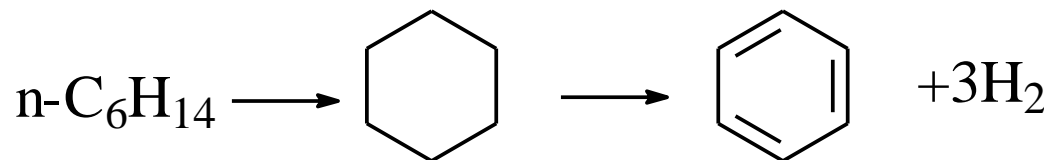
Reakcije:

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

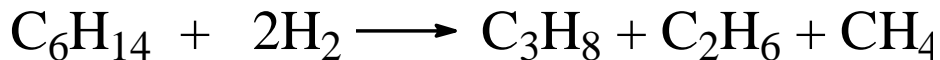
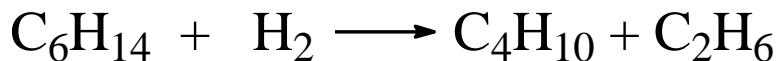


- 1.b. Dehidrociklizacija parafinskih u aromatske ugljikovodike

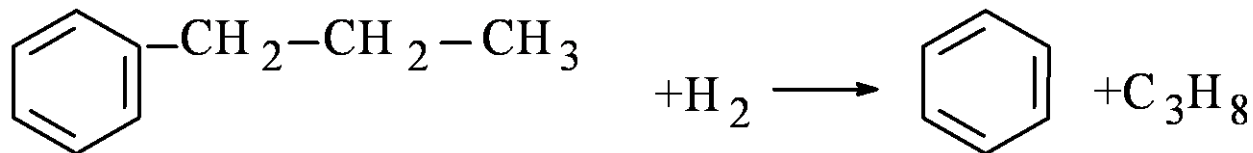


REFORMIRANJE BENZINA

2.a. Hidrokrekiranje parafinskih ugljikovodika

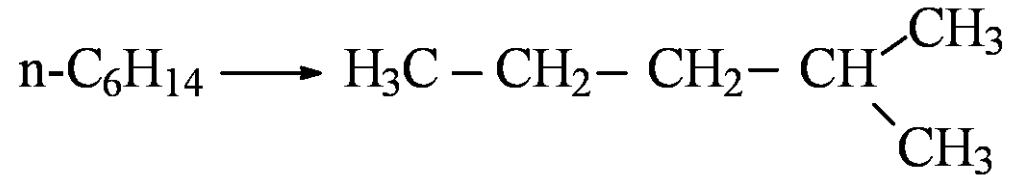


2.b. Dealkilacija aromatskih ugljikovodika

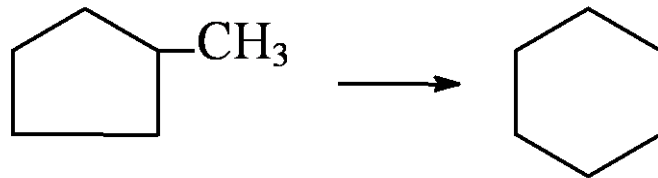


REFORMIRANJE BENZINA

3.a Izomerizacija parafinskih ugljikovodika



3.b. Izomerizacija naftenskih ugljikovodika



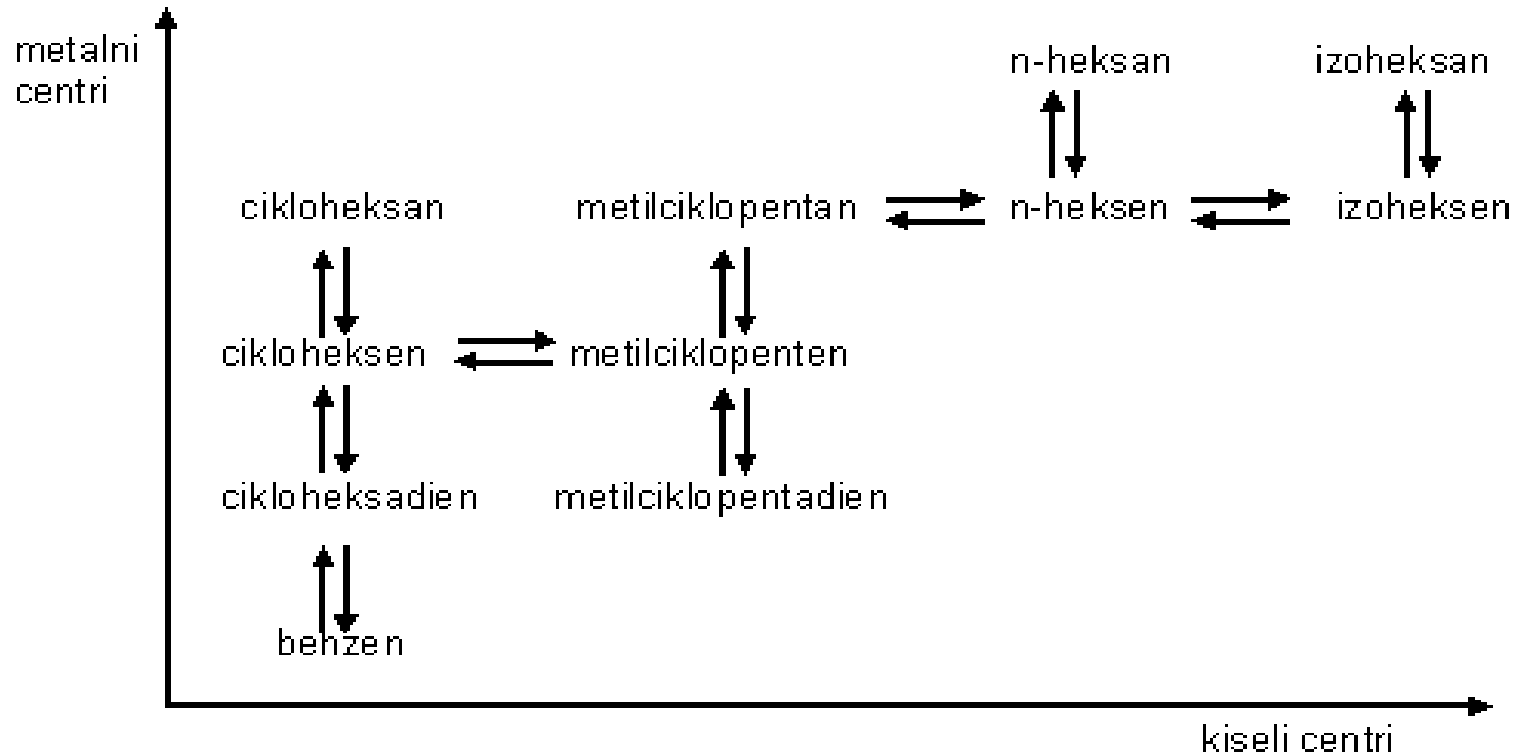
REFORMIRANJE BENZINA

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 m^2/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

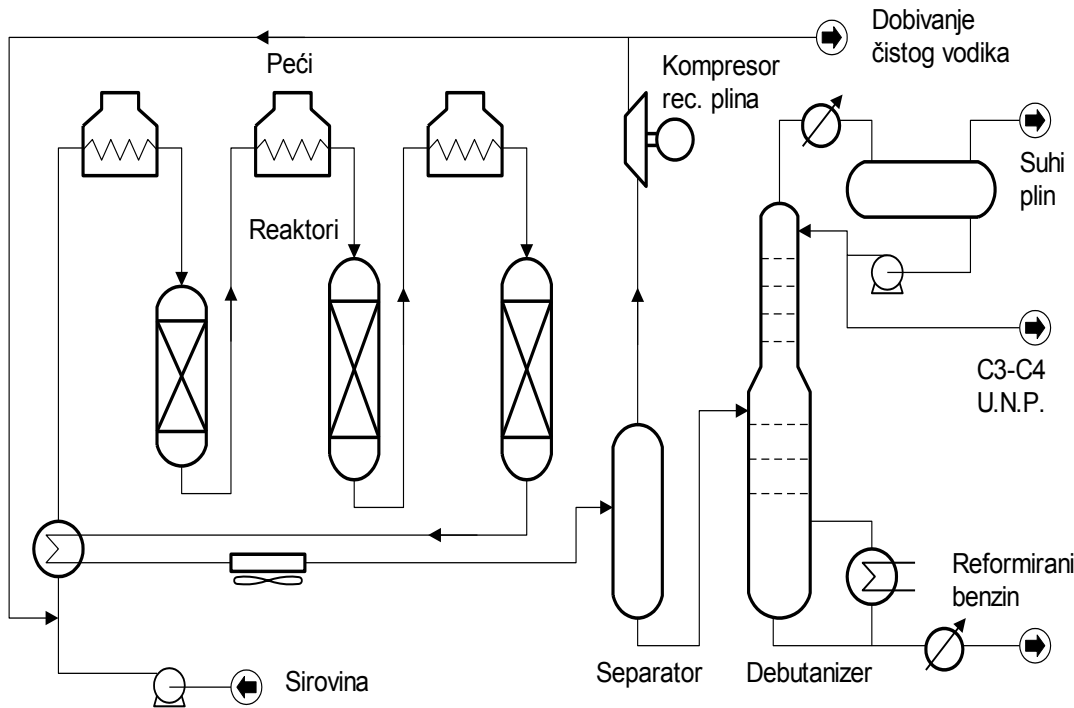
- monometalni katalizatori: 5 -10:1 (manje stabilni)
- bimetalni katalizatori: 3,5 - 7:1 (stabilniji)
- u kontinuiranim procesima - omjeri mogu biti niži

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.

ALKILACIJA

Namjena: dobivanje alkilat-benzina iz frakcije UNP-a.

olefin + parafin → izo-parafin

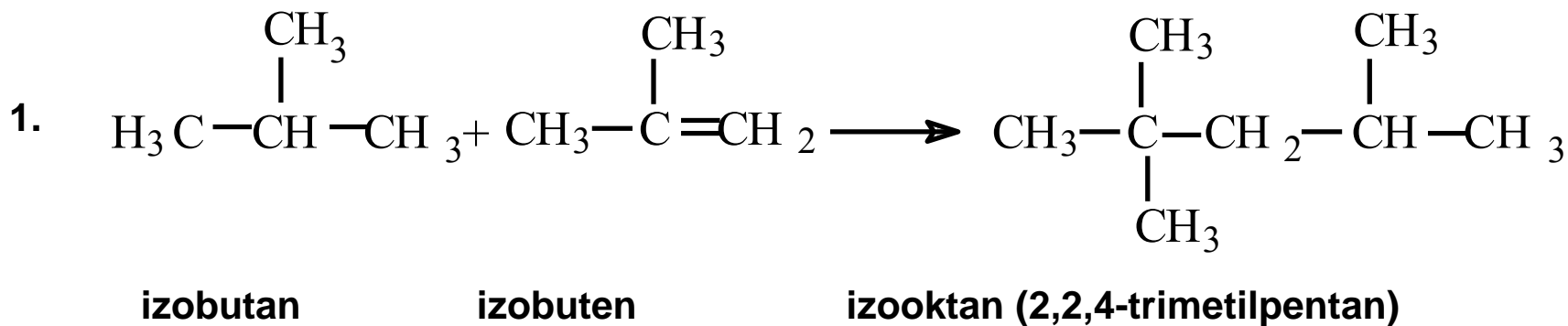
- olefini: etilen, propilen, n-buten, i-buten ili smjese.
- parafin: i-butan (izomerizacija n-butana).
- Mehanizam reakcije – karbokationski, uz prisutnost jakih kiselina kao katalizatora (HF ili H₂SO₄).

alkilat-benzin karakterizira:

- visoka vrijednost oktanskog broja (IOB=92-96).
- mala osjetljivost – razlika između IOB i MOB.
- ne sadrži aromate i olefine.
- niski tlak para – omogućuje veće učešće komponenata s većim tlakom para (butani).

ALKILACIJA

Reakcije:



2. izobutan + propen → izoheptan

Sekundarne reakcije:

- Izomerizacija
- Prijelaz vodika
- Polimerizacija
(povoljan omjer alkan:alken (5 – 10 : 1) – inhibira polimerizaciju).
- Krekiranje

ALKILACIJA

Procesi: razlikuju se u izvedbi s obzirom na katalizator.
Danas komercijalno postoje dvije vrste tehnologija:

1. Alkilacija s H_2SO_4

2. Alkilacija s HF

- Procesni uvjeti ovise o vrsti katalizatora (temperatura 15-40⁰C uz HF, 5-15⁰C uz H_2SO_4).
- Ravnoteža reakcije pomiče se prema proizvodu smanjenjem temperature (egzotermna reakcija) i povećanjem tlaka.
- Potrošnja i-butana po molu olefina – ovisi o primjenjenom olefinu.
- Obje kiseline su vrlo korozivne, te mogu biti štetne za zdravlje (dodir s kožom, inhalacija).
- Alkilat dobiven procesom s H_2SO_4 iz butena ima najveći OB.
- Iz ekoloških razloga istražuju se procesi s nepokretnim slojem katalizatora.

POLIMERIZACIJA

1. Namjena: dobivanje polimer-benzina (IOB~97) konverzijom lakih olefina iz frakcije UNP-a.

plinoviti alkeni → viši alkeni (granati)

propen, buten (buten-1, -2, -izo) → di -, tri -, tetra –

- Sirovine za polimerizaciju: C_3/C_4 frakcija FCC procesa (sadrži oko 70% propena u C_3 frakciji, te 55% butena u C_4 frakciji), zatim plinske frakcije kokinga, visbreakinga i nekih drugih procesa.
- C_4 i smjesa C_3/C_4 → C_6, C_7 i C_8 $\xrightarrow{\text{daljnja adicija}}$ C_9, C_{12}, C_{16} itd.

Nedostatci polimer-benzina:

olefinski sastav, velika osjetljivost.

Mogućnost namješavanja u motorni benzin je manja (FCC benzin kao temeljna komponenta sadrži puno olefina) – zato se preferira alkilacija, dok proces polimerizacije gubi na značenju.

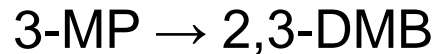
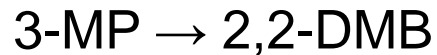
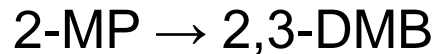
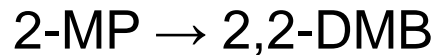
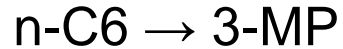
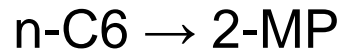
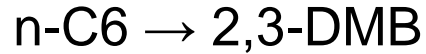
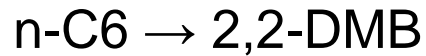
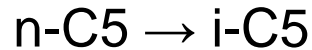
IZOMERIZACIJA

Namjena procesa:

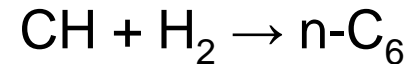
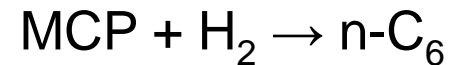
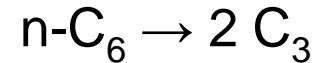
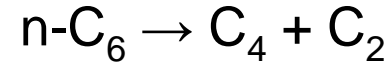
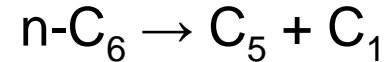
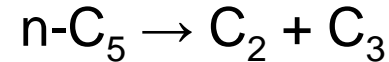
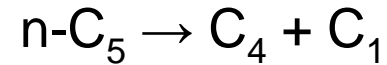
1. Konverzija n-butana u i-butan – sirovina za alkilaciju.
 2. Povećanje oktanskog broja frakcije laganog benzina (C_5 - C_6) konverzijom n-parafina u i-parafine.
- **Sirovina:** frakcija primarnog benzina vrelišta do~ 80°C – potrebno ukloniti katalitičke otrove (S i N) hidrododesulfurizacijom. Voda smanjuje kiselost katalizatora i djeluje korozivno – sušenje molekulnim sitima.
 - **Proizvod:** izomerizat- benzin (visokooktanska sastavnica motornog benzina).

IZOMERIZACIJA

1. Reakcije izomerizacije



2. Reakcije cijepanja, pregradnje i deciklizacije:



IZOMERIZACIJA

Vrijednosti oktanskih brojeva za C₅-C₆ ugljikovodike:

Parafin	IOB
i-butan	94.0
n-pentan	61.7
i-pentan	92.3
n-heksan	24.8
2-metilpentan	73.4
3-metilpentan	74.5
2,3-dimetilbutan	103.5
2,2-dimetilbutan	91.8

IZOMERIZACIJA

Katalizatori

- **Pt/Al₂O₃** katalizatori – zahtjevaju dodavanje organskih klorida (CCl₄) za postizanje željene kiselosti. Temperature procesa su oko 150°C.
- Ovi katalizatori su vrlo osjetljivi na prisutnost sumpora, dušika i vode u sirovini (katalitički otrovi, korozija) - potrebno je provesti postupak hidrodesulfurizacije, te sušenje sirovine (molekularna sita).
- **Pt/zeolit** katalizatori – ne zahtijevaju kontin. kloriranje, ne iziskuju korozijske probleme i manje su osjetljivi na katalitičke otrove. Nedostatak ovih katalizatora su visoke radne temperature (250 do 270°) - posljedica su niže ravnotežne koncentracije razgranatih izomera u produktu.

IZOMERIZACIJA

Procesne varijable

Temperatura u reaktoru

Kemijskoj ravnoteži odgovara niža temperatura. Uz višu temperaturu pojava cijepanja molekula je znatnija.

Prostorna brzina (LHSV)

Povećanje prostorne brzine (smanjenje vremena zadržavanja) - utječe na smanjenje kakvoće izomerizata.

Omjer H_2 / ugljikovodici

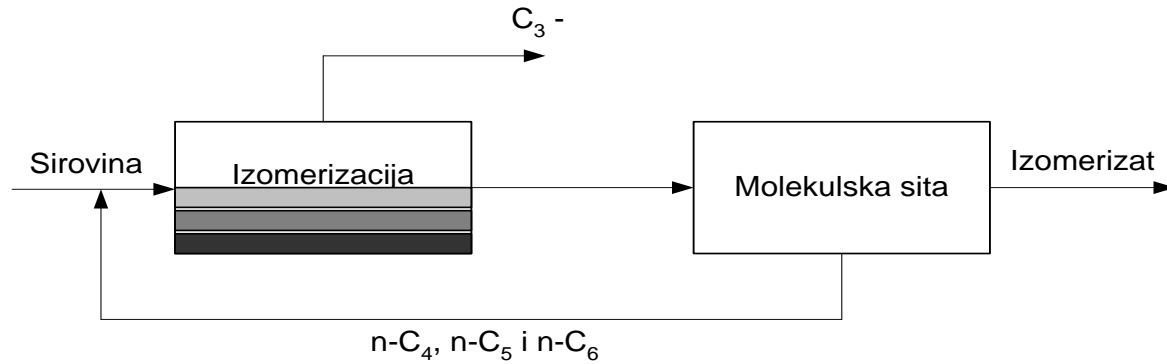
Pozitivan utjecaj na smanjenje brzine deaktivacije katalizatora.

IZOMERIZACIJA

Procesni uvjeti za Pt/Al₂O₃ i Pt / zeolit katalizatore:

	Pt/Al₂O₃	Pt/zeolit
Temperatura, C	120-180	250-270
Tlak, bar	20-30	15-30
Prostorna brzina, h ⁻¹	1-2	1-2
H ₂ /ugljikovodici, mol/mol	0.1-2	2-4
IOB izomerizata	83-84	78-80

IZOMERIZACIJA



Izomerizacija s recirkulacijom n-parafina molekulskim sitima

Izomerizat	Oktanski broj	
	IOB	% povećanje
Proces bez unapređenja	79.4	-
Proces s molekulskim sitima	88.9	12.0

HIDRODESULFURIZACIJA

Hidrodesulfurizacija - blagi hidrokreking u kojem se uz prisustvo katalizatora razgrađuju i uklanjaju sumporni dušikovi i kisikovi spojevi iz naftnih derivata.

- Hidrodesulfurizacijom se povećava kemijska stabilnost benzina, doraduju se srednji i teški destilati radi uklanjanja S, poboljšanja C.B., poboljšanja stabilnosti, boje, te općenito ekološke podobnosti goriva.
- Vodik potreban za proces dobiva se u procesu katalitičkog reformiranja.

Različite metode obrade vodikom razlikuju se u potrošnji vodika:

H_2 za hidrodesulfurizaciju → do $20 \text{ m}^3/\text{m}^3$ sirovine.

H_2 za hidrokreking → iznad $180 \text{ m}^3/\text{m}^3$ sirovine

HIDRODESULFURIZACIJA

Sirovine

Procesom HDS obrađuju se frakcije u širokom području vrelišta:

- benzini - sirovine za katalitički reforming
- benzini s procesa krekiranja
- dizelska goriva, mlazna goriva
- vakuum destilati - sirovine za katalitički krekning

Katalizator

- Uobičajeno se koriste Co i Mo oksidi kao smjese: (MoO_3 i CoMoO_4) na nosaču ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Katalizator sadrži 3-4% Co i 7-10%Mo.
- Katalitička aktivnost (radi prisustva vodika) dugo se održava - ponekad godinama nije potrebna regeneracija.
- Regeneracija - "in situ" - spaljivanjem koksa u struji zraka (konc. kisika do 1% vol.) na temperaturi od 550°C.

HIDRODESULFURIZACIJA

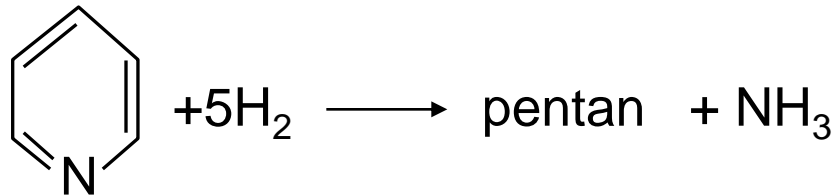
Reakcije sumporovih spojeva:

Spoj	Reakcija	ΔH (KJ/mol)
Merkaptani	$C_2H_5-SH + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2S$	- 71.2
Sulfidi	$C_2H_5-S-C_2H_5 + 2H_2 \rightarrow 2C_2H_6 + H_2S$	-113.3
Tiofan	$C_4H_8S + 2 H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$	- 113.1
Tiofen	$C_4H_4S + 4 H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$	- 280.7
Dibenzotiofen	$C_{12}H_8S + 2 H_2 \rightarrow C_{12}H_{10} + H_2S$	- 46.1

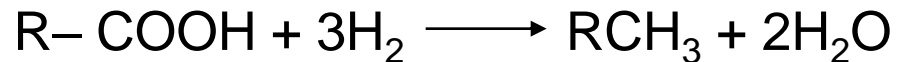
HIDRODESULFURIZACIJA

Reakcije dušikovih i kisikovih spojeva
+ hidrogenacija olefina:

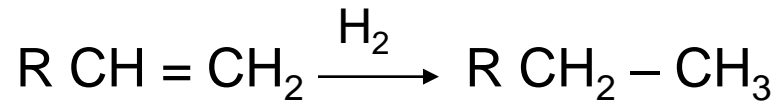
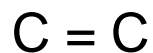
2. Hidrodenitrifikacija



3. Hidrodeoksigenacija



4. Hidrogenacija



HIDRODESULFURIZACIJA

Procesne varijable:

Temperatura (260-400 °C)

- iznad 420 °C - neželjene reakcije hidrokrekiranja
- ovisi o vrsti sirovine: "lakše" frakcije (benzin) - niže temperature, "teže" sirovine (plinska ulja) - više temperature.

Tlak (25-85 bara)

- ovisi o vrsti sirovine: "lakše" sirovine - niži tlakovi, "teže" sirovine - viši tlakovi.
- Ako su tlakovi viši - vijek trajanja aktiviranog katalizatora duži.

Omjer vodik / sirovina

- ovisi o čistoći vodika (veća čistoća potrebno manje vodika) i vrsti sirovine ("teže" sirovine zahtjevaju više vodika).

Prostorna brzina (0,2 - 6 h⁻¹)

- ovisi o vrsti sirovine. Što je sirovina "teža" potrebna je manja prostorna brzina (duže vrijeme zadržavanja).

HIDRODESULFURIZACIJA

Opis procesa:

Sirovina i vodik (svježi + recikl.) → zagrijavanje (izmj. topl. + peć)

Zagrijana smjesa se uvodi u reaktor gdje se odvijaju reakcije na katalizatoru (Co-Mo oksidi / $(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$).

Iz reaktora produkti odlaze u 1. separator (visokotlačni) – odvajanje plina bogatog vodikom (recirkulacija), a nakon toga u 2. separator (niskotlačni) – odvajanje H_2S , NH_3 , $\text{C}_1\text{-C}_4$.

- u stripper koloni – odvajanje plina od tekućeg rafiniranog produkta koji s dna kolone odlazi u spremnik – potom na namješavanje gotovih proizvoda (dizel, m. benzini), ili na preradu u sekundarnim procesima (izomerizacija, katal. reforming, kreking i sl.).

