

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

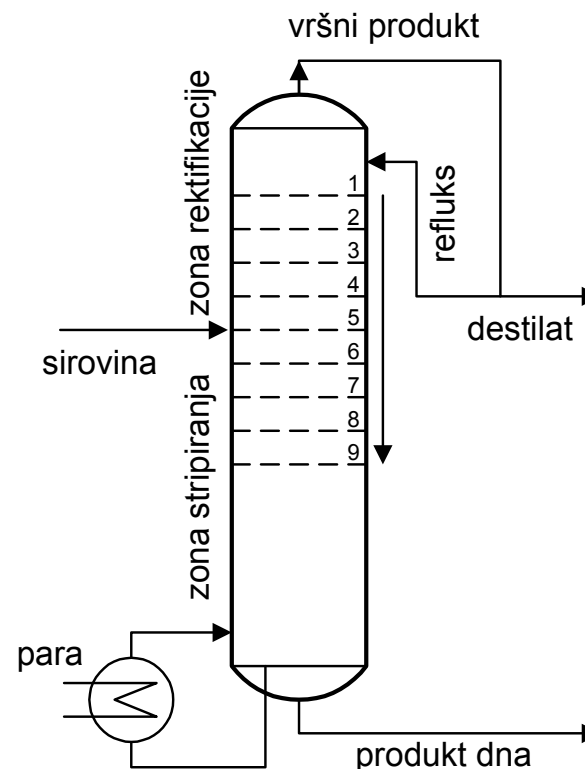
ATMOSFERSKA DESTILACIJA

Rektifikacija

- Pare u koloni za destilaciju dolaze u dodir s već kondenziranim parama (kondenzatom) - izmjena tvari i energije.
- Parna faza postaje bogatija lakše hlapljivim komponentama, a tekuća faza teže hlapljivim komponentama.
- Rektifikacijske kolone - protustrujne kaskade ravnotežnih stupnjeva odvajanja - na svakom stupnju (plitici) postiže se ravnoteža, a o njihovu broju i tipu ovisi djelotvornost razdvajanja.

Osnovne značajke kolone:

1. Pretok: dio višnog produkta koji se nakon kondenzacije vraća u kolonu - bolji međusobni kontakt parne i tekuće faze - veća oštrina frakcionacije
2. Broj teoretskih plitica: djelotvornost razdvajanja u procesu destilacije ovisi o broju, razmaku i tipu plitica (sa zvonima, s ventilima i sl.)



ATMOSFERSKA DESTILACIJA

Zagrijavanje sirovine:

1. **Izmjenjivači topline** – predgrijavanje
Obično čelični cijevni snopovi u cilindričnom plaštu (nafta se zagrijava do 100-200⁰C)
2. **Cijevne peći** (pipe-still) -
Zone: konvekcije i radijacije – zagrijavanje na ~ 360⁰C
Goriva: ulje za loženje, rafinerijski plinovi, prirodni plin

Osim zagrijavanja nafte prije atmosferske destilacije – cijevne peći služe i za zagrijavanje:

- ostataka atmosferske destilacije - vakuum destilacija
- međuprodukata za: termički i katalitički kreking, reforming.

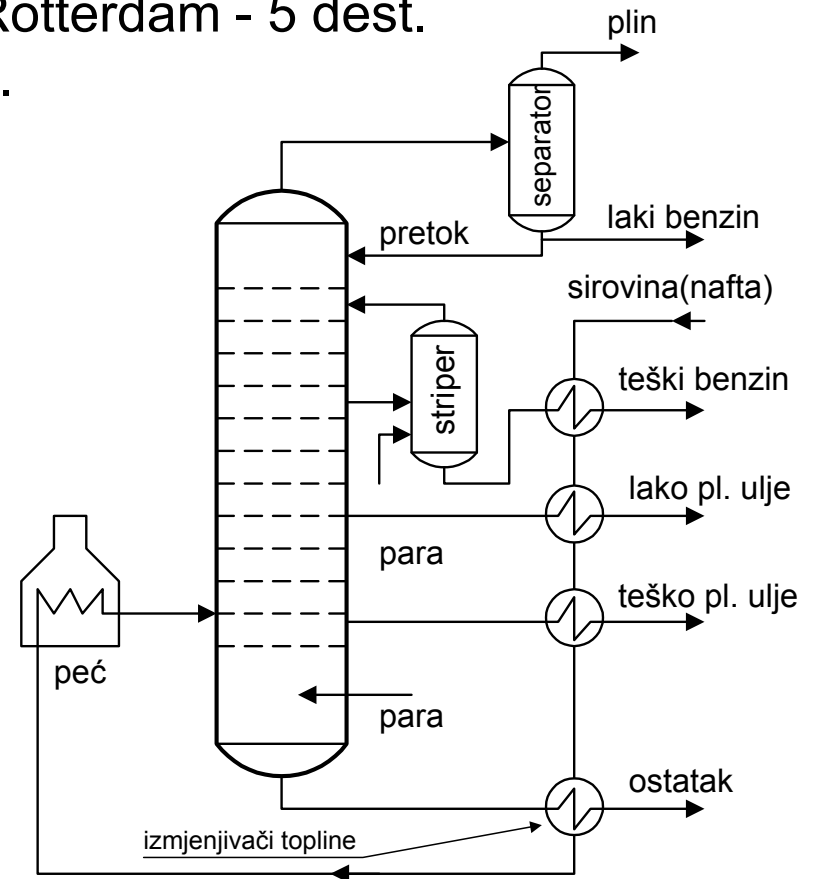
ATMOSFERSKA DESTILACIJA

Proces destilacije pod atmosferskim tlakom - određuje i ukupni kapacitet rafinerije.

Destilacijske kolone: do 40 m visine, f 1,0-6,5 m.

Prosječni kapacitet ≈ 5 Mt/god. U velikim rafinerijama dest. kolone su povezane paralelno (npr. Shell-Rotterdam - 5 dest. postrojenja ukupnog kapaciteta 25 Mt/god).

- Zagrijana nafta (oko 350°C - kod viših temperatura počinje krekiranje) dozira se na 1/3 donjeg dijela kolone uz ekspanziju (maks. 30 bara \rightarrow 1 bar) - naglo isparavanje u "flesh" zoni destilacije.
- Pare odlaze prema vrhu kolone preko plitica - na svakoj se događa djelomična kondenzacija - teže komponente odlaze prema dnu kolone - princip rektifikacije
- Striperi - male frakc. kolone - izdvajanje komponentata nižeg vrelišta u struji pregrijane vodene pare.



ATMOSFERSKA DESTILACIJA

Produkti atmosfenske destilacije:

1. frakcija vrha kolone do 150⁰C
2. teški benzin (150-180⁰C)
3. petrolej (180-220⁰C)
4. lako plinsko ulje (220-360⁰C)
5. teško plin. ulje (360-420⁰C)
6. atmosf. ostatak (> 420⁰C)

Bočne frakcije – sirovine za sekundarne procese prerade ili komponente za namješavanje gotovih proizvoda.

Atmosferski ostatak - sirovina za vakuum destilaciju

Vrh kolone - odvajanje C₁-C₂ u sustav plina za loženje

- Razdvajanje frakcija ukapljenog naftnog plina (C₃ - C₄) i benzina (C₅ - 150⁰C)

- Razdvajanje frakcije (C₅ -150⁰C): lagani benzin (C₅ - 80⁰C) + dio teškog benzina (80 - 150⁰C)

Frakcija laganog benzina (C₅ - 80⁰C) – sirovina za proces izomerizacije

Frakcija 80 - 150⁰C + frakcija teškog benzina do 180⁰C (bočna) - sirovina za proces katalitičkog reforminga.

VAKUUMSKA DESTILACIJA

Dvije temeljne namjene procesa:

1. Dobivaje vakuum destilata kao **sirovine za katalitički kreking (FCC)** i hidrokreking. Proizvod dna - vakuum ostatak - za dobivanje bitumena ili kao sirovina za toplinske procese prerade: koking i visbreaking.
 2. Dobivanje kvalitetnih uljnih destilata koji su osnova za **proizvodnju mazivih ulja** - bočni destilati VD2 (402-412⁰C) VD3 (442-533⁰C) – nakon dorade (postupci ekstrakcije) – bazne mineralna ulja
- Iznad 360⁰C - krekiranje produkta atmosferske destilacije – daljnja destilacija provodi se pri sniženom tlaku, kako bi se snizila temperatura vrelišta - vakuumska destilacija.
 - Prije ulaska u vak. kolonu atm. ostatak zagrijava se na temp. 350-380⁰C.
 - Smjesa pare + tekućina ulazi u vakuum kolonu s pliticama (ventili i sl.) uz naglo isparavanje.
 - Tlak na vrhu kolone je ~ 4 kPa . Pri ovim uvjetima pare zauzimaju veći volumen, pa su kolone većih dimenzija, promjera do 8,5 m, a kolona ima 20 - 25 plitica.

TOPLINSKO KREKIRANJE

Cilj:

- pretvorba ugljikovodika iz područja višeg vrelišta u ugljikovodike nižeg vrelišta utjecajem topline pri povišenoj temperaturi (temeljni parametar procesa).

Mehanizam:

- 1934.g. - F.O.Rice: *Mehanizam slobodnim radikalima*
Homolitskim cijepanjem CH → slobodni radikali - čestice s nesparenim elektronom – lančane reakcije
- 1912. g. → prvo industrijsko postrojenje toplinskog krekiranja
- 1930.g. → katalitičko krekiranje

TOPLINSKO KREKIRANJE

Toplinska stabilnost u velikoj mjeri ovisi o energiji veze između atoma u molekulama.

Energija veze (kJ/mol) za pojedine tipove ugljikovodika:

C–C	alifatska	297 kJ/mol
C–C	alifatski lanac na	
	aromatskom prstenu	335
C–H	alifatska	387
C–C	aromatska	402
C–H	aromatska	427
C=C	olefinska	523
C≡C		691

TOPLINSKO KREKIRANJE

- Reakcije krekiranja parafina više molekulske mase zbivaju se do visokih konverzija i pri relativno niskim temperaturama. Raspodjela produkata praktično je kontrolirana kinetičkim a ne termodinamičkim parametrima.

Primjer: 90% tna konverzija n-dekana u pentan i penten postiže se pri temperaturi od 350⁰C i atmosferskom tlaku.

- Za krekiranje parafina manje molekulske mase postoje termodinamička ograničenja.

Primjer: 90%-tna konverzija butana u etan i etilen postiže se pri tlaku od 2 bara i temperaturi od oko 500⁰C. Za reakciju dehidrogenacije istog ugljikovodika konverzija od 90% postiže se pri temperaturi od preko 800⁰C uz isti tlak.

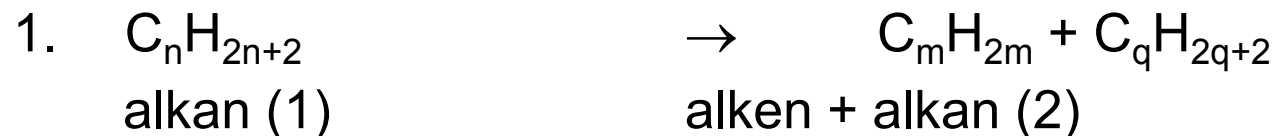
- Utvrđeno je da se u homolognom nizu nižih alkana brzina reakcije u ovisnosti o temperaturi znatno mijenja, i izravno je razmjerna njihovoj molekulskoj masi (konstanta brzine raste s temperaturom i brojem C atoma ugljikovodika).

TOPLINSKO KREKIRANJE

Reakcije

Parafini (alkani)

Krekiranjem nastaju manje molekule parafina i olefina uz česte reakcije dehidrogenacije:



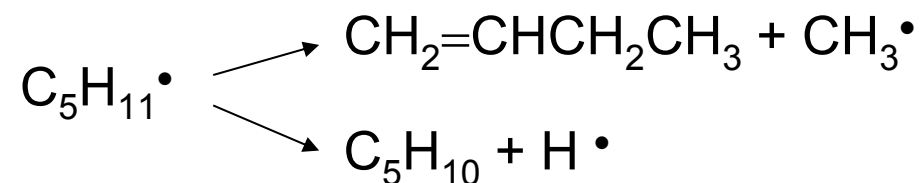
Lančana reakcija:



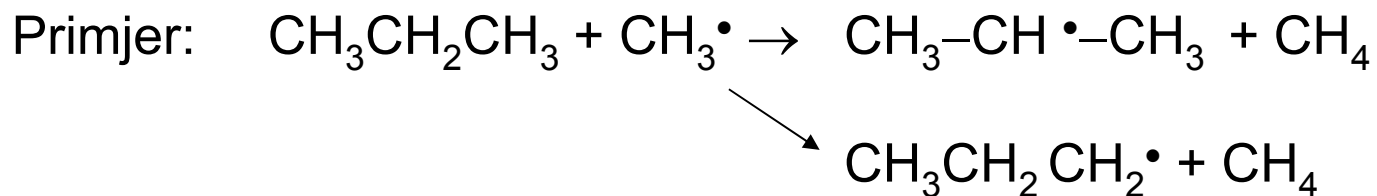
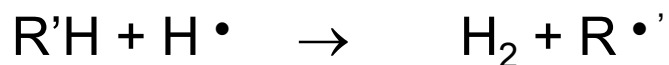
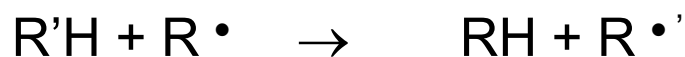
TOPLINSKO KREKIRANJE

b. Reakcije širenja lanca (propagacija):

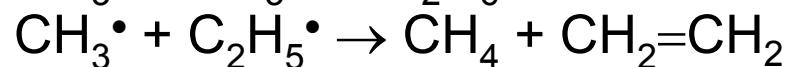
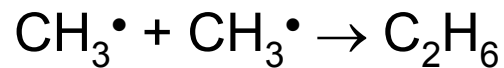
- Razgradnja (β -cijepanje) - olefin i novi radikal:



- Reakcije s molekulama CH (H - prijelaz):



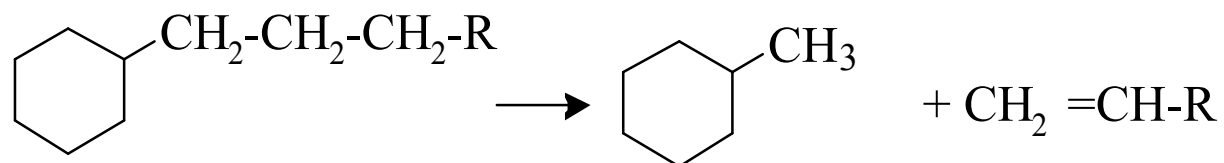
c. Terminacija:



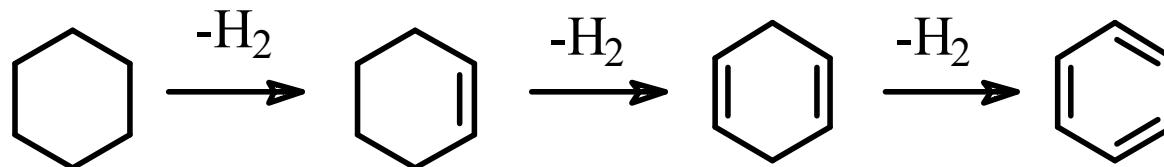
TOPLINSKO KREKIRANJE

Nafteni (cikloalkani)

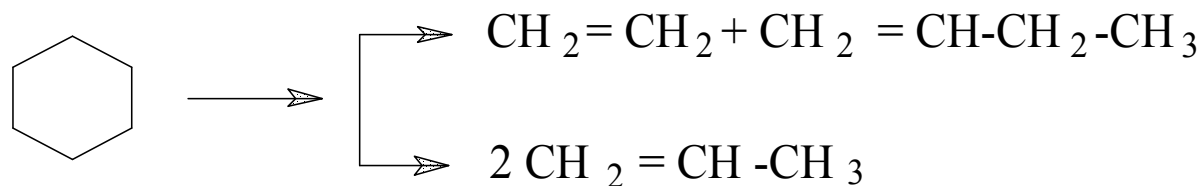
a) Dealkilacija:



b) Dehidrogenacija:



c) Deciklizacija:



TOPLINSKO KREKIRANJE

Procesi:

KOKSIRANJE (Koking)

Cilj: Konverzija teških sirovina (ostataka) u lakše produkte + dobivanje koks (polikondenzirani aromatski CH s malim udjelom vodika).

Sirovina: atmosferski + vakuum ostatak + ostatak visbreakinga

Iscrpak na koksu (t/m³ sirovine):

$$C = 60,8 - 2,08 As + 0,018 As^2 \quad (As = API sirov.)$$

1. Komorno (produženo) koksiranje
2. Tekuće koksiranje (u fluidiziranom sloju)

TOPLINSKO KREKIRANJE

KOKSIRANJE - procesne varijable

Temperatura:

- utječe na prinos i kvalitetu koksa – održava se unutar uskih granica (5-10 C).

Previsoke T - smanjuju prinos uz povećanje tvrdoće koksa. Također se povećava stvaranje koksa u cijevima peći.

Preniske T - povećavaju prinos i smanjuju tvrdoću koksa.

Tlak:

- niži tlak utječe na povećanje iscrpka benzina i plinskog ulja, a viši tlak povećava iscrpak koksa.

Omjer recirkulacije:

- (vol. rec.teškog plinskog ulja/vol.sirovine) – isti učinak kao tlak.

Porastom omjera povećava se iscrpak koksa, a smanjuje benzina i plinskih ulja. Proces se vodi uobičajeno pri niskim omjerima (do 1.5) radi povećanja iscrpka destilata – plinska ulja su sirovine za hidrokreking ili FCC.

TOPLINSKO KREKIRANJE

KOKSIRANJE – proizvodi

plin (10%), benzin (10-20%), plinsko ulje (50-60%), koks (20-30%).

- **Benzin:** niski OB – nakon hidrodroobrade u proces kat.reforminga
- **Lako plinsko ulje** – nakon hidrodroobrade na namješavanje dizelskog goriva ili loživog ulja.
- **Teško plinsko ulje** – hidrodroobrada ili hidrokreking a zatim na FCC.
- **Koks:**
 - “regular” ili “spužvasti”- primjenjuje se kao gorivo, a tipična sirovina je vakuum ostatak.
 - “premium”ili “igličasti”- za proizvodnju grafitnih elektroda
zahtjevi: dobra električna vodljivost i mehanička tvrdoća pri visokim T, niski koeficijent termičkog rastezanja, niski sadržaj S i metala.

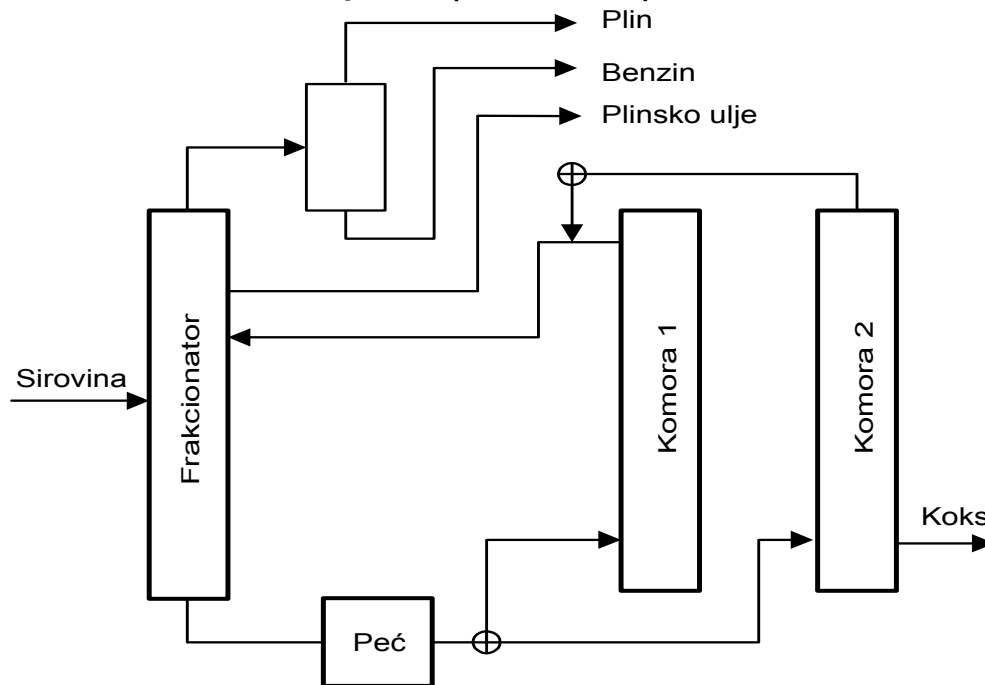
Sirovine za dobivanje “premium” koksa (visbreaking ostatak i teško cikličko ulje s FCC procesa) moraju imati zadovoljavajuća svojstva (visok udjel aromata uz nizak sadržaj sumpora).

TOPLINSKO KREKIRANJE

KOKSIRANJE - procesi

1. Komorno, produženo (delayed) koksiranje

Sirovina → peć (~520⁰C) → komore → frakcionator (plin, benzin, pl.ulje)



- Peć - primarne reakcije krekiranja (“odgođeno koksiranje”)
- Koksna komora: temp. 450⁰C, dugo vrijeme zadržavanja - sekundarne reakcije krekiranja i kondenzacije - koks + ugljikovodične pare.

U vremenu od 24 sata komora ispunjena spužvastim koksom - stripiranje vodenom parom - postupak vađenja koksa - kalciniranje radi smanjenja udjela hlapivih komp. (zeleni koks ~ 10%, a kalcinirani < 0.3% hlapiv.)

TOPLINSKO KREKIRANJE

Komorno koksiranje –

Iskorištenja i svojstva proizvoda za različite sirovine (vakuum ostaci)

Sirovina	I	II
Kraj destilacija °C	538	540
Specifična gustoća, d_4^{20} , g cm ⁻³	1,0420	1,012
Conradson ugljik, mas. %	22,00	15,60
Sumpor, mas. %	5,30	3,40
Metali (Ni+V), mg/kg	910,0	90,0
Iskorištenja		
C ₄ , mas%	10,50	9,20
Benzin C ₅ -195 °C, mas. %	21,40	17,40
Specifična gustoća, d_4^{20} , g cm ⁻³	0,7587	0,745
Sumpor, mas. %	0,90	0,50
Plinsko ulje 195 °C+, mas.%	33,00	48,50
Specifična gustoća, d_4^{20} , g cm ⁻³	0,9310	0,902
Koks, mas.%	35,10	24,90
Sumpor, mas.%	6,40	5,10

TOPLINSKO KREKIRANJE

- 2. Tekuće koksiranje u reaktoru** (fluid koking) – kontinuirano toplinsko krekiranje – sirovina se injektira u fluidizirani vrući koks.
- Sirovine: destilacijski ostaci (s visokim sadržajem sumpora).
 - Uređaj se sastoji od peći, reaktora i frakcionacijskih kolona.
 - Reaktor i peć povezane su cijevima “U” oblika - kroz njih kontinuirano cirkuliraju čestice koksa između reaktora i peći, prenoseći toplinu (endotermne reakcije).
 - Viša temp. ($\sim 550^{\circ}\text{C}$) i kraće vrijeme zadržavanja u odnosu na komorno koksiranje - niži prinosi koksa, uz više tekućih produkata (plinsko ulje).

TOPLINSKO KREKIRANJE

Tekuće koksiranje -

Iskorištenja proizvoda za različite sirovine (vakuum ostaci)

Sirovina	I	II
Specifična gustoća, d_4^{20} , g cm ⁻³	1.0335	1,0140
Conradson ugljik, mas. %	21.40	23.30
Sumpor, mas. %	3.40	3,00
Iskorištenja		
C1-C4, mas%	11.8	12.1
Benzin, mas. %	11.0	10.8
Plinsko ulje 195 °C+, mas.%	50.8	47.9
Koks, mas.%	26.4	29.2

TOPLINSKO KREKIRANJE

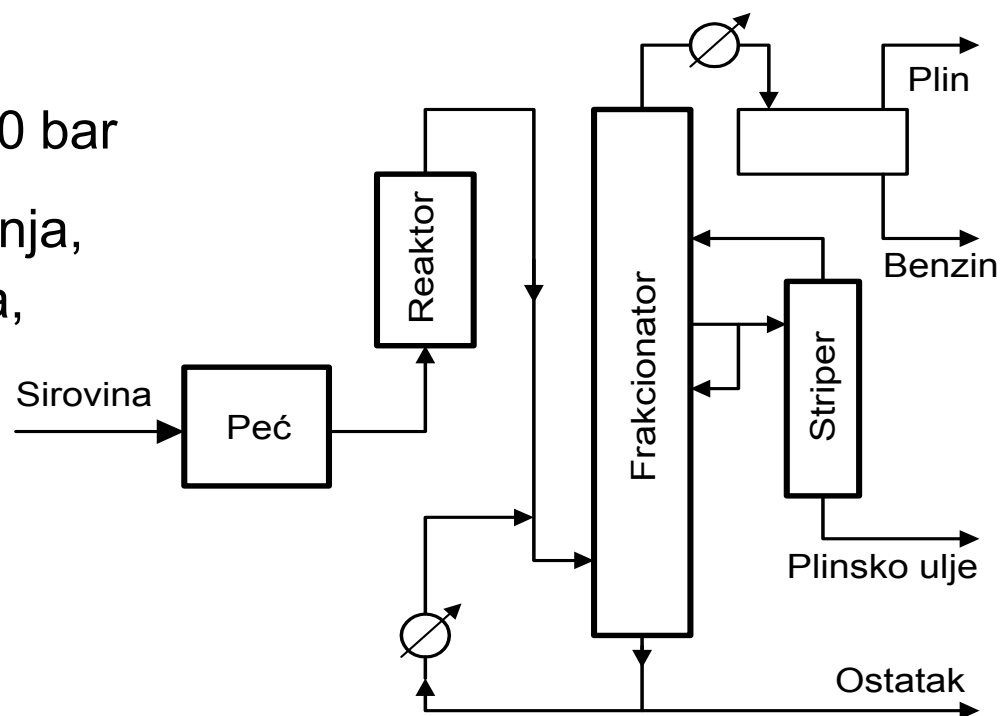
LOM VISKOZNOSTI (visbreaking) - blaži oblik toplinskog krekiranja.

Sirovina: atmosferski + vakuum ostatak

Cilj: smanjenje viskoz. i t. tečenja ostatka (lož ulja) + vrijedniji produkti

1. Proces s reaktorom

- Cijevna peć: 450°C / 4 -20 bar
- Reaktor - reakcije krekiranja, duže vrijeme zadržavanja, niža temperatura i tlak - niži troškovi u odnosu na proces bez reaktora
- Frakcionator



Produkti: plin + benzin (5%), pl. ulje (15%), ostatak (lož ulje) (80%).

TOPLINSKO KREKIRANJE

LOM VISKOZNOSTI

- **Proces bez reaktora** - cijevna peć (pipe-still) - potrebna viša temperatura (480°C) uz kraće vrijeme zadržavanja za postizanje određenog stupnja konverzije – opasnost od koksiranja u cijevima peći – dodavanje vode.

Bez obzira na izvedbu procesa – potrebno nakon određenog vremena zaustaviti rad postrojenja radi postupka dekoksidiranja.

Prednosti procesa s reaktorom:

- Potrošnja goriva je manja za 20-30%.
- Stvaranje koksa sporije – produžen vijek rada postrojenja.

TOPLINSKO KREKIRANJE

Lom viskoznosti -

Iskorištenja proizvoda kao funkcija oštine procesa

Sirovina			
Vrsta	Vakuumski ostatak		
Gustoća, °API	8.05		
Specifična gusoća, d_{15}^{15}	1.014		
Viskoznost (100 °C), eSt	736		
Sumpor, mas. %	5.35		
Dušik, mas. %	0.37		
Con. ugljik, mas. %	17.5		
Iskorištenje na produktima			
Temperatura, °C	440	450	455
Vrijeme zadržavanja	(t)	(t)	(1.5t)
H ₂ S, mas. %	0.20	0.44	0.68
C ₁ -C ₂ , mas. %	0.26	0.44	0.68
C ₃ -C ₄ , mas. %	0.71	1.18	1.33
C ₅ - (150 °C)EP, mas. %	1.80	4.30	7.28
150-250 °C, mas. %	1.81	4.44	7.51
250-375 °C, mas. %	5.86	9.24	13.94
Vakuumsko plinsko ulje, mas. %	12.02	16.00	18.54
Ostatak, mas. %	77.54	64.00	50.3