



Zpracování ropy

doc. Ing. Josef Blažek, CSc.

2. přednáška

Složení ropy, základní schémata
zpracování ropy, odsolování a
destilace ropy



CHEMICKÉ SLOŽENÍ ROPY

Elementární složení ropy (% hm.): uhlík 84 - 87, vodík 11 - 14, síra 0,1 - 4,0, dusík 0,01 - 1,0, kyslík 0,05 - 1,0

Většinou platí: čím je ropa těžší, tj. čím větší má hustotu, tím větší má obsah heteroatomů (síry, dusíku, kyslíku).

Hustota a obsah heteroatomů vybraných druhů ropy

Druh ropy	Země původu	Hustota při 15 °C (kg·m ³)	Obsah síry (% hm.)	Obsah dusíku (% hm.)	Obsah vanadu (mg/kg)	Obsah niklu (mg/kg)
Saharan blend	Alžírsko	798	0,12	0,03	0,1	0,1
Oseberg blend	Norsko	847	0,25	0,13	1,6	0,8
REB (URAL)	Rusko	866	1,55	0,18	38	12
Maya	Mexiko	920	3,4	0,37	275	52

REB – Russian Export Blend (ropa zpracovávána v rafinérii Litvínov)

Uhlovodíky tvoří převážnou část lehkých frakcí ropy

- alkany (parafíny),
- alkeny (olefiny),
- izoalkany (izoparafíny),
- cykloalkany (nafteny, cyklany),
- aromáty.

Heterosloučeniny převažují v těžkých (vysokovroucích) frakcích ropy

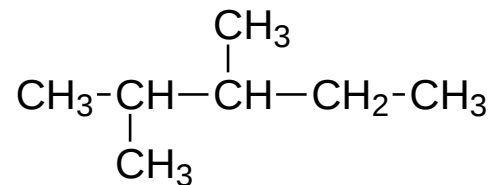
- sloučeniny obsahující síru,
- sloučeniny obsahující dusík,
- sloučeniny obsahující kyslík.

Alkany

Acyklické nasycené uhlovodíky s nerozvětveným (n-alkany) nebo rozvětveným (izoalkany) řetězcem



n-heptan



2,3-dimethylpentan

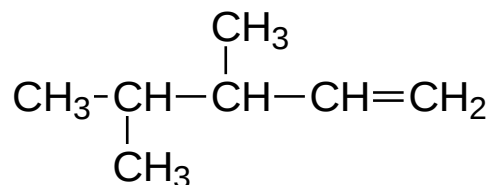
Alkeny

V ropách se obvykle nenalézají,

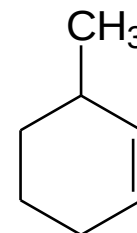
jsou součástí frakcí vznikajících štěpením vysokovroucích ropných frakcí a zbytků, mohou být rozvětvené i nerozvětvené, acyklické i cyklické.



hept-3-en



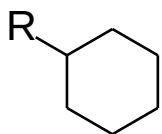
3,4-dimethylpent-1-en



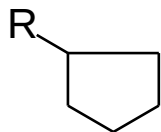
3-methylcyklohexen

Cykloalkany - cyklické uhlovodíky mající jeden nebo více cykloalkanických kruhů.

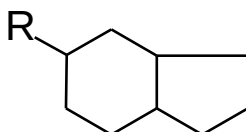
Monocykloalkany



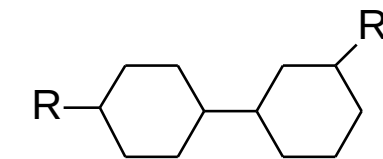
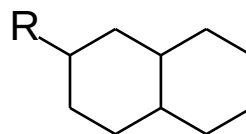
cyklohexany



cyklopentany



kondenzované kruhy

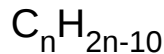
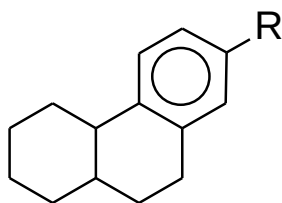
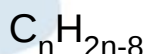
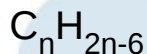
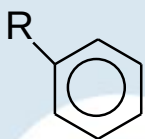


nekondenzované kruhy

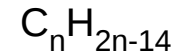
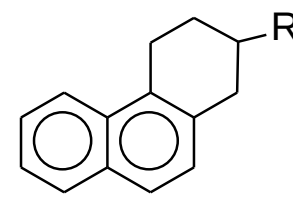
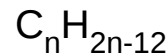
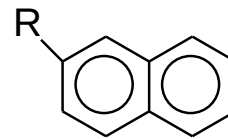
(R alkylsubstituent, např. $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$ atd.)

Aromáty - uhlovodíky mající jeden nebo více benzenových kruhů (monoaromáty, diaromáty, triaromáty atd.).

Monoaromáty



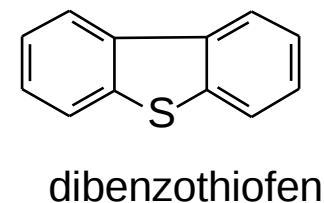
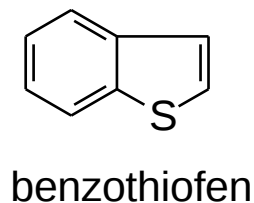
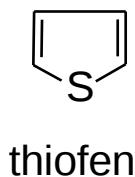
Diaromáty



$R-SH$
thioly
(merkaptany)

$R-S-R^1$
sulfidy

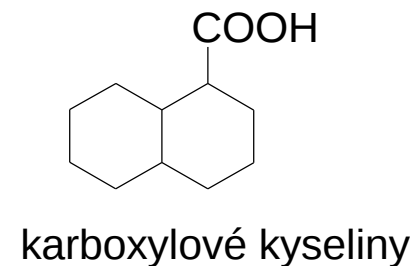
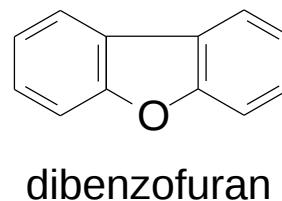
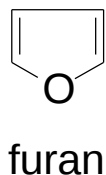
$R-S-S-R^1$
disulfidy



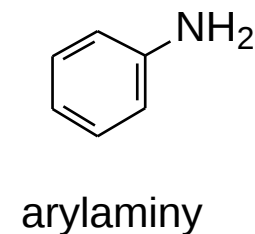
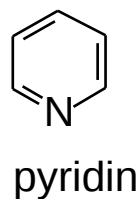
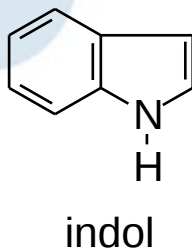
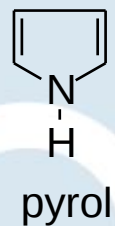
Příklady sloučenin obsahujících síru

$R-OH$
alkoholy

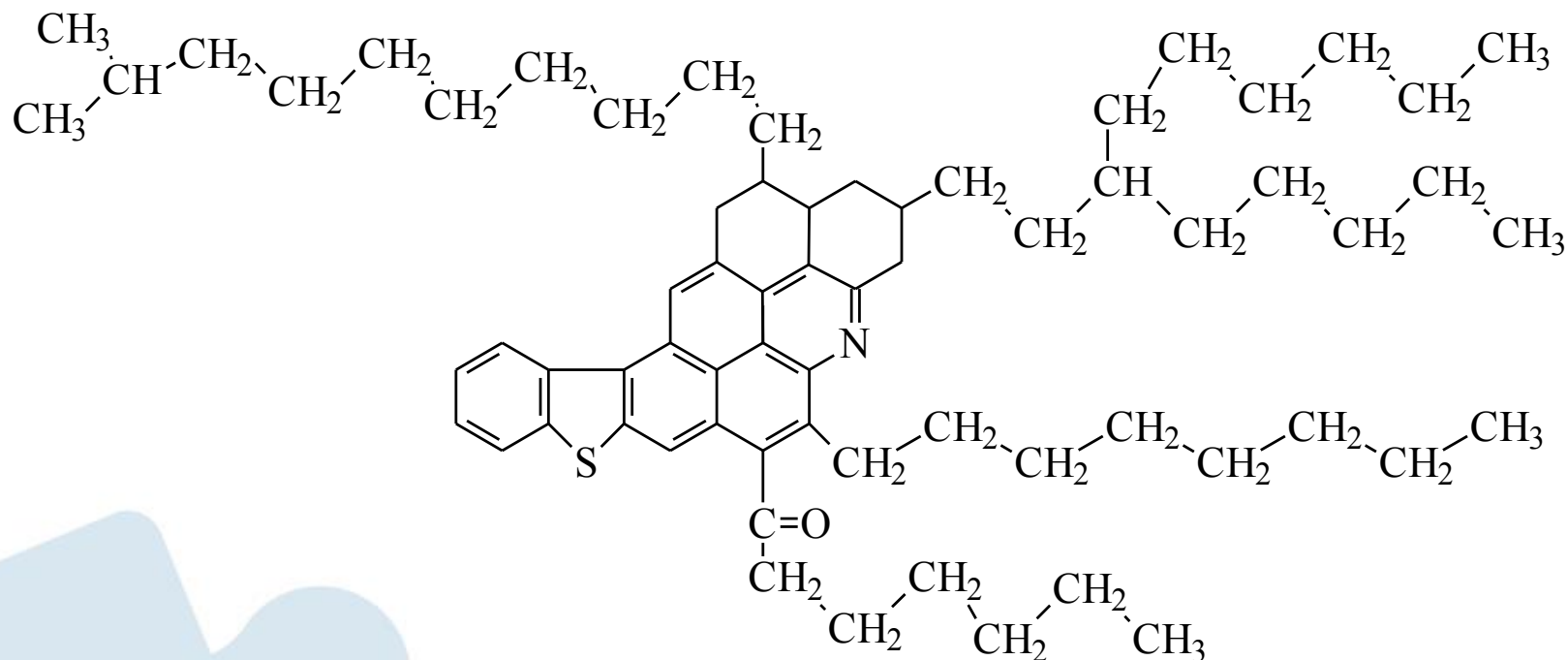
$Ar-OH$
fenoly



Příklady sloučenin obsahujících kyslík



Příklady sloučenin obsahujících dusík



Příklad hypotetické struktury molekuly pryskyřice vyskytující se v ropném zbytku

($C_{67}H_{97}SNO$, $M_r = 963$, $C_A = 21$, $C_N = 6$, $C_P = 39$)

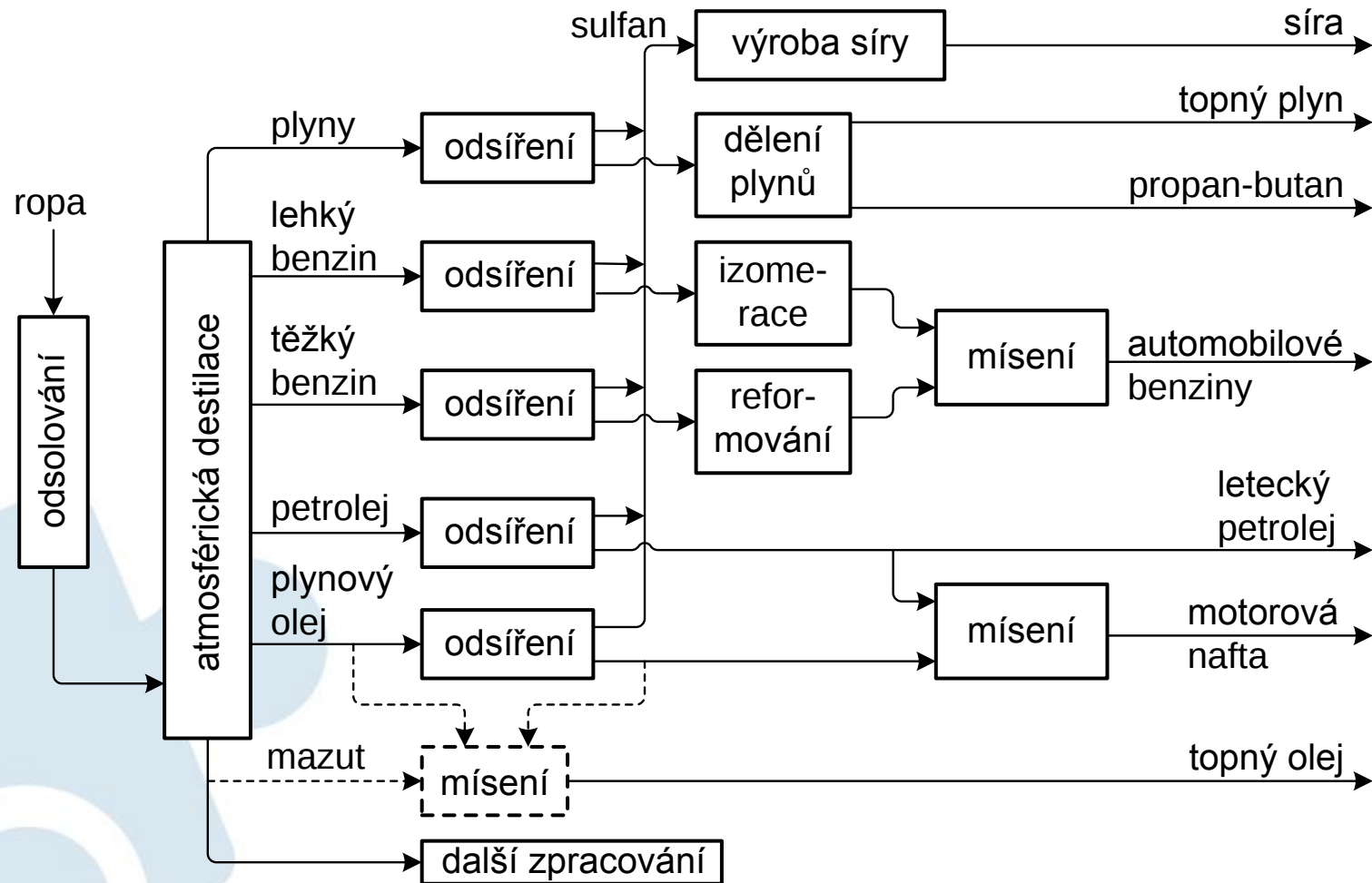
Frakce obvykle získávané destilací ropy

Frakce	Teplota varu (°C)	Obsažené n-alkany
Plynné uhlovodíky	< 5	C ₁ - C ₄
Lehký benzin	30 - 85	C ₅ - C ₆
Těžký benzin	85 - 190	C ₇ - C ₁₀
Petrolej	190 - 270	C ₁₁ - C ₁₅
Plynový olej	270 - 370	C ₁₆ - C ₂₂
Vakuové destiláty	370 - 550	C ₂₃ - C ₄₅
Vakuový zbytek	nad 550	> C ₄₆

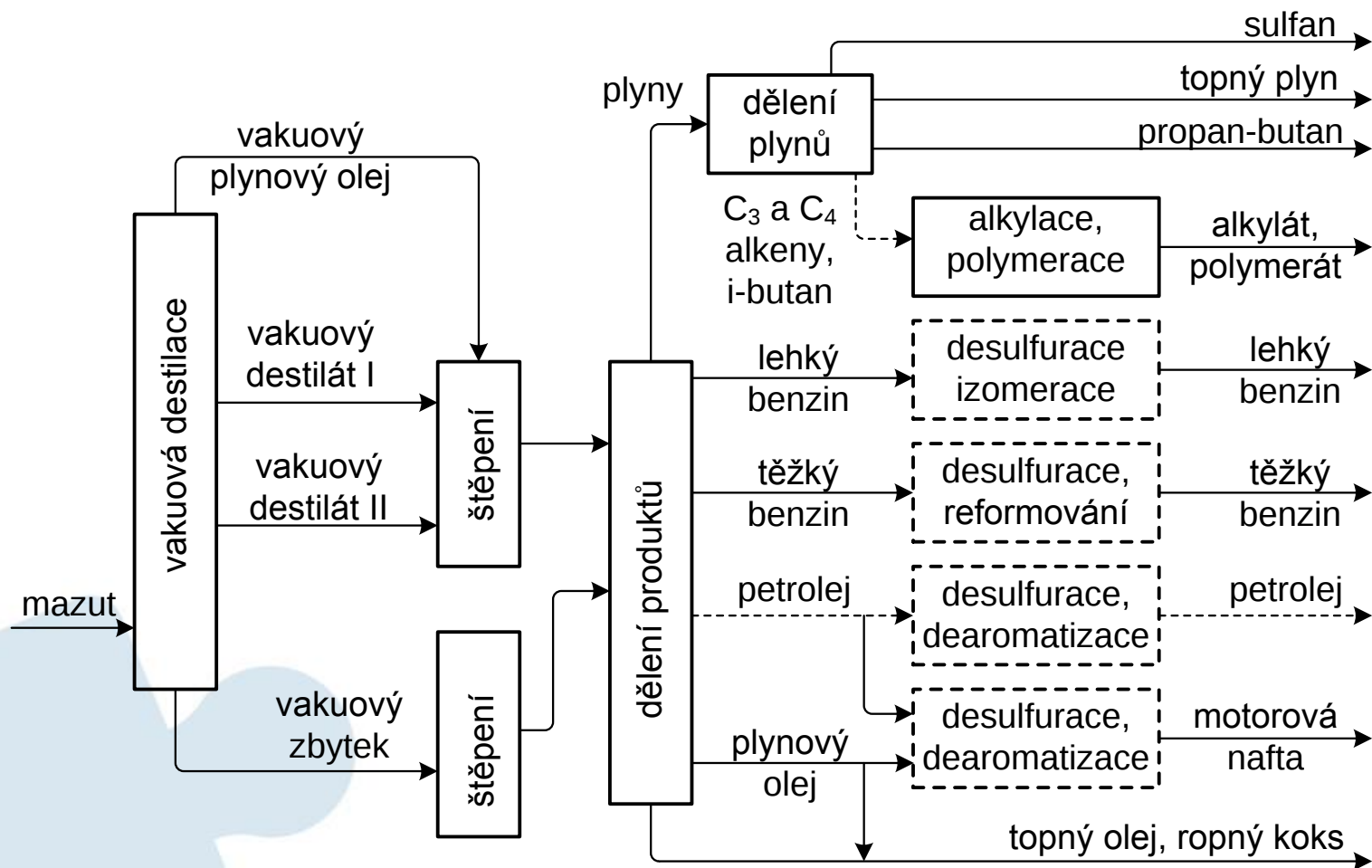
Hustota a frakční složení různých druhů ropy

Druh ropy	Hustota při 15 °C (kg/m ³)	Obsah frakce (% hm.)			
		do 200 °C	200 - 370 °C	370 - 550 °C	nad 550 °C
Saharan blend, Alžírsko	796	44	32	20	4
Brega, Libye	825	31	33	26	10
REB, Rusko	863	22	29	31	18
Maya, Mexiko	919	17	21	24	38

ZPRACOVÁNÍ ROPY



Blokové schéma obvyklého zpracování frakcí z atmosférické destilace ropy



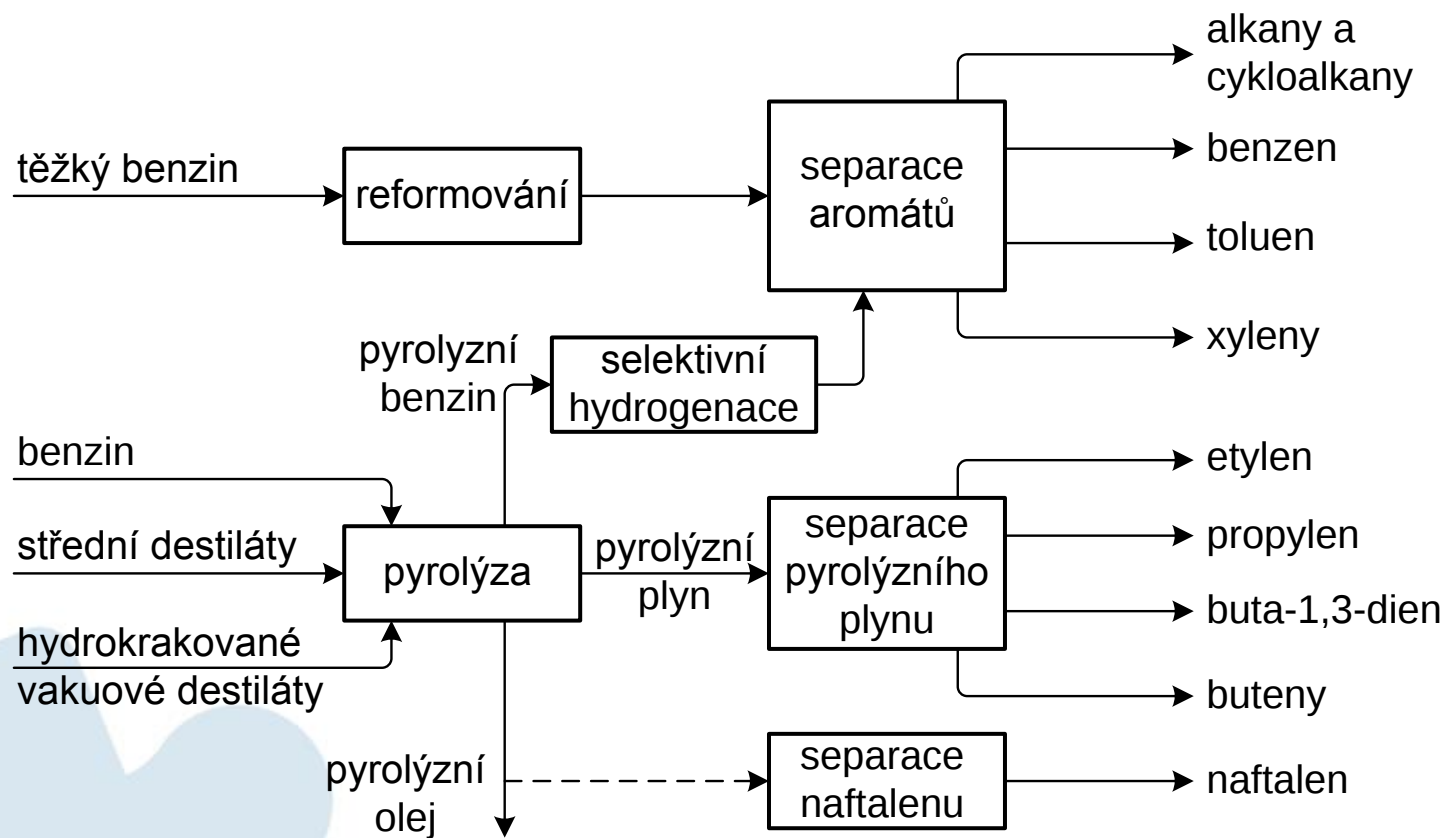
Příklad blokového schématu zpracování mazutu štěpnými procesy

Štěpí vakuových destilátů:

- katalytické krakování,
- katalytické hydrokrakování.

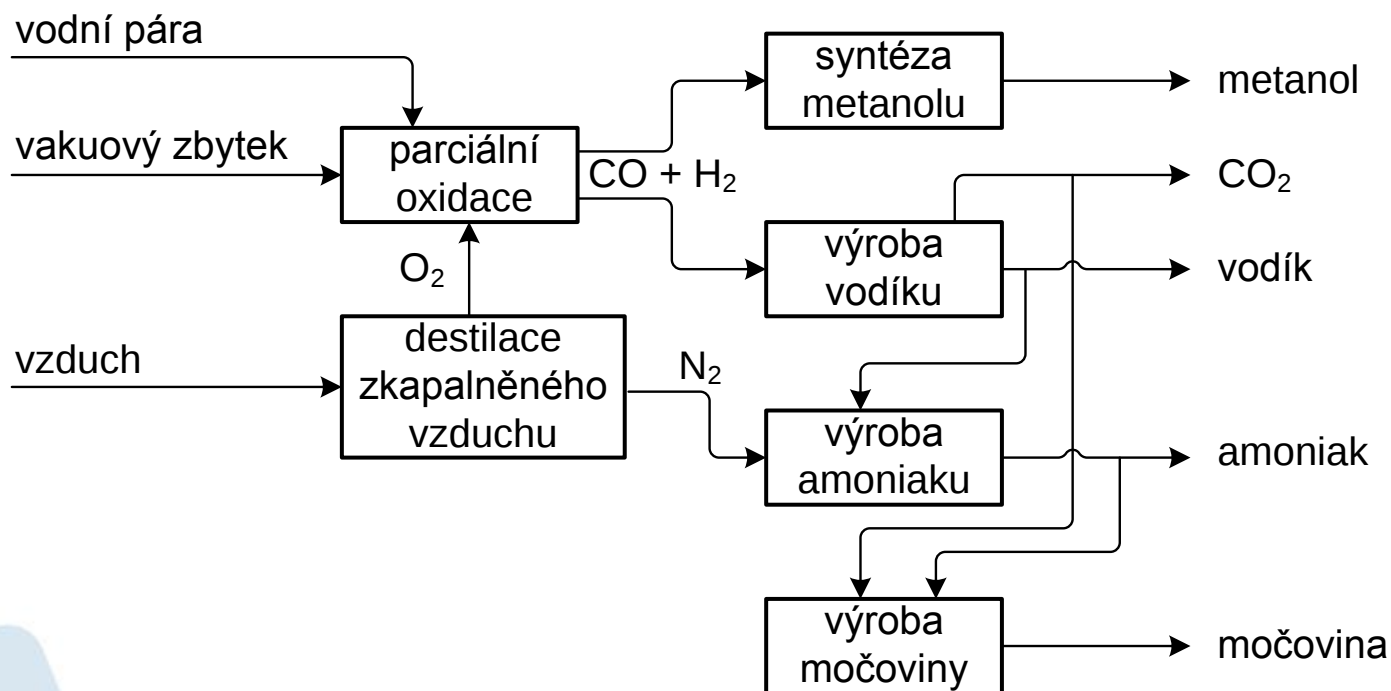
Štěpení vakuových zbytků:

- koksování, mírné termické krakování (visbreaking),
- katalytické hydrokrakování,
- katalytické krakování.



Příklad blokového schématu zpracování ropných frakcí na základní petrochemikálie

Střední destiláty = petrolej a plynový olej



Blokové schéma zpracování ropných frakcí na syntézní plyn a jiné chemikálie

Syntézní plyn = $\text{CO} + \text{H}_2$

ODSOLOVÁNÍ ROPY

Značná část vody a v ní obsažených solí se odstraňuje již v místě těžby ropy, aby se voda nedopravovala na velké vzdálenosti.

Ropa zpracovávaná v rafinériích obsahuje obvykle 0,02 - 0,2 % obj. vody ve formě emulze.

V ropě jsou přítomny hlavně chloridy a sulfáty (sírany) sodné, vápenaté a hořečnaté.

Obsah solí v ropě se udává většinou jako množství NaCl, pohybuje se obvykle v rozmezí 5 - 50 mg/kg.

Anorganické soli se odstraňují především z těchto důvodů:

- Způsobují korozi technologického zařízení používaného při zpracování ropy.
- Usazují se v potrubí, v pecích, ve ventilech a na teplosměnných plochách výměníků tepla, čímž zhoršují přestup tepla a funkčnost těchto zařízení.
- Ucpávají póry katalyzátorů používaných při zpracování ropných frakcí, čímž způsobují jejich deaktivaci.

Odstranění vody a v ní obsažených solí se pomáhá:

- Ohřevem za tlaku - sníží se viskozita ropy, a tím se zlepší její oddělování od vody.
- Přídavkem deemulgátorů - působí na rozrušení emulze.
- Elektrickým polem - způsobuje shlukování kapiček vody, což pomáhá odsazení vody.

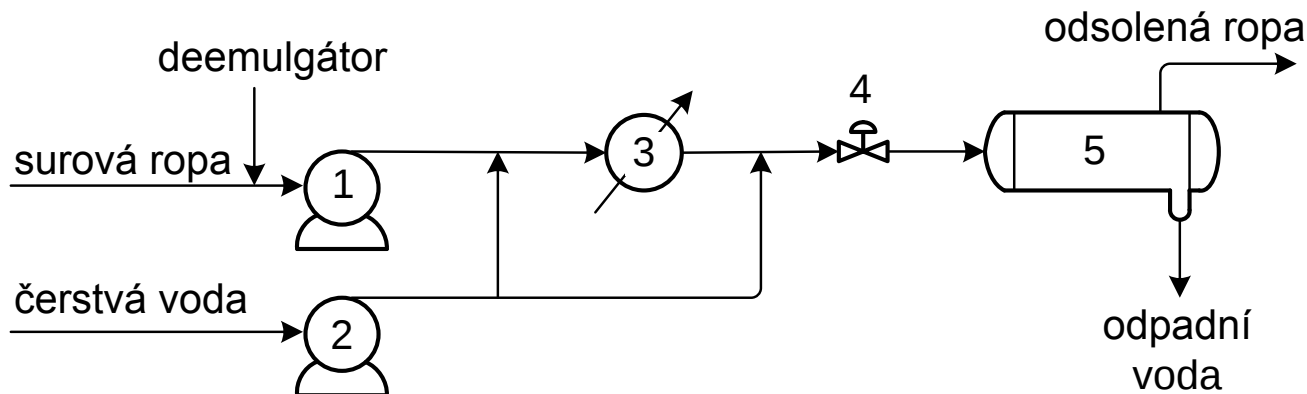


Schéma jednostupňového elektrostatického odsolování ropy

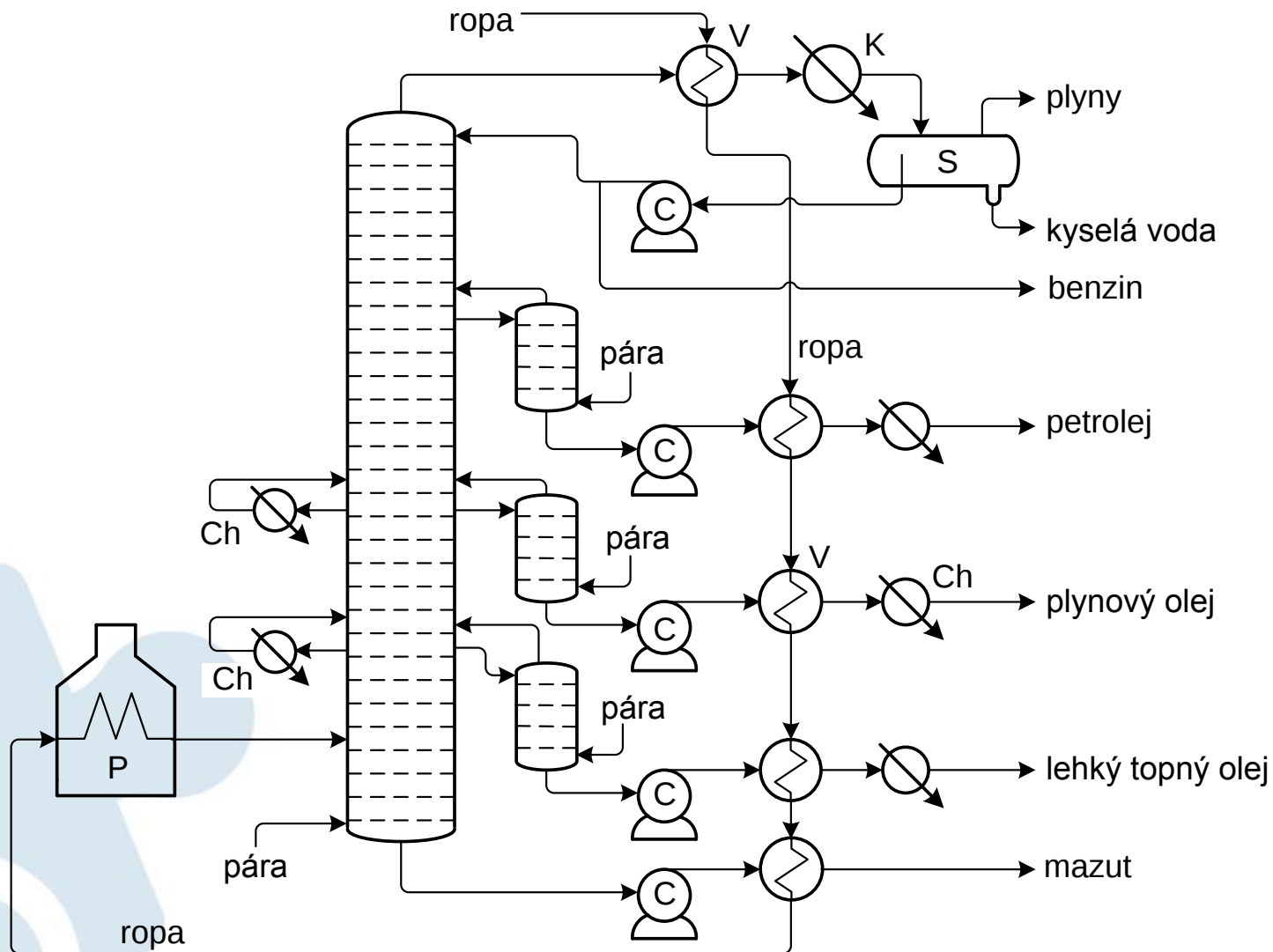
(1 - čerpadlo ropy, 2 - čerpadlo vody, 3 - ohřívač, 4 - směšovací ventil, 5 - elektrostatický separátor)

Elektrostatické odsolování ropy:

- napětí na elektrodách je 16 - 35 kV,
- teplota 90 - 150 °C,
- k ropě se přidává 3 - 10 % obj. čerstvé vody,
- účinnost jednostupňového odsolení 90 - 95 %,
- účinnost dvoustupňového odsolení až 99 %.

Čím má ropa větší hustotu, tím více vody a větší teplota se při odsolování používá.

Voda v podstatě extrahuje z ropy soli ,a poté se oddělí.



Typické schéma atmosférické destilace ropy

(C - čerpadlo, S - separátor, K - kondenzátor, P - trubková pec, V - výměník tepla, Ch - chladič)

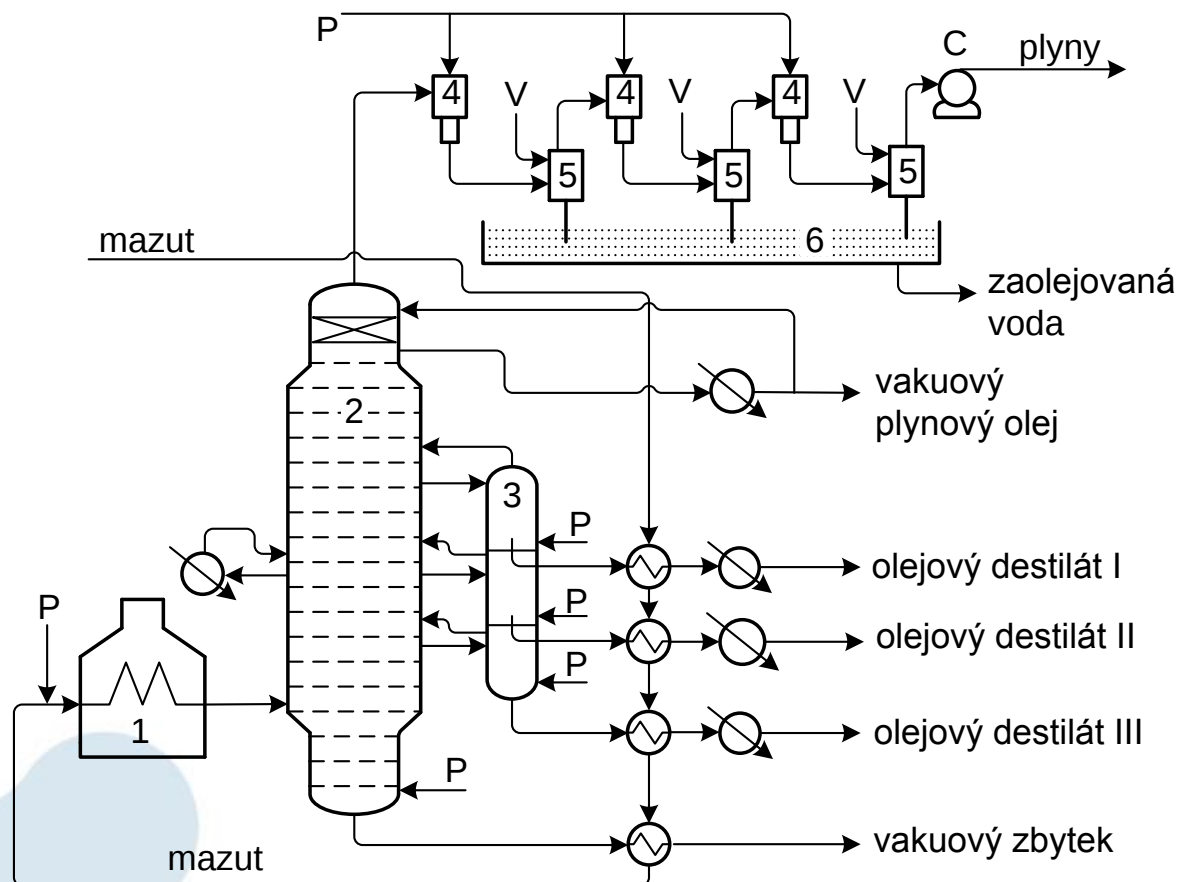


Schéma vakuové destilace mazutu

(1 - trubková pec, 2 - vakuová kolona, 3 - boční kolonky, 4 - parní ejektor, 5 - barometrický kondenzátor, 6 - hydraulická uzávěrka, P - pára, V - chladicí voda, C - čerpadlo)

Vakuová kolona pracuje za sníženého tlaku 2 - 10 kPa. Snížení tlaku snižuje bod varu přítomných sloučenin, takže za teplot do 360 - 380 °C lze vydestilovat další frakce bez jejich termického rozkladu (vakuový zbytek vře obvykle nad cca 550 °C).