



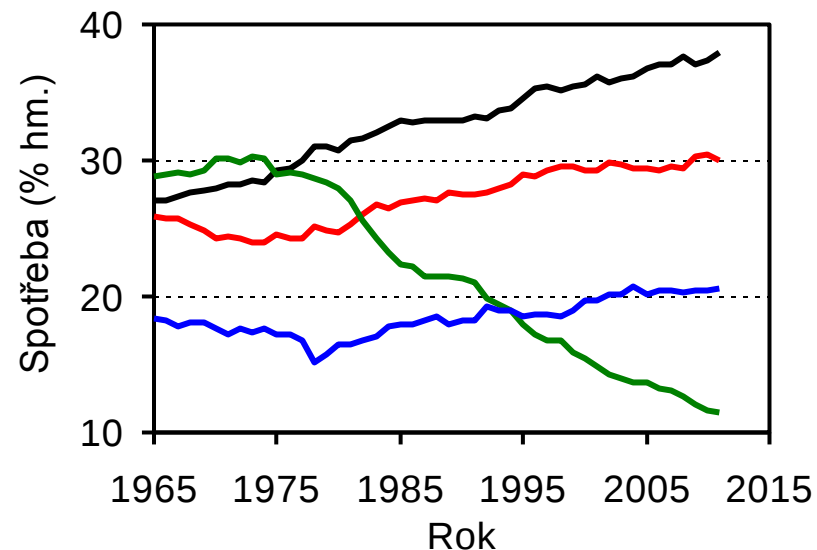
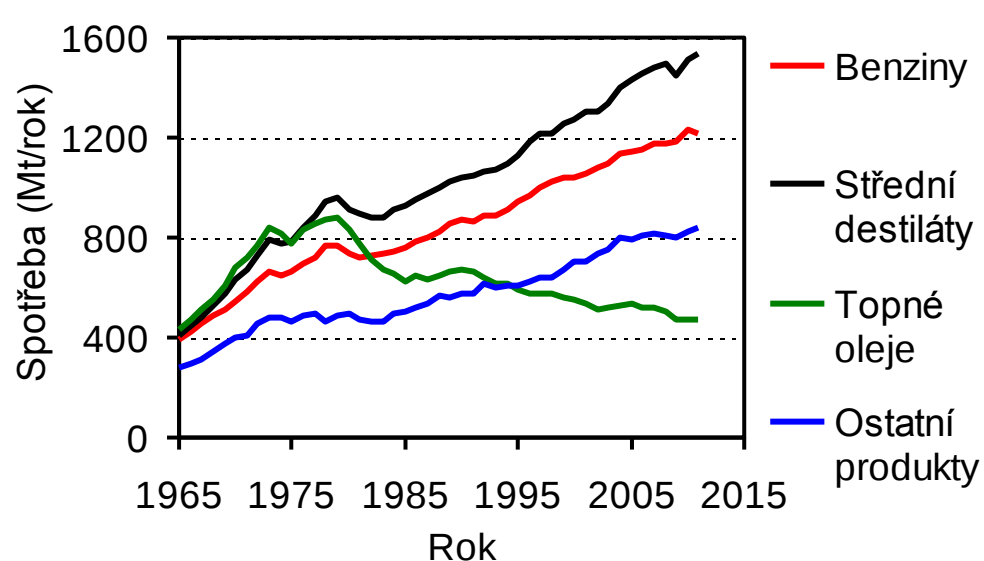
Zpracování ropy

doc. Ing. Josef Blažek, CSc.

3. přednáška

Termické a katalytické
krakování a hydrokrakování
těžkých ropných frakcí





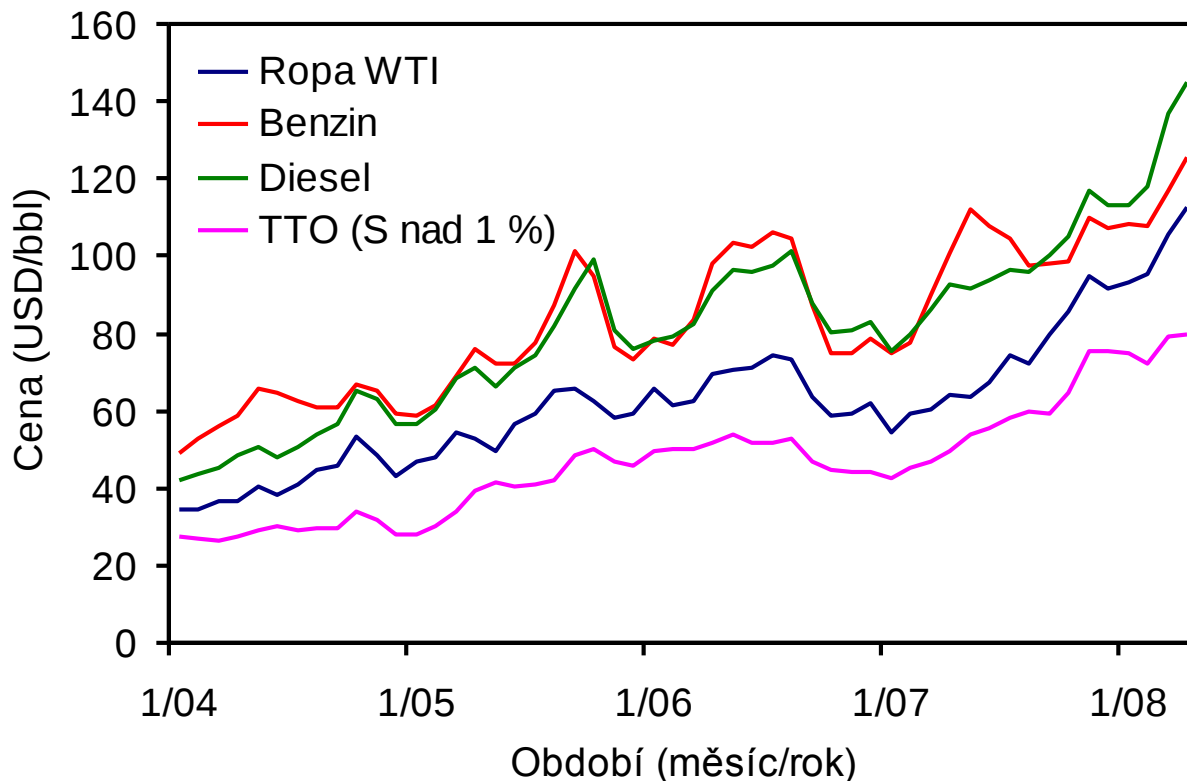
Spotřeba ropných produktů ve světě

(ostatní produkty rafinérské plyny, LPG, rozpouštědla, ropný koks, mazací oleje, asfalty, parafíny)

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
Brega, Libye	825	31	33	26	10
Syrská lehká	843	25	32	30	13
REB, Rusko	863	22	29	31	18
Maya, Mexiko	919	17	21	24	38

- V oblasti výroby tepla a elektrické energie mají ropné produkty (topné oleje) konkurenci v uhlí, zemním plynu a v jaderné energii.
- Automobilové a letecké pohonné hmoty vyrobené z ropy nemají výraznou konkurenci.
- Proto rafinérie tvoří zisk zejména prodejem lehkých frakcí, zatímco těžké topné oleje prodává za nižší cenu, než je cena ropy.



Vývoj velkoobchodních cen ropy WTI a vybraných paliv v USA

(TTO - těžký topný olej)

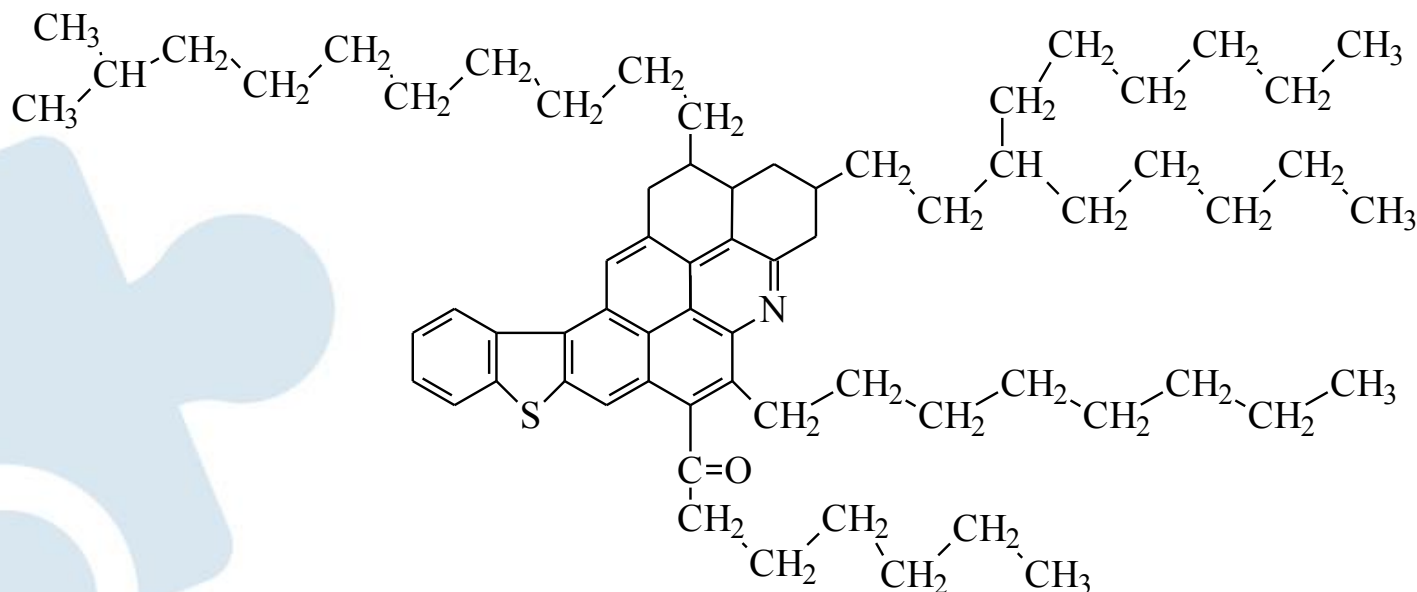
Nedostatek lehkých frakcí se řeší štěpením těžkých frakcí na lehké.

Štěpí vakuových destilátů:

- fluidní katalytické krakování (FCC),
- katalytické hydrokrakování (HC).

Štěpení vakuových zbytků

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



Příklad hypotetické struktury molekuly pryskyřice vyskytující se v ropném zbytku

VISBREAKING - mírné termické krakování

- Visbreaking se používá ke zlepšení vlastností topných olejů, tj. snížení jejich viskozity a bodu tuhnutí. Šetří se tím lehké frakce nutné k vymíchání ropných zbytků na topné oleje požadované viskozity.
- Kromě toho se získá cca 20 % hm. frakcí vroucích do 360 °C.
- Surovina - mazut nebo vakuový zbytek.

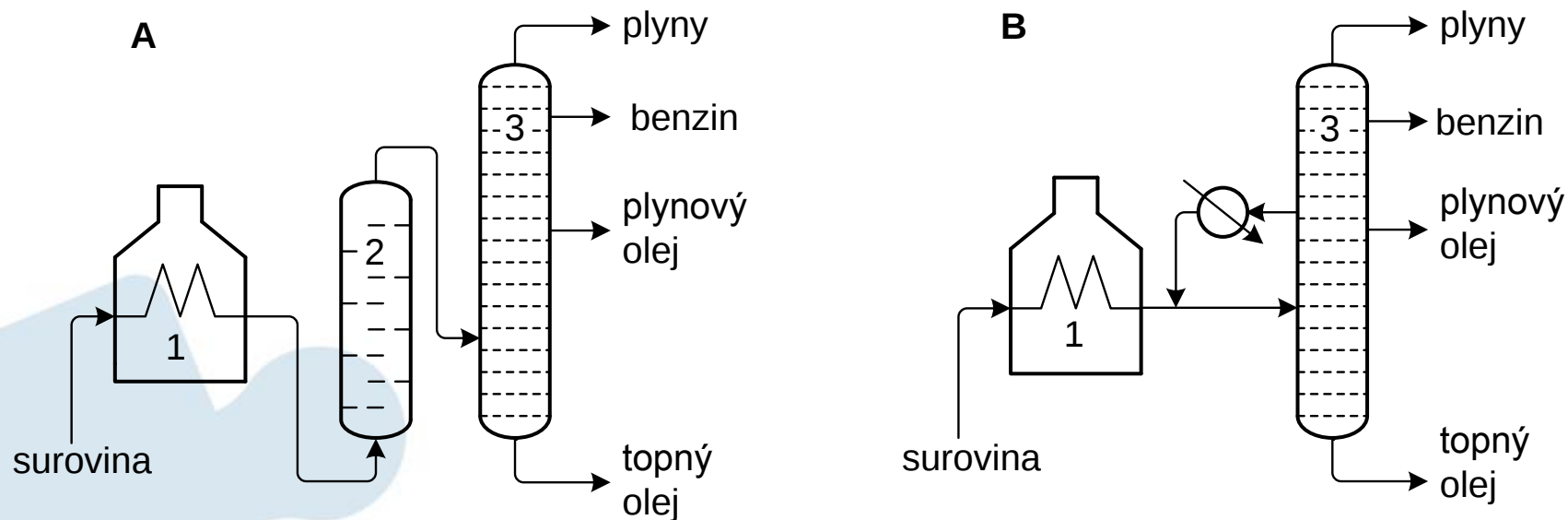


Schéma visbreakingu s reaktorem (A) a bez reaktoru (B)

(1 - pec, 2 - reaktor, 3 - frakční kolona)

Parametr	S reaktorem	Bez reaktoru
Teplota na výstupu z pece (°C)	430 - 460	470 - 500
Reakční doba (min.)	10 - 40	1 - 3

Někdy se získává i vakuový destilát, který se pak štěpí např. na jednotce fluidního katalytického krakování nebo hydrokrakování.

Zbytek z vakuové kolony je ale příliš viskózní, takže se nedá prodat jako topný olej, ale musí se zpracovat přímo v rafinérii, např. se z něj parciální oxidací vyrábí vodík.

Konverze je při visbreakingu omezena stabilitou produkovaného topného oleje, který nesmí obsahovat velké množství nerozpustných látek (prekurzory koksu), které by mohly ucpávat hořáky sloužící k jeho spalování (max. cca 1 % hm.).

Obvyklé reakční podmínky a výtěžky produktů (% hm.) visbreakingu vakuového zbytku (rafinérie Litvínov)

Technologické podmínky		Produkt	Mírný režim	Ostrý režim
Teplota na vstupu do pece (°C)	267	Plyny	2,4	3,2
Teplota na výstupu z pece (°C)	430	Benzin	5,9	7,6
Tlak na vstupu do pece (MPa)	1,9 - 2,5	Plynový olej	13,3	16,3
Tlak na výstupu z pece (MPa)	1,0	Vakuový destilát	14,6	14,7
Teplota na vstupu do soakeru (°C)	428	Vakuový zbytek	61,9	56,6

Atmosférické destiláty se ve směsi s odpovídajícími frakcemi z destilace ropy zpracovávají na pohonné hmoty.

Vakuový destilát je veden na jednotku hydrokrakování. Vakuový zbytek se zplynuje parciální oxidací (výroba vodíku).

KOKSOVÁNÍ

- Nemusí vyrábět těžký topný olej, proto je možno použít ostřejší reakční podmínky.
- Poskytuje větší výtěžky světlých frakcí, jako vedlejší produkt vzniká koks.
- Koksování se provádí většinou jako **pozdržené** nebo **fluidní**.

Pozdržené koksování

- Teplota na výstupu z pece 480 - 510 °C, tlak v koksové komoře cca 0,2 MPa.
- Štěpné produkty se z koksové komory se rychle odtahují do frakční kolony, kapalina se v koksové komoře zdržuje a postupně koksuje.

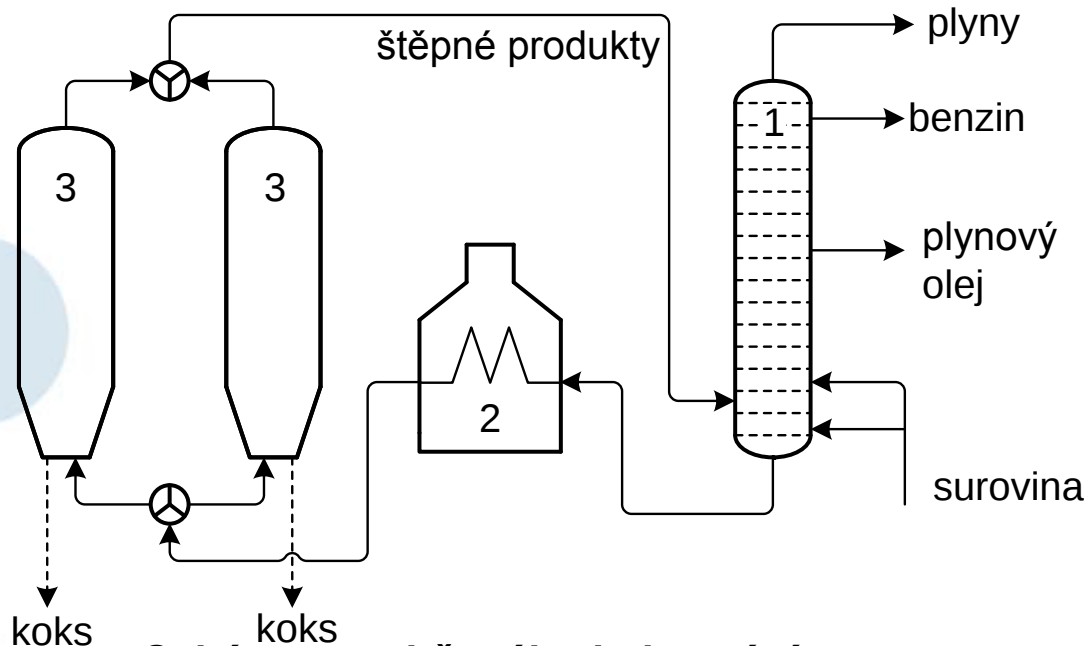


Schéma pozdrženého koksování

(1 - frakční kolona, 2 - pec, 3 - koksová komora)

Typický cyklus koksové komory (celkem 48 hodin)

Operace	Doba (hod)	Operace	Doba (hod)
Koksování	24	Odstranění koksu	5
Odplynění	3	Uzavření komory a tlaková zkouška	2
Chlazení vodou	3	Vyhřátí komory	7
Odvodnění	2	Rezervní čas	2

- Naakumulovaný koks se z komory odstraňuje většinou vyřezáním proudem vody.
- Koks ze sirných sloučenin se většinou spaluje.
- Pokud koks neobsahuje příliš velké množství heteroatomů, lze ho použít i v metalurgickém průmyslu, a jako speciální palivo při výrobě cementu.

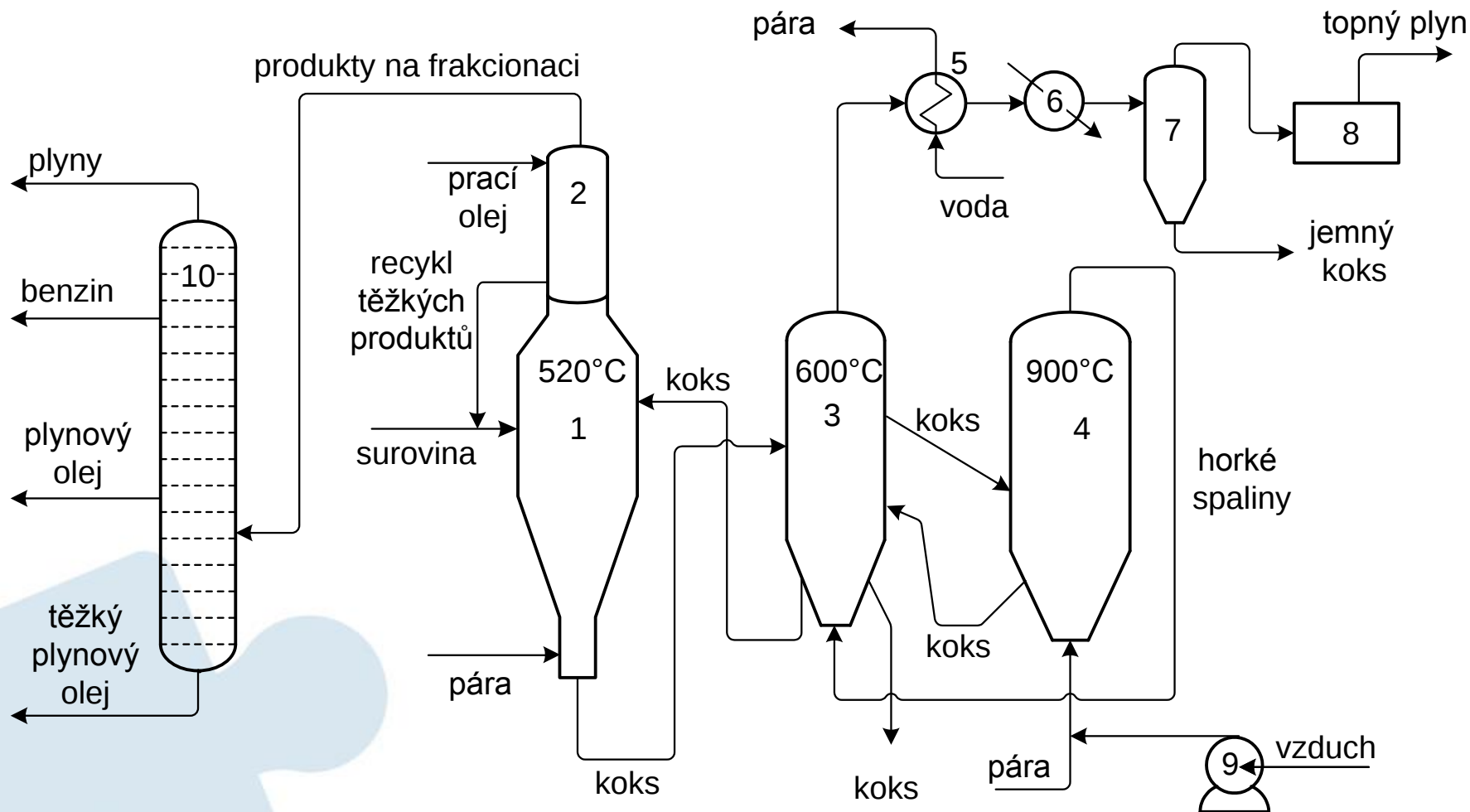
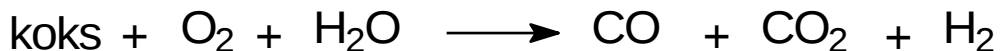


Schéma fluidního koksování

(1 - fluidní reaktor, 2 - pračka, 3 - fluidní ohříváč, 4 - fluidní zplynovač, 5 - kotel na výrobu páry, 6 - chladič, 7 - cyklon, 8 - odsiřovací zařízení, 9 - kompresor, 10 - frakční kolona)

Teplota předeheřaté suroviny 320 - 370 °C, teplota v reaktoru 510 - 540 °C, tlak 0,2 MPa.

Část koksu se z ohřívачe odvádí do fluidního zplynovače, kde reaguje se vzduchem a vodní parou. Uvolněným teplem se koks zahřívá na 800 - 1 000 °C.



Plyn se po odsíření používá jako palivo v pecích.

Některé procesy fluidního krakování zplynují většinu produkovaného koksu, čímž se získá větší množství topného plynu a páry, které se využívají jako zdroje energie v jiných procesech v rafinérii.

Výtěžky produktů při různých verzích termického štěpení (% hm.)

Proces	Pozdržené koksování	Pozdržené koksování	Pozdržené koksování	Visbreaking	Visbreaking
Surovina	Mazut	Mazut	Vak. zbytek	Mazut	Vak. zbytek
Plyny	7	9	9	3,1	2,4
Benzin	12	18	10	7,9	6,0
Plynový olej	32	50	48	14,5	15,5
Těžký topný olej	33	0	-	74,5	76,1
Koks	16	23	34	-	-

Při koksování se ve srovnání s visbreakingem dosahuje větší konverze suroviny na produkty vroucí do 370 °C, investiční náklady na koksování jsou ale cca čtyřikrát větší.

FLUIDNÍ KATALYTICKÉ KRAKOVÁNÍ (FCC)

- Katalytické krakování je značně endotermní.
- Obvyklá reakční teplota je 500 - 550 °C, tlak 0,2 - 0,3 MPa, reakční doba 5 - 10 s.

Suroviny: - Primární vakuové destiláty (hlavní surovina).

- Atmosférické zbytky, směsi vakuových destilátů a vakuových zbytků.

Katalyzátory: krystalické hlinitokřemičitany (zeolity), nebo jejich směsi s amorfními alumosilikáty.

Alumosilikáty: $M_{2n}O \cdot Al_2O_3 \cdot x \cdot SiO_2 \cdot y \cdot H_2O$

kde M je kationt (H, Li, Na, K, Mg, atd.), n je mocenství kovu.

Typické výtěžky (% hm.) jednotlivých frakcí v různých modech FCC

Zaměření na produkci	Středních frakcí a benzinu	Benzinu	Benzinu a C ₃ a C ₄ uhlovodíků
Plyny do C ₂	6	7	8
C ₃ - C ₄ frakce	5	10	18
Benzin	27	47	42
Střední destiláty (% hm.)	47	20	14
Těžký topný olej (% hm.)	8	7	6
Koks (% hm.)	7	9	12



Teplota v regenerátoru a cyklónech 650 - 760 °C, poměr katalyzátor : nástřík cca 6 : 1

Jednotka FCC je provozována od roku 2001 v rafinérii v Kralupech nad Vlt., má kapacitu cca 1,3 Mt/rok. Surovinou je mazut, úhrnná hodnota investice byla téměř 8 miliard Kč.

Jednotka vyrábí také propylen.

KATALYTICKÉ HYDROKRAKOVÁNÍ VAKUOVÝCH DESTILÁTŮ

Reakční podmínky

- Provádí se v přítomnosti katalyzátorů a v atmosféře vodíku.
- Teplota 400 - 450 °C, tlak 5 - 20 MPa.

Suroviny

- Vakuové destiláty.
- Těžké destiláty z fluidního katalytického krakování a koksování.

Katalyzátory

- Používají se difunkční katalyzátory.
- Krakovací funkce je poskytována kyselým nosičem, používají se amorfní alumosilikáty, krystalické alumosilikáty (zeolity) a jejich směsi.
- Nositeli hydrogenační funkce jsou hlavně sulfidy molybdenu, wolframu, kobaltu a niklu.

Výhody hydrokrakování (ve srovnání s katalytickým krakováním):

- větší výtěžky žádaných štěpných produktů (benzin, plynový olej),
- získané produkty jsou rafinované (obsahují málo heteroatomů a neobsahují alkeny).

Nevýhody: - větší investiční a provozní náklady,
- je třeba mít k dispozici zdroj vodíku.

Síření katalyzátoru

1. Směsí vodíku a sulfanu obsahující 2 - 5 % mol. sulfanu při teplotách 150 - 350 °C.
2. Ropnou surovinou, sulfan potřebný pro síření katalyzátoru se uvolňuje rozkladem sirných látek přirozeně obsažených v této surovině. Síření se provádí v atmosféře vodíku při teplotě okolo 300 °C, je poměrně pomalé, protože ropná surovina obvykle obsahuje malé množství sirných látek, které se štěpí při teplotě okolo 300 °C.
3. Ropnou surovinou s přídavkem snadno se rozkládající sirné sloučeniny (nejčastěji).
K síření se používají dimetyldisulfid ($\text{CH}_3\text{--S--S--CH}_3$), dimetylsulfid ($\text{CH}_3\text{--S--CH}_3$) apod.

Reaktivace katalyzátoru

- Provádí se oxidativní regenerací, při níž se při teplotě 400 - 500 °C vede přes deaktivovaný katalyzátor vodní pára s malým obsahem kyslíku nebo vzduchu, aby se zabezpečilo kontrolované spalování uhlíkatých úsad.
- Kovové složky katalyzátoru se při tom převedou na oxidy, poté se musí šířit a redukovat, aby se převedly zpět na aktivní sulfidy.
- Pracovní cykly jsou při hydrokrakování vakuových destilátů cca 2 roky.
- Po každé regeneraci se vlastnosti katalyzátoru mírně zhorší. To je způsobeno hlavně tím, že se při regeneraci neodstraní kovy, které se uvolnily ze zpracovávané suroviny při její demetalaci (V, Ni, Fe, Na aj.), a tím, že se po regeneraci nepodaří plně obnovit původní velkou disperzi kovů na povrchu nosiče katalyzátoru.
- Celková životnost katalyzátoru je obvykle více než 5 let.

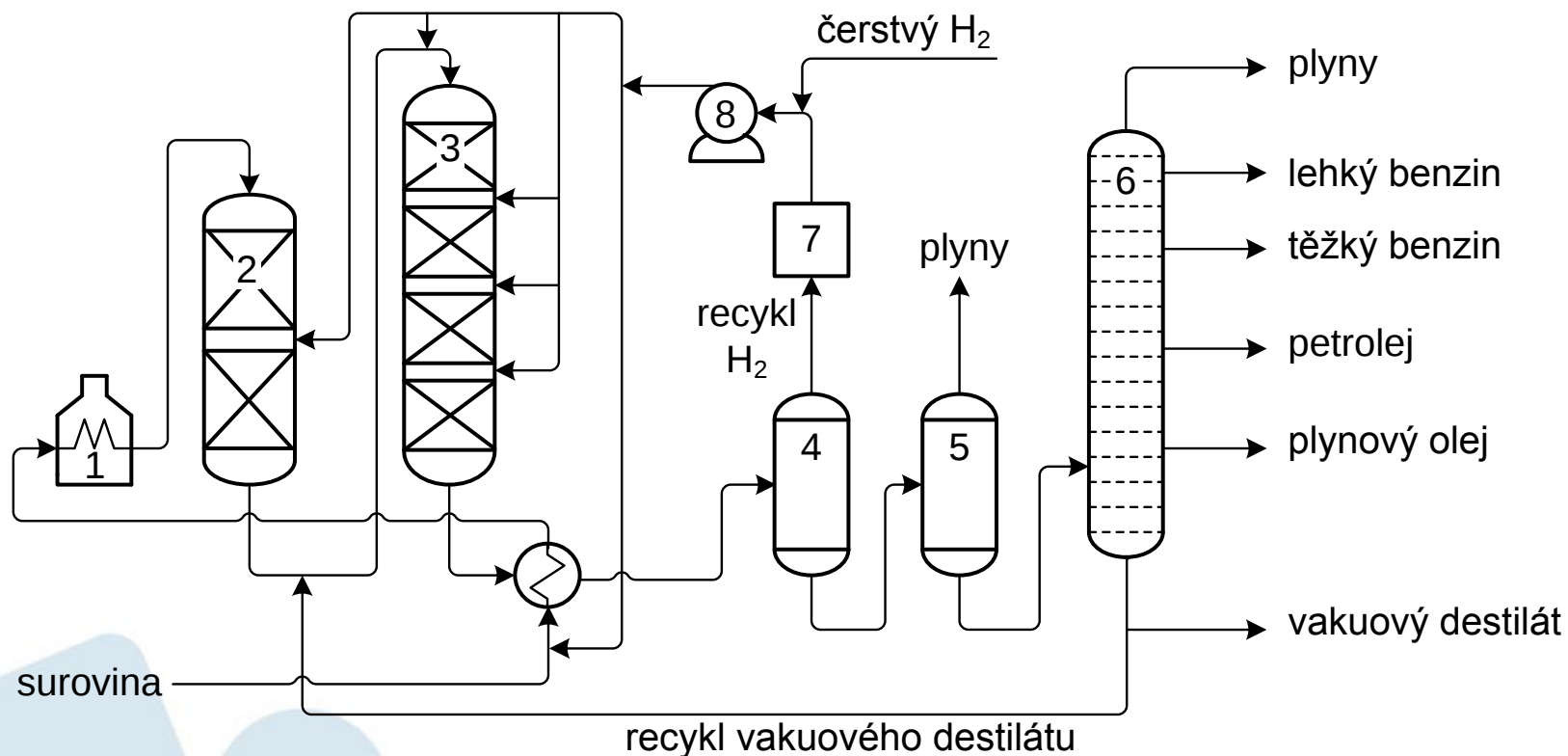


Schéma jednostupňového hydrokrakování vakuových destilátů se dvěma reaktory

(1 - pec, 2 - hydrogenační reaktor, 3 - hydrokrakovací reaktor, 4 - vysokotlaký separátor, 5 - nízkotlaký separátor, 6 - frakční kolona, 7 - vypírka kyselých plynů, 8 - vodíkový kompresor)

Při dvoustupňovém hydrokrakování se zbytek z destilace štěpí v dalším reaktoru, ve kterém se používají vysoce aktivní katalyzátory, protože surovina obsahuje jen malá množství síry a dusíku.

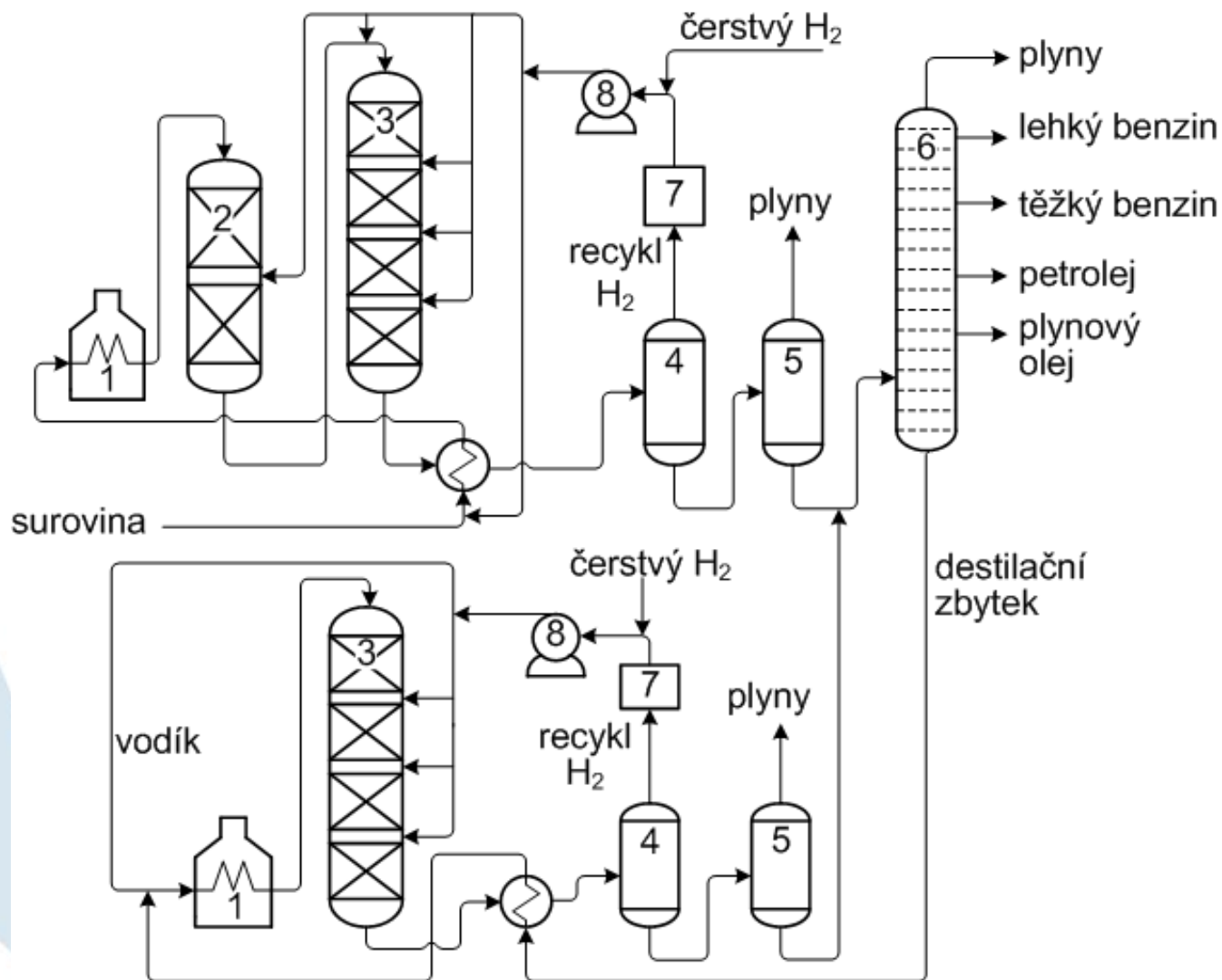


Schéma dvoustupňového hydrokrakování vakuových destilátů

(1 - pec, 2 - hydrogenační reaktor, 3 - hydrokrakovací reaktor, 4 - vysokotlaký separátor, 5 - nízkotlaký separátor, 6 - frakční kolona, 7 - vypírka kyselých plynů, 8 - vodíkový kompresor)

Volbou teploty, katalyzátoru a recyklace je možné hydrokrakování zaměřit na maximální tvorbu benzinu, leteckého petroleje, motorové nafty, nebo rafinovaného vakuového destilátu, který se používá jako surovina na výrobu etylenu a propylenu pyrolýzou.

Složení produktů hydrokrakování vakuového destilátu podle zaměření výroby

Zaměření na výrobu	Benzinu	Motorové nafty	Nástřiku pro pyrolýzu
C ₃ a C ₄ uhlovodíky (% hm.)	12,5	3,7	1,6
Lehký benzin (% hm.)	22,0	7,3	3,2
Těžký benzin (% hm.)	65,4	24,6	8,6
Motorová nafta (% hm.)	0	63,7	25,4
Vakuový destilát (% hm.)	0	0	60,0
Spotřeba vodíku (% hm.)	3,1	2,2	1,8

V rafinérii Litvínov jsou tři jednostupňové hydrokraky.

Dvě malé jednotky s celkovou kapacitou cca 20 t/h (0,18 Mt/rok),

Třetí jednotka (UNOCAL) má kapacita 160 t/h (1,4 Mt/rok), konverze na 70 %, hlavním produktem je petrolej a plynový olej pro výrobu motorové nafty.

Zbytek z atmosférické destilace se používá jako surovina na výrobu alkenů pyrolýzou.

KATALYTICKÉ HYDROKRAKOVÁNÍ VAKUOVÝCH ZBYTKŮ

Zbytky z atmosférické i vakuové destilace ropy obsahují velké množství heteroatomů (síra, dusík, kyslík) a kovů (zejména vanadu, niklu a železa).

Při klasických procesech katalytického hydrokrakování by tyto ropné zbytky rychle deaktivovaly katalyzátory v důsledku intenzivního koksování a usazování kovů na katalyzátorech.

Katalytické hydrokrakování ropných zbytků se proto obvykle provádí v reaktorech:

- S pevným ložem, ale před hlavními hydrokrakovacími reaktory jsou předřazeny „**ochranné**“ **reaktory**, které slouží k zachycení látek s největší tendencí ke koksování a k částečné demetalaci suroviny.
- S vroucím nebo pohyblivým ložem, z reaktoru se kontinuálně nebo periodicky odebírá deaktivovaný katalyzátor, který je nahrazován regenerovaným katalyzátorem.

Reakční podmínky:

- Podobné jako při hydrokrakování vakuových destilátů, tlak (10 - 20 MPa), přebytek vodíku, teplota 380 - 450 °C.
- Objemová rychlost nástřiku suroviny je ale nižší (0,2 - 0,5 h⁻¹) a obvykle se dosahuje 25 - 60 % konverze na štěpné produkty vroucí do 370 °C na jeden průchod.
- Produkty vroucí nad 370 °C jsou z velké části odsířené, lze je použít jako nízkosírné topné oleje, štěpit na FCC, klasickém hydrokraku, nebo recyklovat.

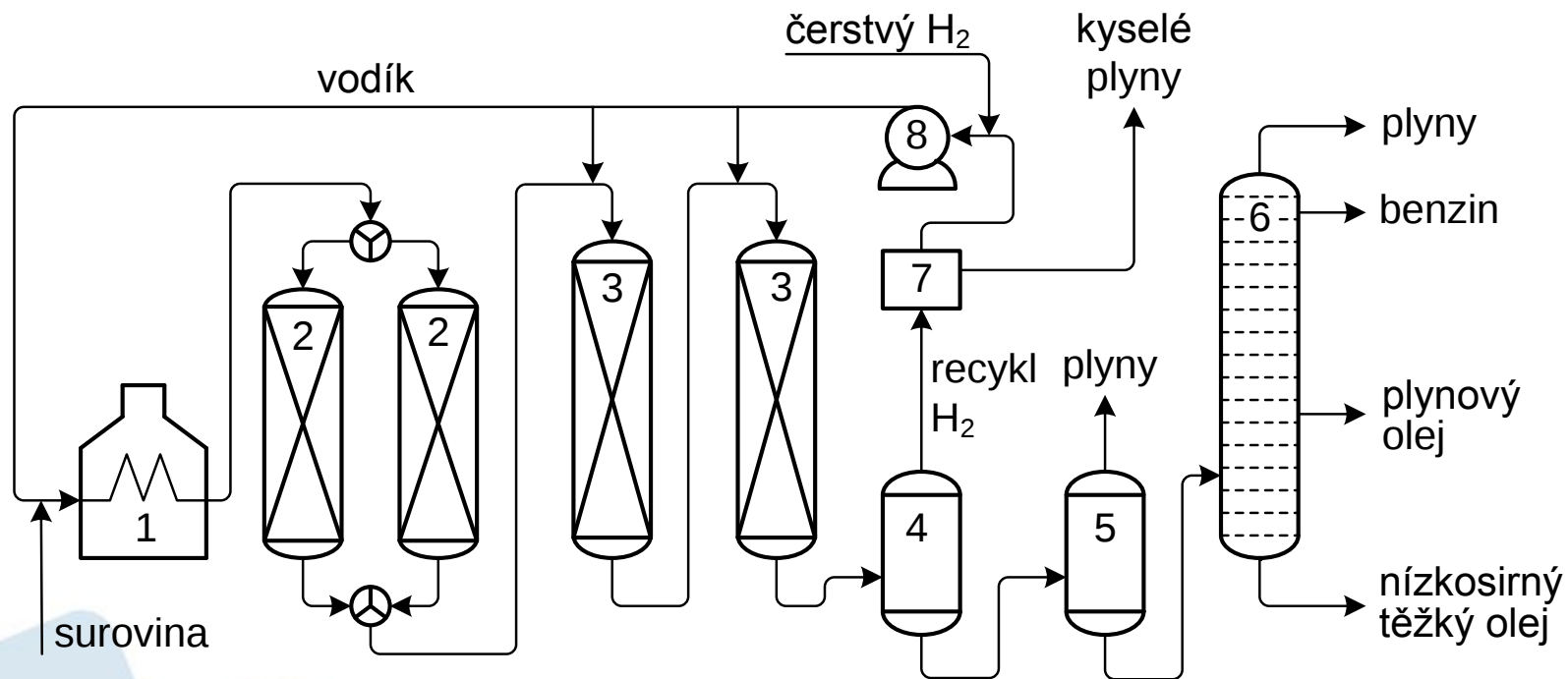


Schéma hydrokrakování ropných zbytků v reaktorech s pevným ložem

(1 - pec, 2 - ochranný reaktor, 3 - hydrokrakovací reaktory, 4 - vysokotlaký separátor, 5 - nízkotlaký separátor, 6 - frakční kolona, 7 - vypírka kyselých plynů, 8 - vodíkový kompresor)

Někdy se vakuovou destilací získává široký vakuový destilát.

Nevýhodou procesů s pevným ložem je to, že se po deaktivaci katalyzátorů pod únosnou mez musí celá jednotka odstavit a v reaktorech se musí regenerovat nebo vyměnit katalyzátor.

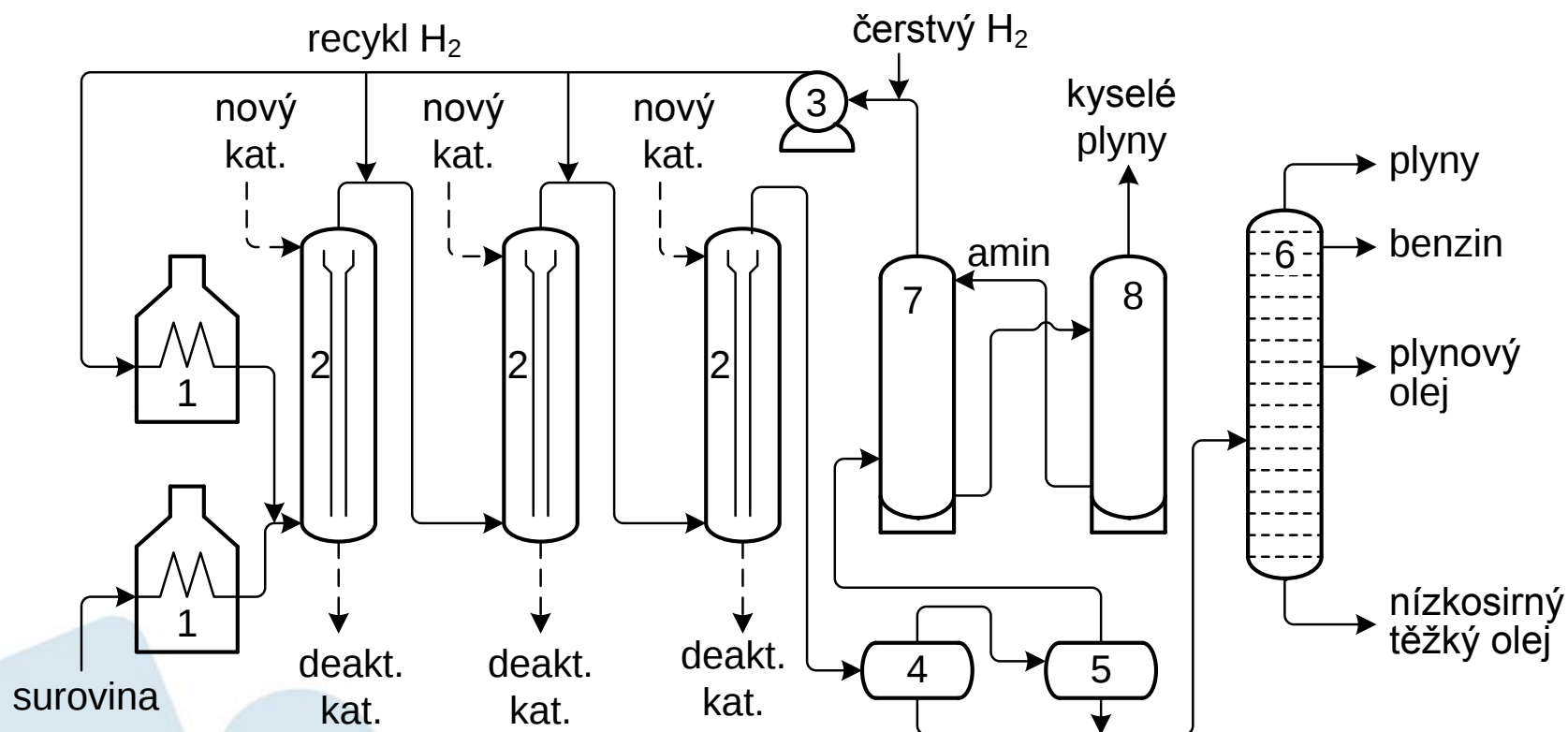


Schéma hydrokrakování ropných zbytků v reaktorech s vroucím ložem

(1 - pec, 2 - hydrokrakovací reaktor, 3 - vodíkový kompresor, 4 - vysokotlaký separátor, 5 - nízkotlaký separátor, 6 - frakční kolona, 7 - absorbér vypírky kyselých plynů, 8 - desorbér)

Odebíraný katalyzátor se nahrazuje novým nebo regenerovaným katalyzátorem.

Jednotku není třeba odstavovat kvůli regeneraci nebo výměně katalyzátoru.

Jednotka pracuje po celou dobu provozu s katalyzátorem o stejné aktivitě, získané produkty mají stejnou kvalitu.