

ODBORNÉ VZDĚLÁVÁNÍ ÚŘEDNÍKŮ
PRO VÝKON STÁTNÍ SPRÁVY
OCHRANY OVZDUŠÍ V ČESKÉ REPUBLICE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

Zpracování ropy

doc. Ing. Josef Blažek, CSc.

4. přednáška

Rafinace pohonných hmot,
zpracování sulfanu, výroba
vodíku



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

RAFINACE POHONNÝCH HMOT

Rafinace pohonných hmot (benzinů, petrolejů a motorových naft) zahrnuje obvykle:

- odsíření,
- v některých případech u petrolejů a motorových naft i snížení obsahu aromatů.

Sírné sloučeniny jsou v palivech nežádoucí složkou, protože:

- Jejich spalováním vzniká oxid siřičitý, který poškozují životní prostředí.
- Sírné sloučeniny jsou katalytickým jedem pro katalyzátory používané při zpracování pohonných hmot (např. reformování, izomerace) a pro katalyzátory výfukových plynů.
- Některé sírné sloučeniny (merkaptany) mají nepříjemný zápach, a tím znepříjemňují manipulaci s pohonnými hmotami.

Sírné sloučeniny se odstraňují:

- Hydrogenační rafinací (převažující způsob).
- Extrakcí merkaptanů do alkalických roztoků (pouze pro odstranění malých množství merkaptanů tam, kde by zavedení hydrogenační rafinace bylo neekonomické, nebo pro odstranění merkaptanů z lehkých krakových benzinů (FCC) obsahujících olefiny.
- Merkaptany se někdy oxidací přeměňují na disulfidy (slazení).

Obsah síry ve frakcích některých rop a z visbreakingu vakuového zbytku ropy REB

Druh ropy	Obsah síry (% hm.)				
	Surovina	Lehký benzin	Těžký benzin	Petrolej	Plynový olej
Syrian Light	0,75	0,0001	0,0094	0,080	0,46
REB (Rusko)	1,42	0,0004	0,063	0,25	0,87
MAYA (Mexiko)	3,45	0,016	0,31	0,84	2,04
Visbreaking VZ REB	2,8	1,2		2,0	

Pokud se frakce z destilace ropy nebo štěpných procesů použijí jako složky pohonných hmot (benzin, motorová nafta, LPG) bez úpravy dalším katalytickým procesem odsiřují se pod 10 mg/kg (ppm) síry.

Letecké petroleje – max. 0,3 % hm. síry (většinou ale pod 10 mg/kg síry).

Pokud se vlastnosti frakcí upravují dalším katalytickým procesem, odsiřují se obvykle pod 1 mg/kg, protože sirné sloučeniny působí jako jed na katalyzátor (platinové kovy).

- Primární lehké benziny před izomerací.
- Těžké benziny z destilace ropy a z termického krakování před reformováním.

HYDROGENAČNÍ RAFINACE

Provádí se při teplotě 260 - 400 °C, tlaku 3 - 6 MPa, v přebytku vodíku.

Hlavní reakce

Odštěpování heteroatomů ze sloučenin obsahujících kyslík, síru a dusík (tvorba H_2O , H_2S , NH_3).

Katalyzátory

Používají se difunkční katalyzátory.

Kombinace sulfidů kobaltu, molybdenu, wolframu a niklu poskytuje hydrogenační aktivitu katalyzátoru.

Štěpení probíhá na nosiči, používá hlavně alumina (má relativně malou krakovací aktivitu).

Výtěžek rafinovaného produktu je 94 - 99 % hm., zbytek jsou plynné C_1 - C_4 uhlovodíky, sulfan, amoniak a voda.

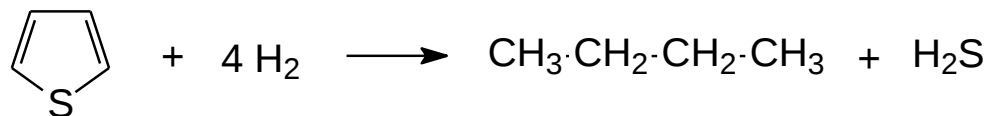
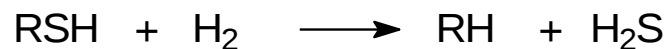
Typické podmínky hydrogenační rafinace

Surovina	Primární benzin	Primární petrolej	Primární plyn olej
Reakční teplota na počátku procesu (°C)	260	270	340
Reakční teplota na konci procesu (°C)	300	310	380
Reakční tlak (MPa)	3	3	4
Množství nástřiku WHSV ^[1] (h ⁻¹)	7	4	1
Obsah vodíku v plynu (% obj.)	80 - 85	80 - 85	95
Obsah síry v surovině (mg/kg)	< 300	500 - 1000	> 1000
Obsah síry v produktu (mg/kg)	< 1	< 10	< 10

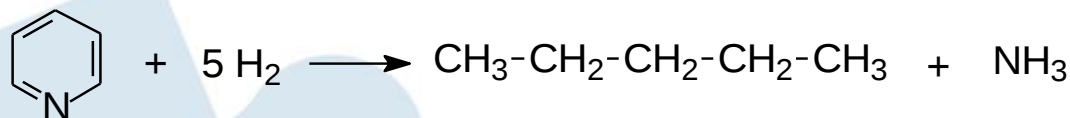
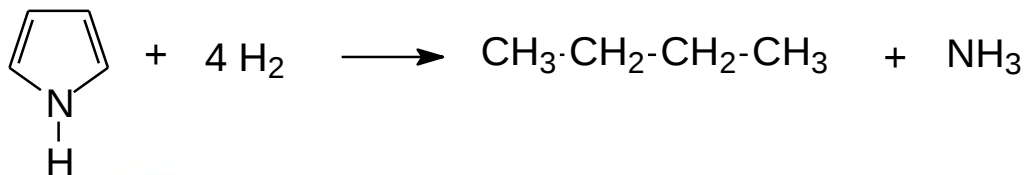
^[1] Weight hourly space velocity – hmotnost suroviny v t/h dělená hmotností katalyzátoru v reaktoru v t.

Příklady hydrorafinačních reakcí

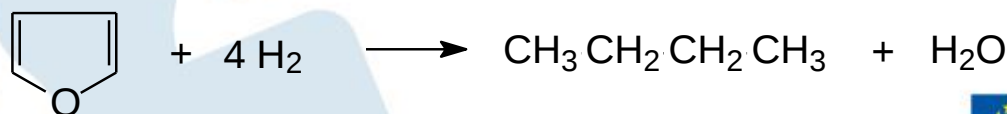
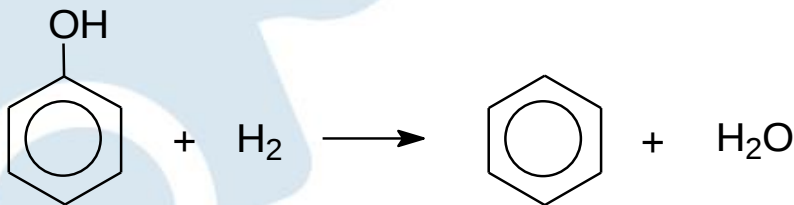
1. Desulfurace sirných sloučenin za vzniku sulfanu a příslušných uhlovodíků.



2. Denitrogenace dusíkatých sloučenin za vzniku amoniaku a uhlovodíků.



3. Deoxidace kyslíkatých sloučenin za vzniku vody a příslušných uhlovodíků.



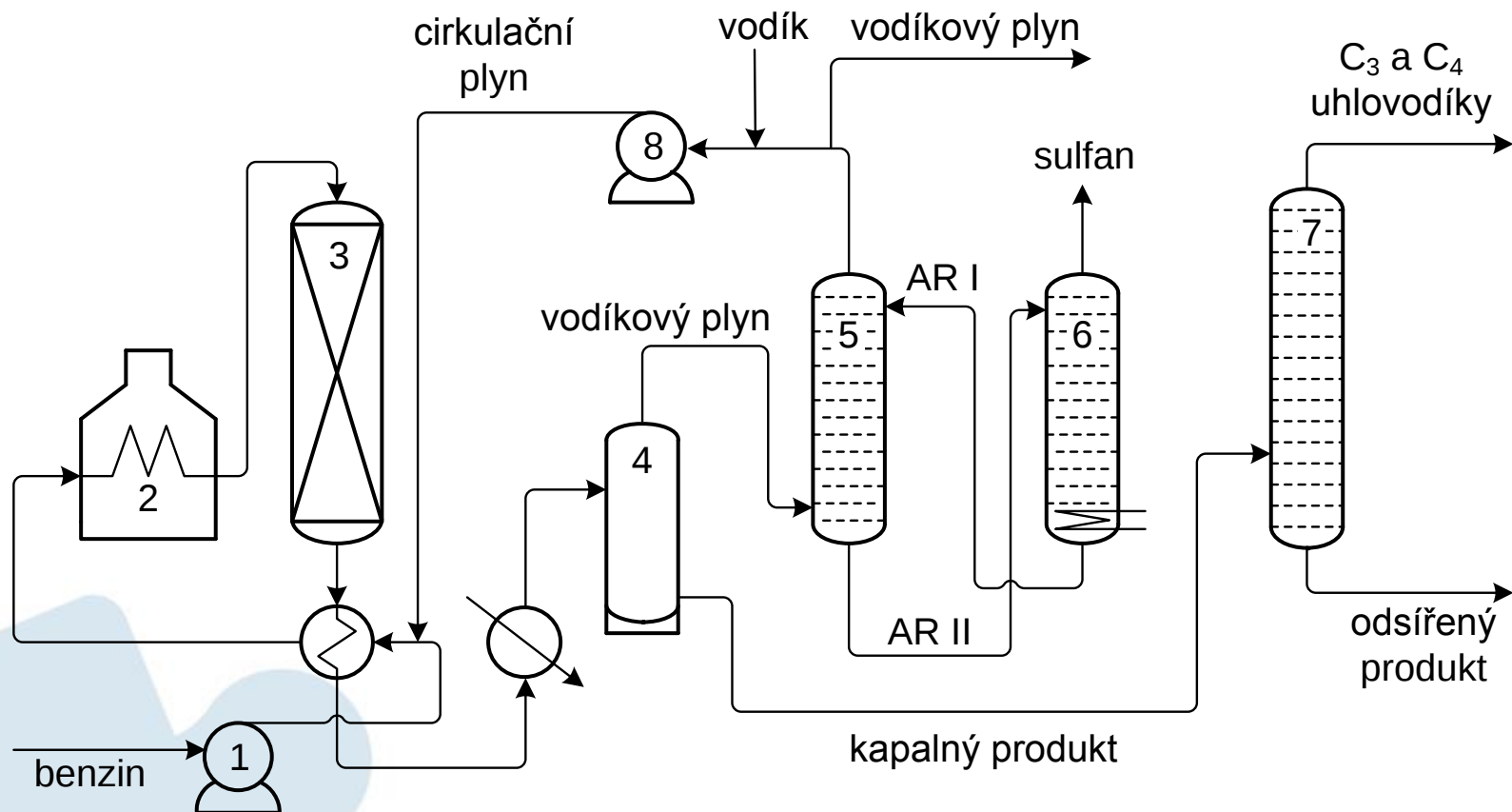


Schéma hydrogenační rafinace benzinu

(1 - nástřikové čerpadlo, 2 - trubková pec, 3 - reaktor, 4 - separátor vodíku, 5 - absorbér, 6 - regenerátor, 7 - frakční kolona, 8 - kompresor, AR I - absorpční roztok, AR II - absorpční roztok se sulfanem)

Schéma odsíření petroleje nebo plynového oleje je podobné, na frakční koloně se ale navíc jako boční proud oddestiluje malé množství benzinu.

ZPRACOVÁNÍ SULFANU

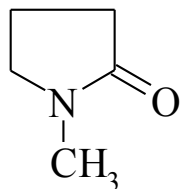
Sulfan vzniká jako výsledek konverze sirných sloučenin zejména při:

- štěpných procesech,
- hydrogenační rafinaci ropných frakcí,
- výrobě vodíku parciální oxidací ropných zbytků.

Izolace kyselých plynů

Při odstraňování sulfanu z topných a jiných rafinérských plynů se zároveň odstraňuje i oxid uhličitý a amoniak, pokud jsou v plynech přítomny. Tyto tzv. kyselé plyny se vypírají řadou procesů:

- **Procesy s chemickou vypírkou** - kyselé plyny se absorbují do slabě zásaditých kapalin, obvykle vodné roztoky monoetanolaminu ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$), dietanolaminu ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) apod.
- **Procesy s fyzikální vypírkou** - kyselé plyny se vypírají polárním rozpouštědlem, např. metanolem (CH_3OH) při teplotě 10 až 30 °C (proces Rectisol), N-metylpyrolidonem (proces Purisol) atd.



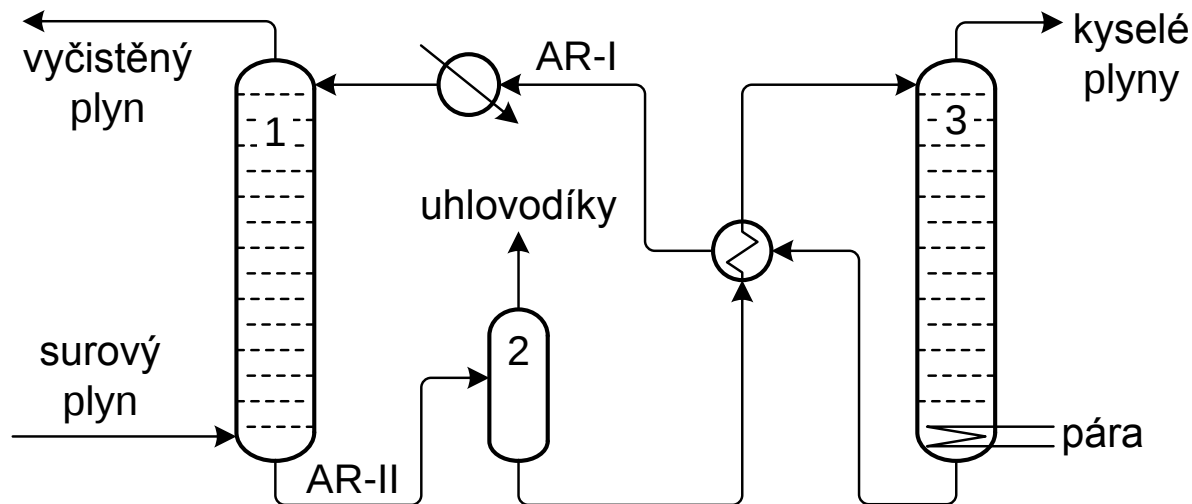


Schéma vypírky kyselých plynů dietanolaminem

(1 - absorbér, 2 - odlučovací tank, 3 - regenerátor, AR-I - regenerovaný absorpční roztok, AR-II - absorpční roztok s kyselými plyny)

Prací kapalina – např. 15 - 30 % roztok dietanolaminu ve vodě.

Vypírka – protiproudně v absorbéro (20 - 24 pater), tlak cca 3 MPa, teplota 30 - 70 °C.

Regenerace – protiproudně v regenerátoru (20 - 24 pater) vodní parou, teplota o cca 40 °C větší než v absorbéro.

VÝROBA SÍRY

Sulfan se přeměňuje dvoustupňovou parciální katalytickou oxidací na síru (Clausův proces). Reakce jsou exotermní.

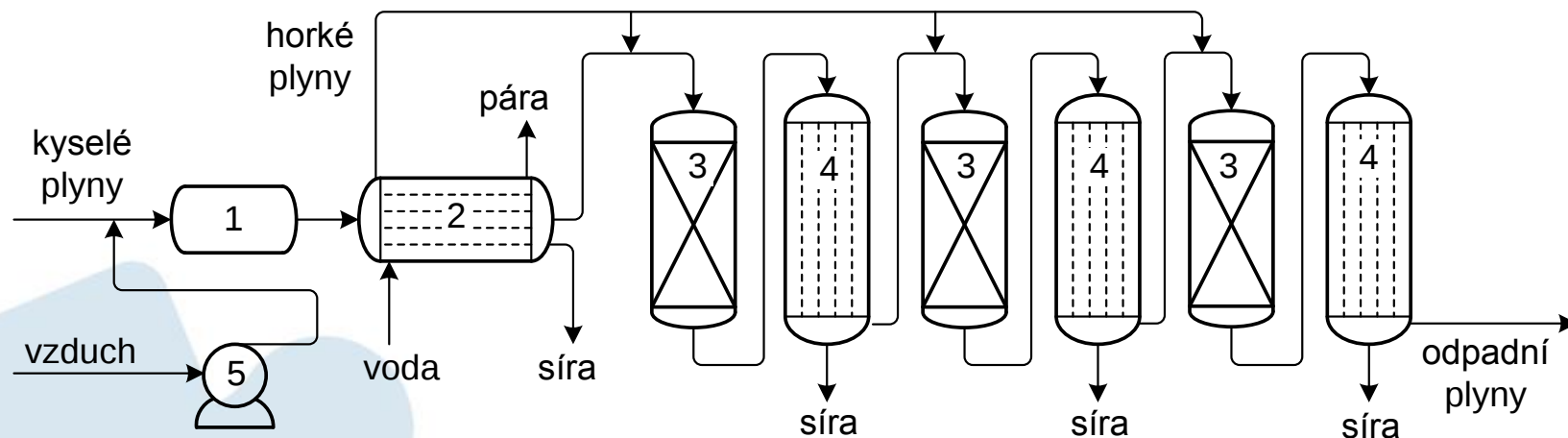
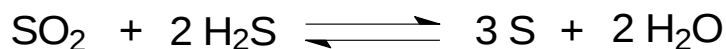
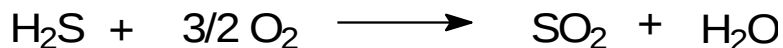


Schéma výroby síry Clausovým procesem

(1 - spalovací komora, 2 - kotel na odpadní teplo, 3 - reaktor, 4 - kondenzátor, 5 - kompresor)

Kyselý plyn obsahující sulfan, malé množství uhlovodíků, CO_2 a amoniaku je spalován jednou třetinou stechiometricky potřebného množství vzduchu při 1 000 až 1 200 °C. Je-li v plynu větší množství NH_3 , zvyšuje se teplota až na 1450 °C, aby došlo k jeho oxidaci na dusík.

Spaliny se ochladí v kotli na odpadní teplo, kde zkondenzuje velká část síry (cca 50 %).

Ochlazené reakční zplodiny se vedou do dvou, častěji tří katalytických konvertorů (katalyzátor - oxid hlinitý s chromem), kde při teplotě cca 210 - 300 °C reaguje SO₂ a H₂S na elementární síru.

V 1. stupni se dosahuje cca 85 %, ve 2. stupni až 95 % a ve 3. stupni až 98 % konverze na elementární síru.

Odpadní plyny z Clausova procesu musí splňovat emisní limity platné v daném státě. Pokud obsahují podlimitní množství sirných sloučenin, vedou se do spalovací pece, kde se všechny sirné sloučeniny spálí na SO₂, a spaliny se vypustí do ovzduší.

Pokud obsahují nadlimitní množství sirných sloučenin, musí se část těchto sloučenin zachytit. To lze provádět:

- Přeměnou sirných sloučenin (H₂S, COS, CS₂, S_x a SO₂) na H₂S, který se vypere etanolaminem, ze kterého se H₂S poté vytěsní, a jde zpět na Clausův proces.
- Katalytickým čistěním, které spočívá v přeměně H₂S a SO₂ na síru na speciálních katalyzátorech při teplotách pod rosným bodem síry.

VÝROBA VODÍKU

Zdroje vodíku

- Reformování těžkého benzinu.
- Parní reformování metanu, případně i etanu a propanu.
- Parciální oxidace těžkých ropných frakcí.
- Rafinérské plyny.

Podíl surovin a procesů na výrobě vodíku (výroba vodíku ve světě cca 50 Mt)

Surovina	Podíl na výrobě (%)
Zemní plyn (reformování)	49
Ropné frakce (reformování těžkých benzinů, pyrolýza ropných frakcí, parciální oxidace ropných zbytků atd.	29
Uhlí (zplyňování)	18
Elektrolýza vody a vedlejší produkt z dehydrogenace uhlovodíků (např. dehydrogenace etylbenzenu na styren)	4

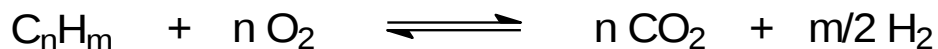
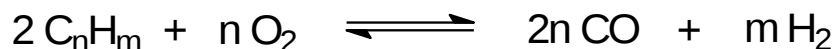
Vodík se spotřebuje na výrobu amoniaku (58 %), metanolu (10 %), v rafinériích (26 %) a jinde.

PARCIÁLNÍ OXIDACE (POX)

Suroviny - nejčastěji těžké ropné frakce (vakuové zbytky, propanové asfalty).

Surovina se zplyňuje vodní parou a kyslíkem při teplotách 1 300 - 1 430 °C. Kyslík potřebný pro parciální oxidaci se vyrábí destilací zkapalněného vzduchu.

Celý proces probíhá autotermně, teplo potřebné pro průběh endotermních reakcí (zplyňování vodní párou) se dodává exotermními, zejména oxidačními reakcemi.



Všechny výše uvedené reakce jsou vratné, bez ohledu na složení zplyňované suroviny se její parciální oxidací tvoří plynná směs obsahující CO, CO₂, H₂O, H₂ a též ze sirných sloučenin vzniklý H₂S a COS.

Jako vedlejší produkt vznikají saze, jejich množství stoupá se vzrůstající molekulovou hmotností nástřiku (při zplyňování mazutu jich vzniká cca 3 % hm.).



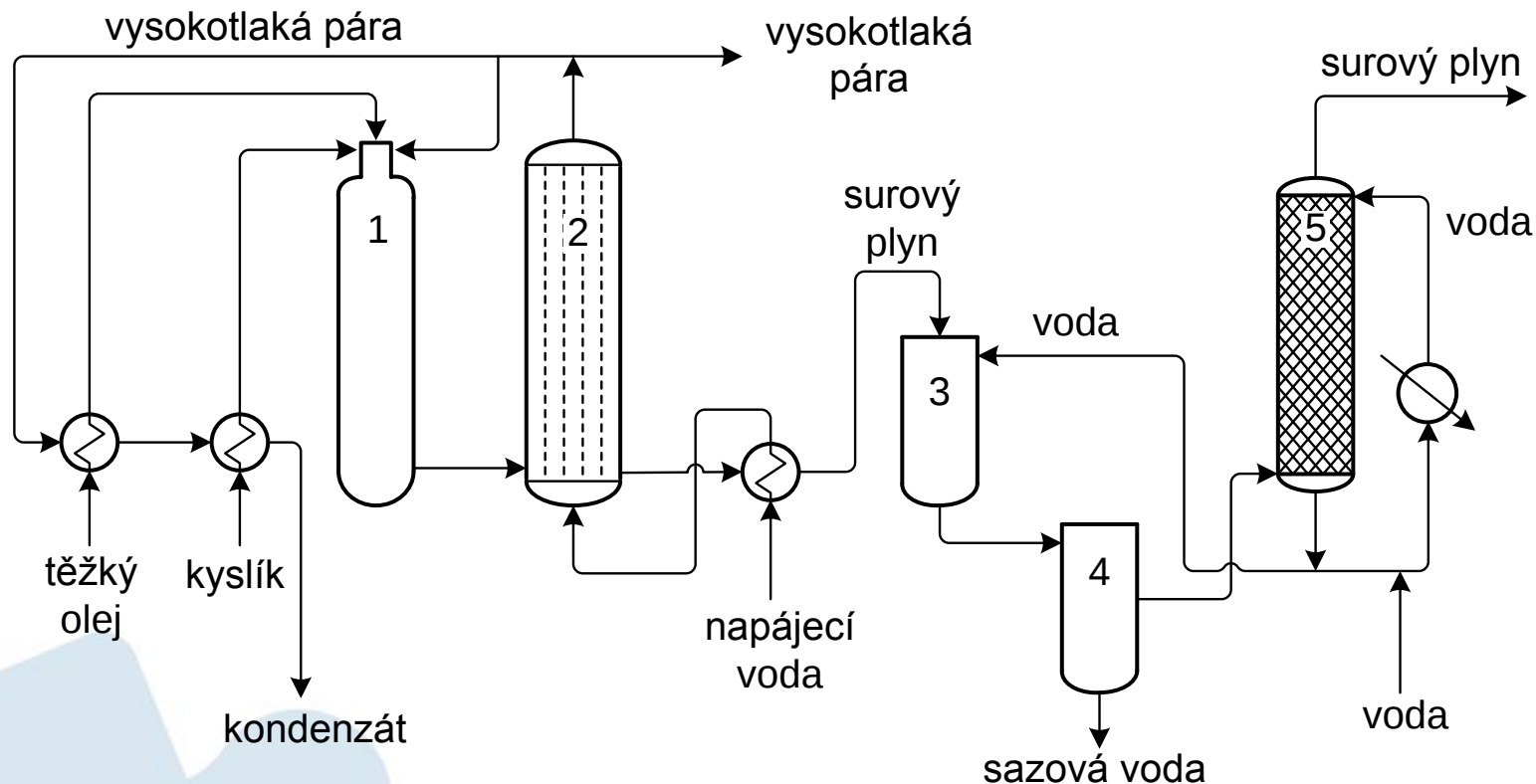


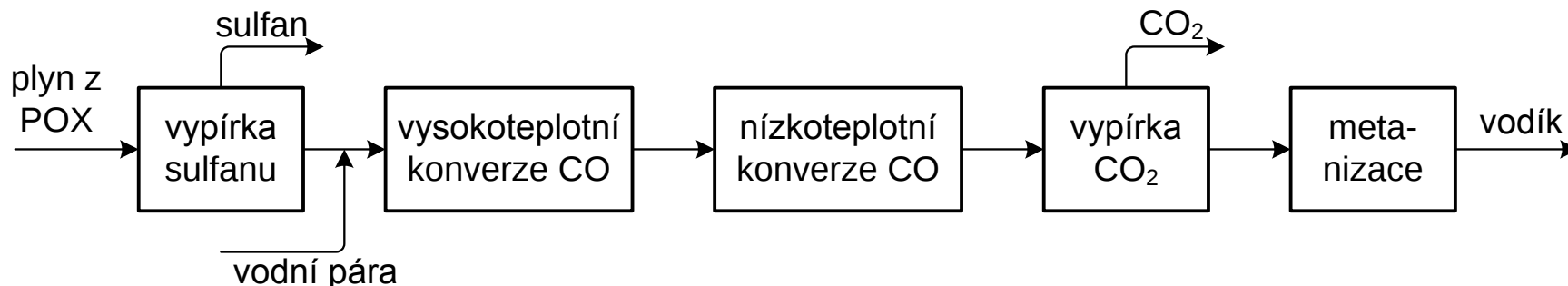
Schéma parciální oxidace těžkých ropných olejů

(1 - generátor, 2 - kotel na výrobu páry, 3 - chladič, 4 - separátor, 5 - vodní pračka)

Saze se z vody extrahují benzinem, nebo se voda obsahující saze smíchá se zplyňovanou surovinou, a vrací se na parciální oxidaci.

Saze se prodávají jako samostatný výrobek, který se používá např. jako sorbent s velkým povrchem.

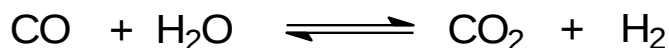
Z vody se filtrací odstraní popel.



Blokové schéma zpracování plynů z parciální oxidace těžkých ropných olejů

Ze surového plynu z POX se vypere sulfan (např. roztokem metyldietanolaminu).

V dalších reaktorech je CO reakcí s vodní párou konvertován na oxid uhličitý a vodík.



Tato reakce je exotermní, často se realizuje ve dvou stupních.

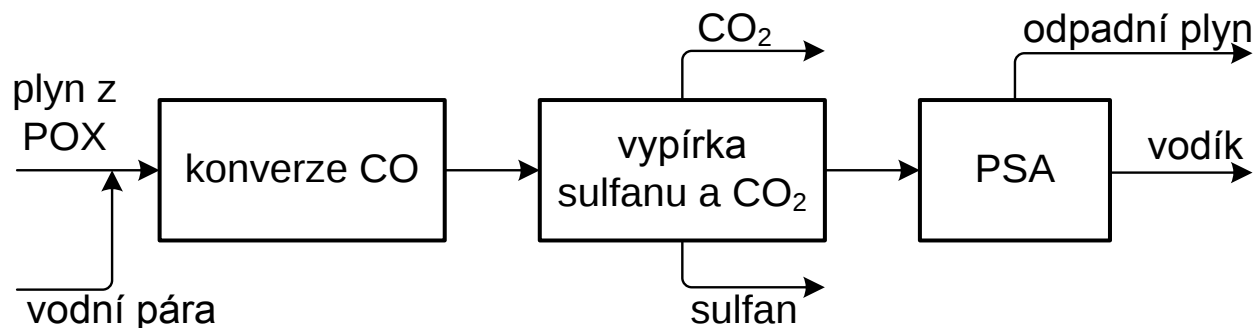
Ve vysokoteplotním stupni je užíván odolnější, ale méně aktivní katalyzátor na bázi oxidů železa a chrómu. Teplota na vstupu do reaktoru je okolo 350 °C, na výstupu cca 500 °C.

Ve nízkoteplotním stupni umožňuje vysoce aktivní měděný katalyzátor provádět konverzi při teplotě 180 - 230 °C (snížení koncentrace CO až na 0,2 - 0,3 % obj.).

Vodík nesmí obsahovat kyslíkaté sloučeniny, proto se zbytky CO a CO₂ obsažené v plynu převedou zpět na metan při teplotě okolo 300 °C na katalyzátoru obsahujícím nikl.



Místo vypírky CO_2 a metanizačního reaktoru, nebo jen místo metanizačního reaktoru lze použít jednotku PSA (adsorpce na vhodných adsorbentech).



Blokové schéma zpracování neodsířených plynů z parciální oxidace těžkých ropných olejů

Oxid uhličitý se vypouští do atmosféry, nebo se zkapalňuje, nebo se po důkladném vyčištění převádí do tuhého stavu (suchý led) a používá se ke chlazení např. v potravinářském průmyslu.