



Zpracování ropy

doc. Ing. Josef Blažek, CSc.

5. přednáška

Reformování a izomerace
benzinů, výroba benzinových
složek alkylací a polymerací,
výroba MTBE

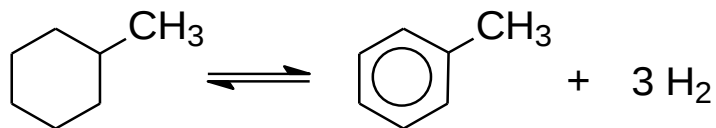


REFORMOVÁNÍ BENZINŮ

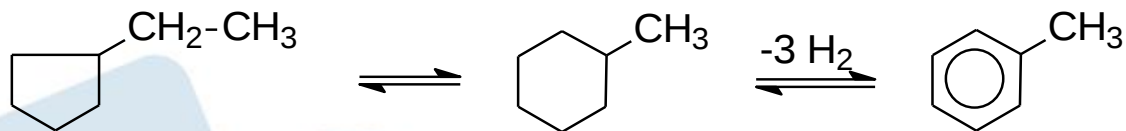
Proces na zvyšování oktanového čísla těžkých benzinů, které se používají jako složka automobilových benzinů.

Hlavní reakce:

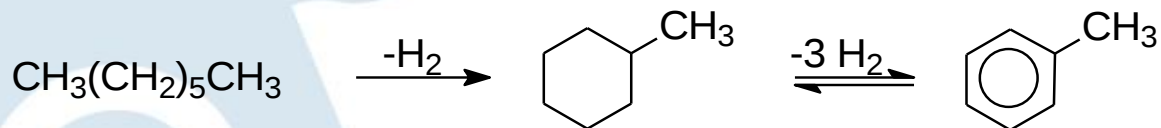
1. Dehydrogenace alkylcyklohexanů na alkylaromáty.



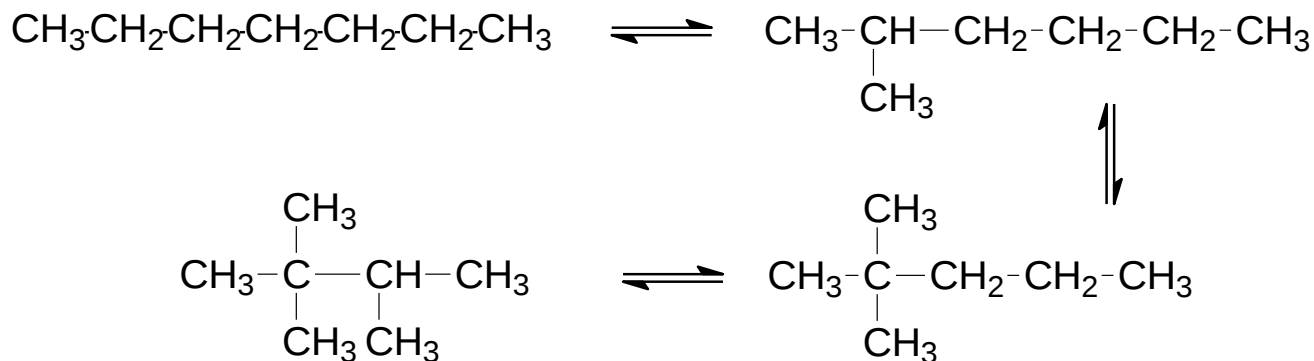
2. Izomerace alkylcyklopentanů na alkylcyklohexany, které pak přecházejí na aromáty.



3. Cyklizace C₇ a delších alkanů na alkylcyklohexany, které pak přecházejí na aromáty (dehydrocyklizace alkanů).



4. Izomerace n-alkanů na izoalkany.



Oktanová čísla stanovená výzkumnou metodou (OČVM) C₇ uhlovodíků

Uhlovodík	OČVM	Uhlovodík	OČVM
n-Heptan	0	2,4-Dimethylpentan	83
2-Methylhexan	42	2,2,3-Trimethylbutan	112
3-Methylhexan	52	Methylcyklohexan	75
2,2-Dimethylpentan	93	1,1-Dimethylcyklopentan	92
2,3-Dimethylpentan	91	Methylbenzen (toluen)	120

Reakční podmínky

Teplota 450 - 530 °C, tlak 0,4 - 2,4 MPa.

Většinou se používá přebytek vodíku (1,5 - 4 : 1 molárně), aby se prodloužila životnost katalyzátoru, a zmenšily s tím související prostoje výrobní jednotky.

Suroviny

Frakce odsířeného těžkého benzinu (obvykle frakce vroucí v rozmezí 85 - 190 °C) z destilace ropy nebo štěpných procesů.

Katalyzátory

Dehydrogenační reakce probíhají obvykle na platině, která je většinou doplněna rheniem, nebo cínem jako promotory.

Izomeraci a cyklizaci katalyzují kyselá centra nosiče (alumina nebo alumosilikáty).

Procesy

Podle způsobu regenerace katalyzátoru se reformingové jednotky rozdělují na:

- semiregenerativní (SR),
- cyklické,
- s kontinuální regenerací katalyzátoru (CCR).

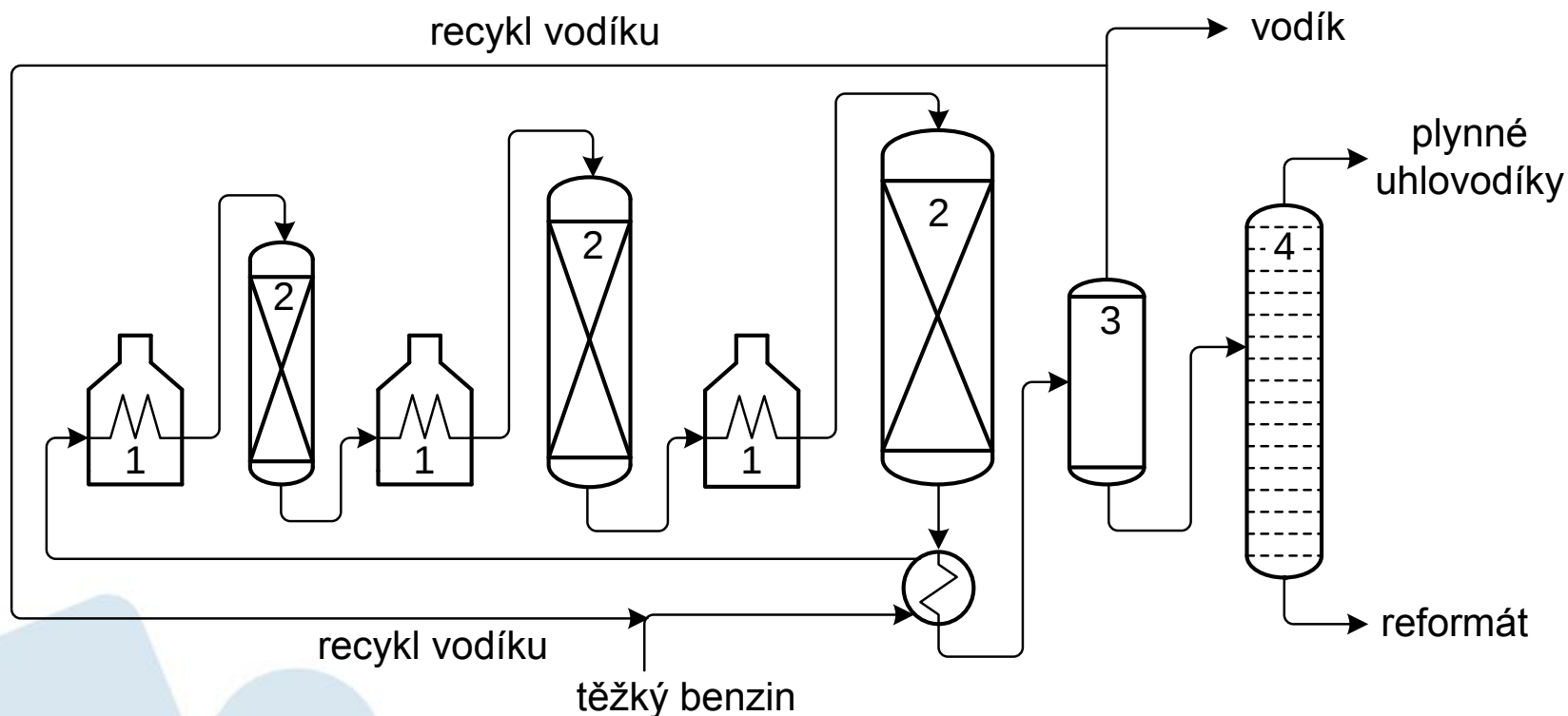
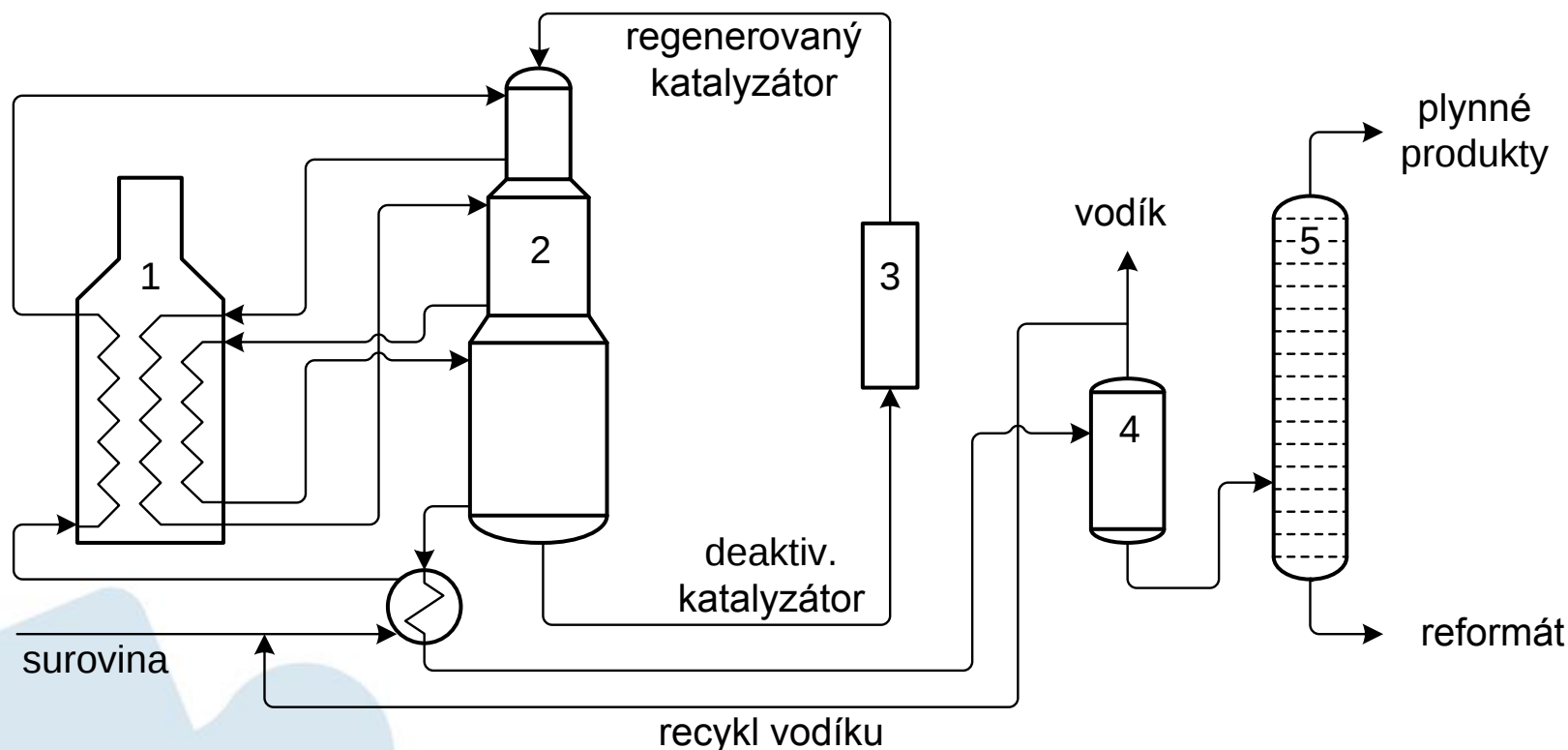


Schéma semiregenerativního katalytického reformingu (SR)

(1 - pec, 2 - reaktor, 3 - separátor vodíku, 4 - stabilizátor)

Pro ohřev suroviny před nástřikem do jednotlivých reaktorů se používá buď samostatná pec, nebo se surovina před vstupem do reaktorů ohřívá v jedné peci v separátních trubkách.

Délka pracovní periody je cca 6 měsíců, jako vedlejší produkt vzniká 7 - 23 % hm. $C_1 - C_4$ alkanů a 2 - 3 % hm. vodíku, oktanové číslo reformátu (OČVM) je 96 - 98.



Zjednodušené schéma reformingu s kontinuální regenerací katalyzátoru (CCR)

(1 - pec, 2 - reaktor, 3 - regenerace katalyzátoru, 4 - separátor vodíku, 5 - stabilizátor)

Reformát je někdy zdrojem aromátů (benzen, toluen, xyleny, etylbenzen), které se využívají v petrochemii.

Typické reakční podmínky SR a CCR reformingů

Parametr	SR	CCR
Teplota v reaktoru (°C)	490 – 525	525 – 540
Molární poměr vodíku a suroviny	4,0	1,6
Tlak v reaktoru (MPa)	2,1	0,35
Oktanové číslo produktu (OČVM)	98	104
Výtěžek vodíku (% hm.)	1,6	3,7
Čistota vodíku (% mol.)	69	90
Výtěžek reformátu (C ₅₊ , % hm.)	76	87
Obsah aromátů v reformátu (% hm.)	52	72

Typické složení suroviny a produktu CCR reformingu (% hm.)

Složka	Surovina	Reformát
n-Alkany	16,4	4,6
i-Alkany	26,4	12,0
Cykloalkany	41,1	0,9
Aromáty	16,2	81,8
Alkeny	0,0	0,7

IZOMERACE

Surovina: lehký benzin (někdy n-butan), musí být odsířena na obsah síry pod 1 mg/kg.

Katalyzátory - bifunkční , skládající se z pevného nosiče (chloridová alumina a různé zeolity), který zajišťuje izomeraci, a vzácného kovu (nejčastěji platina), který zajišťuje hydrogenaci.

- Katalyzátory na bázi chloridované aluminy pracují při teplotě 130 - 200 °C.
- Katalyzátory na bázi zeolitů pracují při teplotě 230 - 300 °C.

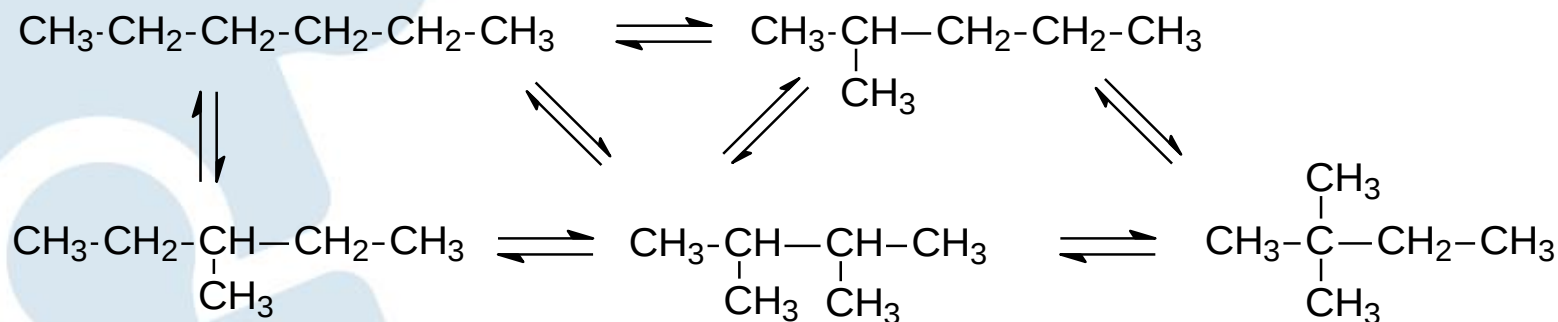
Izomerace se provádí za přítomnosti vodíku, obvyklý tlak je 1,5 - 3,2 MPa.

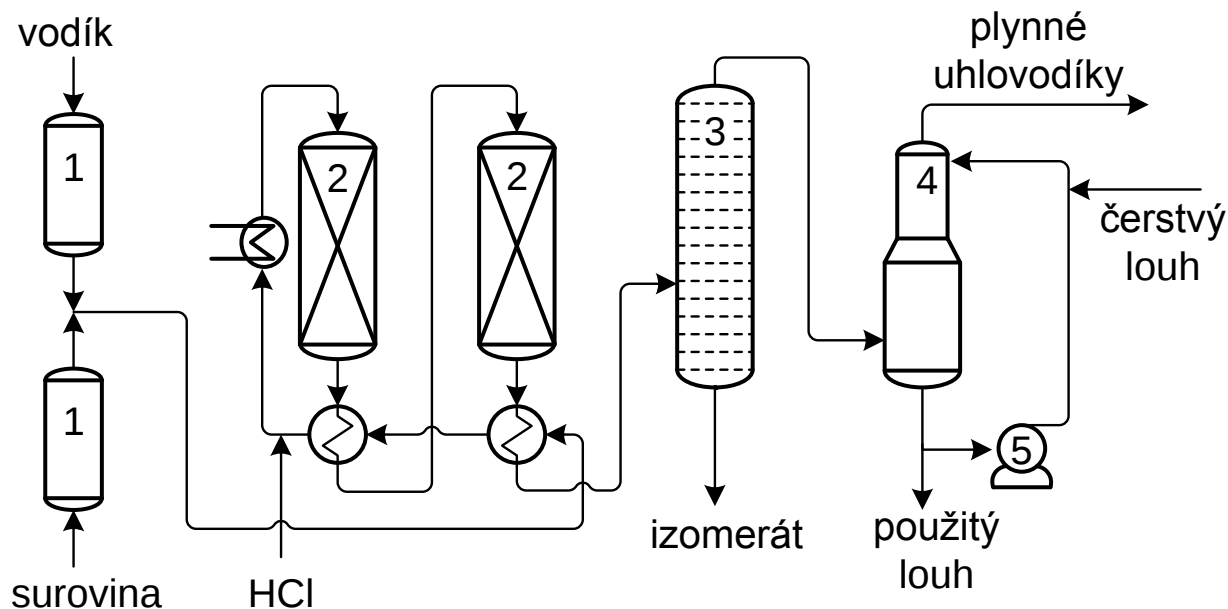
Hlavní reakce

- izomerace n-pentanu na izopentan (2-methylbutan).



- izomerace n-hexanu na směs izooktanů





Zjednodušené schéma izomerace PENEX (bez recyklu n-alkanů)

(1 - sušič, 2 - reaktor, 3 - stabilizátor, 4 - pračka, 5 - čerpadlo)

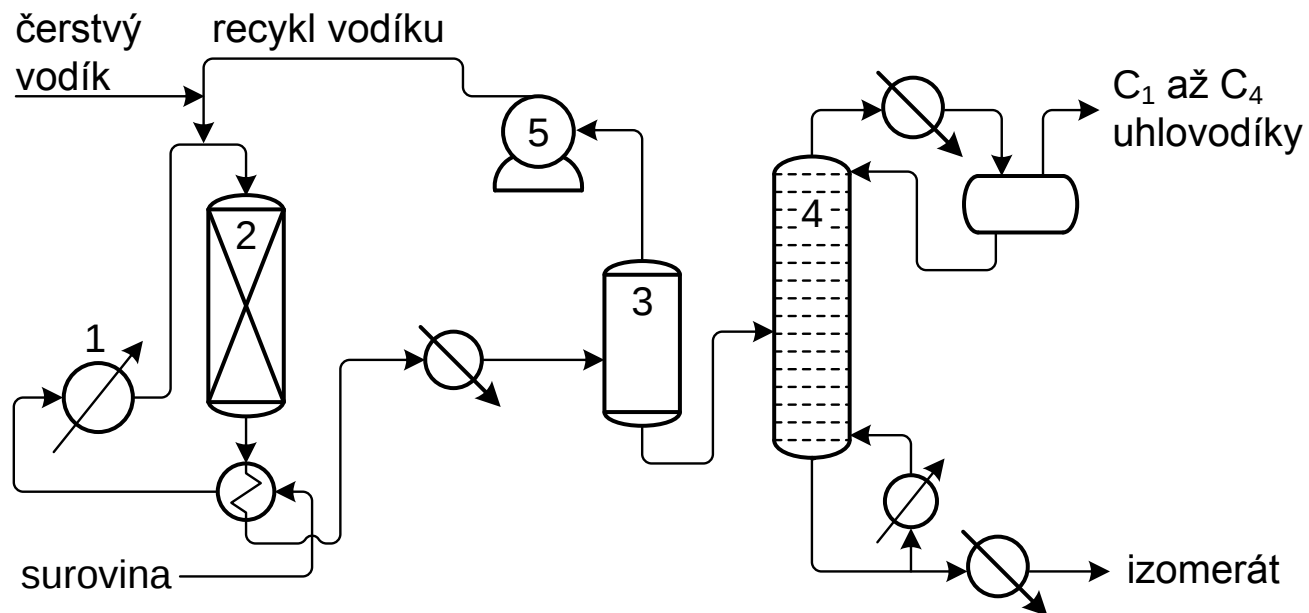
Aktivita katalyzátoru (Pt/chloridovaná alumina) se udržuje přidavkem cca 100 mg/kg chlorovodíku nebo sloučeniny, ze které chlorovodík vzniká v reaktoru (např. tetrachloretylen).

V důsledku hydrokrakování vzniká 1,0 - 4,0 % hm. C_1 - C_4 uhlovodíků.

V pračce se vypere chlorovodík.

Při izomeraci dochází k nárůstu oktanového čísla výzkumnou metodou (OČVM) z cca 70 na cca 83 jednotek.

Životnost katalyzátoru je 2 - 3 roky, pak se katalyzátor musí regenerovat, celková životnost katalyzátoru 10 - 15 let.



Zjednodušené schéma izomerace se zeolitickým katalyzátorem

(1 - pec nebo ohříváč, 2 - reaktor, 3 - separátor cirkulačního plynu, 4 - stabilizátor, 5 - kompresor)

Proces používá větší přebytek vodíku, proto je za reaktorem separátor cirkulačního plynu. Katalyzátor není potřeba aktivovat chlorovodíkem, proto nejsou C_1 - C_4 uhlovodíky vypírány louhem.

Zeolitový katalyzátor je méně aktivní, reakce se provádí při vyšší teplotě, proto se získá produkt s menším oktanovým číslem.

Typické složení (% hm.) primárního lehkého benzínu (OČVM 71) a produktu jeho izomerace (OČVM 84)

Uhlovodík	Surovina	Produkt	OČVM
i-Pentan	18,2	29,3	93
n-Pentan	26,1	12,6	62
2,2-Dimetylbutan	0,1	12,9	93
Cyklopentan	3,2	2,6	101
2,3-Dimetylbutan			104
2-Methylpentan	14,3	18,6	73
3-Methylpentan	8,7	8,7	74
n-Hexan	17,8	5,6	30
Methylcyklopentan	8,5	4,5	95
Cyklohexan	1,8	4,9	83
Benzen	1,0	0,0	> 120

Jeli recyklován n-pentan, má získávaný izomerát OČVM vyšší asi o 3 jednotky, jsou-li recyklovány n-pentan i n-hexan zvyšuje se OČVM o 7 - 5 jednotek až na 91 - 92.

Separace n-alkanů a málo rozvětvených izohexanů (methylpentanů) se provádí rektifikací, separace samotných n-alkanů adsorpcí na molekulových sítích.

ALKYLACE

Při termickém a katalytickém krakování vakuových destilátů a zbytků vzniká vedle kapalných produktů také 5 - 15 % hm. plynných nasycených a nenasycených uhlovodíků.

Katalytickou alkylací izobutanu alkeny (propen, buteny) lze tyto plynné uhlovodíky přeměnit na isoalkany s oktanovým číslem (OČVM) 93 - 96, které se přidávají do autobenzinů.

Reakční podmínky alkylace

Alkylace je exotermní reakce, jako katalyzátor používá kyselina fluorovodíková (HF) nebo kyselina sírová. Objem kyseliny je prakticky stejný jako objem reagujících surovin.

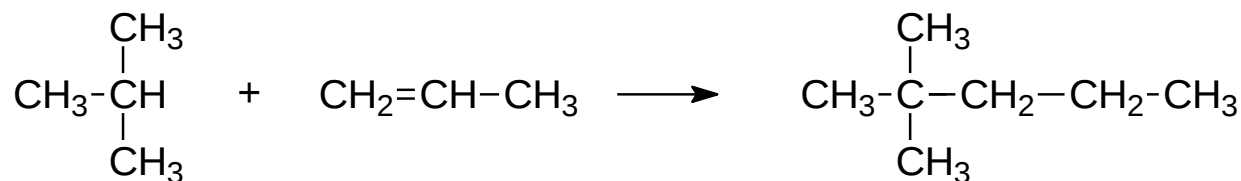
- Při katalýze kyselinou sírovou se alkylace provádí při teplotě 4 - 15 °C, aby se minimalizovaly oxidační reakce vedoucí k tvorbě dehtů a oxidu siřičitého.
- Při katalýze kyselinou fluorovodíkovou se alkylace provádí obvykle při teplotě 25 - 45 °C.

Alkylace se provádí v přebytku izobutanu od 5 : 1 do 15 : 1, aby se zmenšila možnost polymerace alkenů.

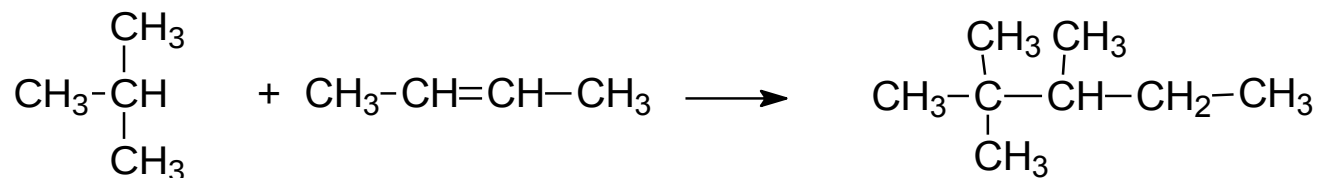
Používá se reakční tlak cca 1 MPa, aby se reagující uhlovodíky udržely v kapalném stavu.

Reakční doba je 10 - 40 minut, je nutno provádět intenzivní míchání, aby se zajistil dobrý kontakt mezi kyselinovou a uhlovodíkovou fází.

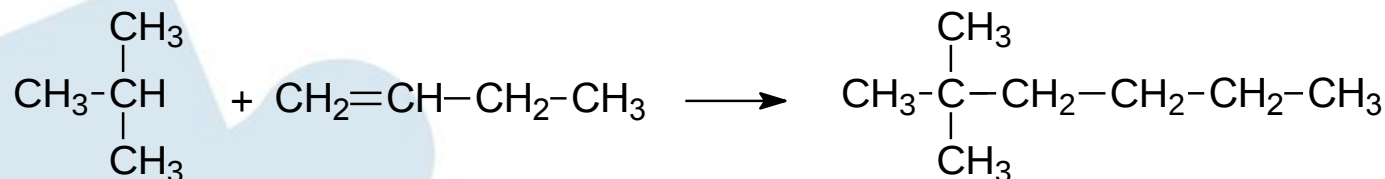
Hlavní reakce (v závislosti na složení suroviny)



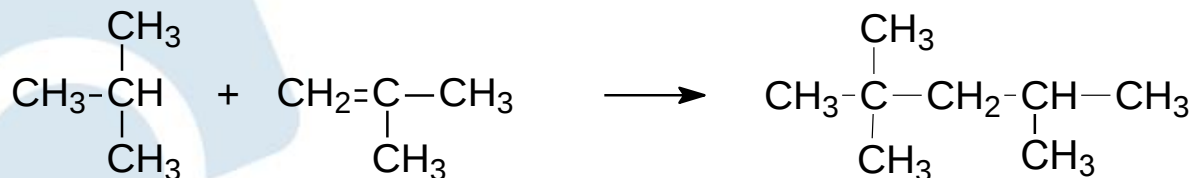
směs dimethylpentanů



směs trimethylpentanů



směs dimethylhexanů



směs trimethylpentanů



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

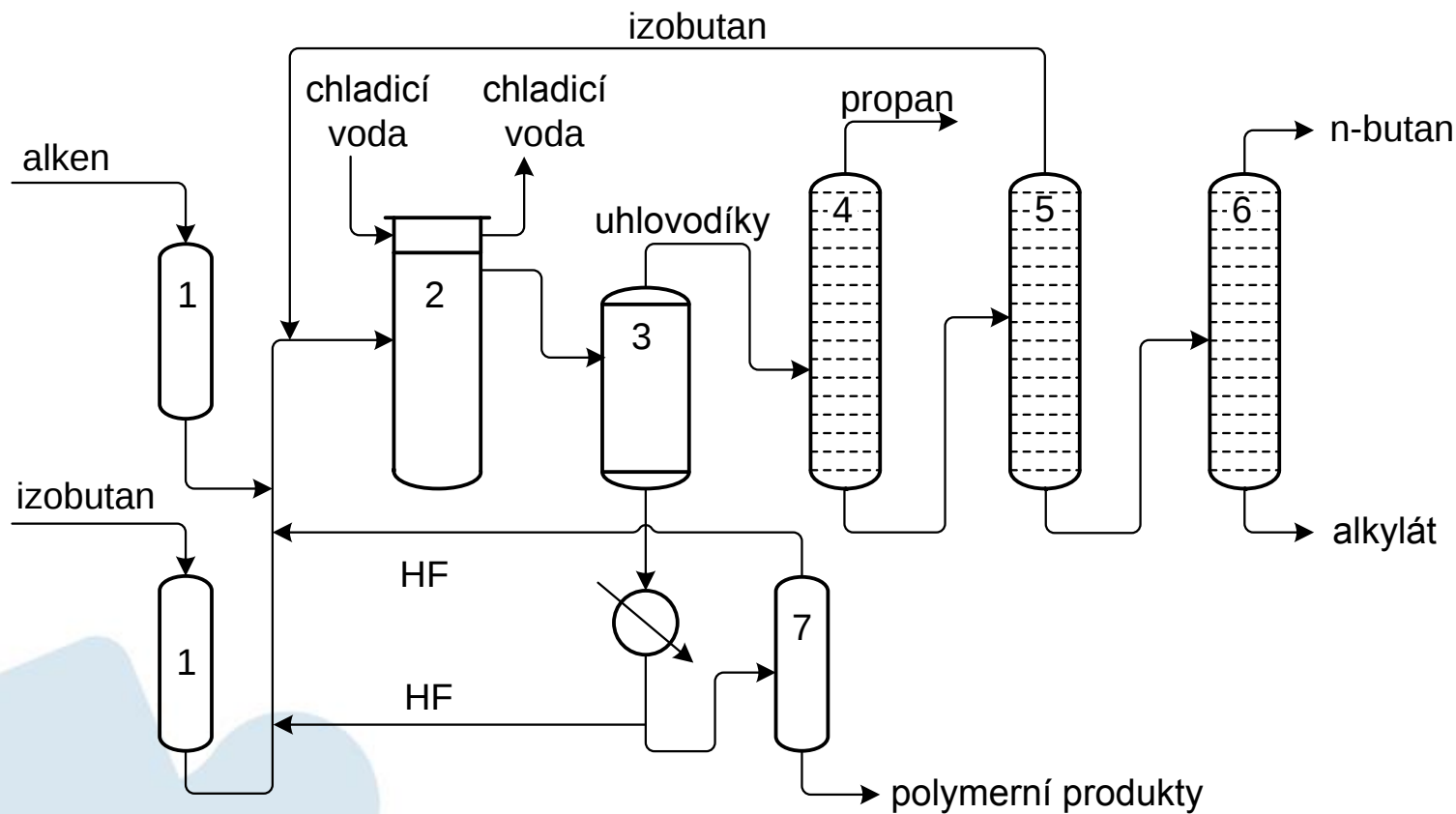


Schéma alkylace katalyzované kyselinou fluorovodíkovou

(1 - sušič, 2 - reaktor, 3 - separátor, 4, 5, 6 - destilační kolony, 7 - regenerátor HF)

Suroviny se vysuší a vedou se v kapalném stavu spolu s HF do míchaného chlazeného reaktoru (2).

V usazováku (3) se oddělí kyselina od uhlovodíků, z kterých se postupně oddestiluje propan, recykl izobutanu a n-butan.

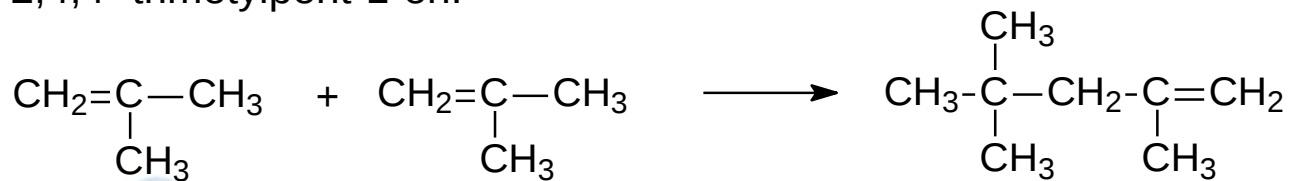
Část kyseliny se vrací po ochlazení do reaktoru, část se regeneruje.

VÝROBA BENZINOVÝCH SLOŽEK POLYMERACÍ

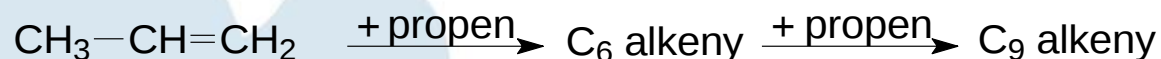
Při výrobě pohonných hmot se spojením 2 - 3 molekul plynných C_3 - C_4 alkenů (oligomerace) připravují kapalné C_6 - C_{12} izoalkeny, které mají velké oktanové číslo a používají se jako složky autobenzinů.

Hlavní reakce (v závislosti na složení suroviny)

Dimerizací butenů vzniká směs izooktenů, při dimerizaci izobutenu převažuje 2,4,4- trimetylpent-1-en.



Polymerace propenu se vede tak, aby vznikala směs dimerů a trimerů.



Surovinou pro polymeraci mohou být čisté C_3 a C_4 alkeny nebo jejich směsi s alkany. Polymerace provádí při teplotě 190 - 230 °C a tlaku 4 - 8 MPa, dosahuje se 90 - 95 % konverze na žádané produkty.

Jako katalyzátor se uplatňuje kyselina fosforečná (H_3PO_4) nanesená na pevném nosiči.

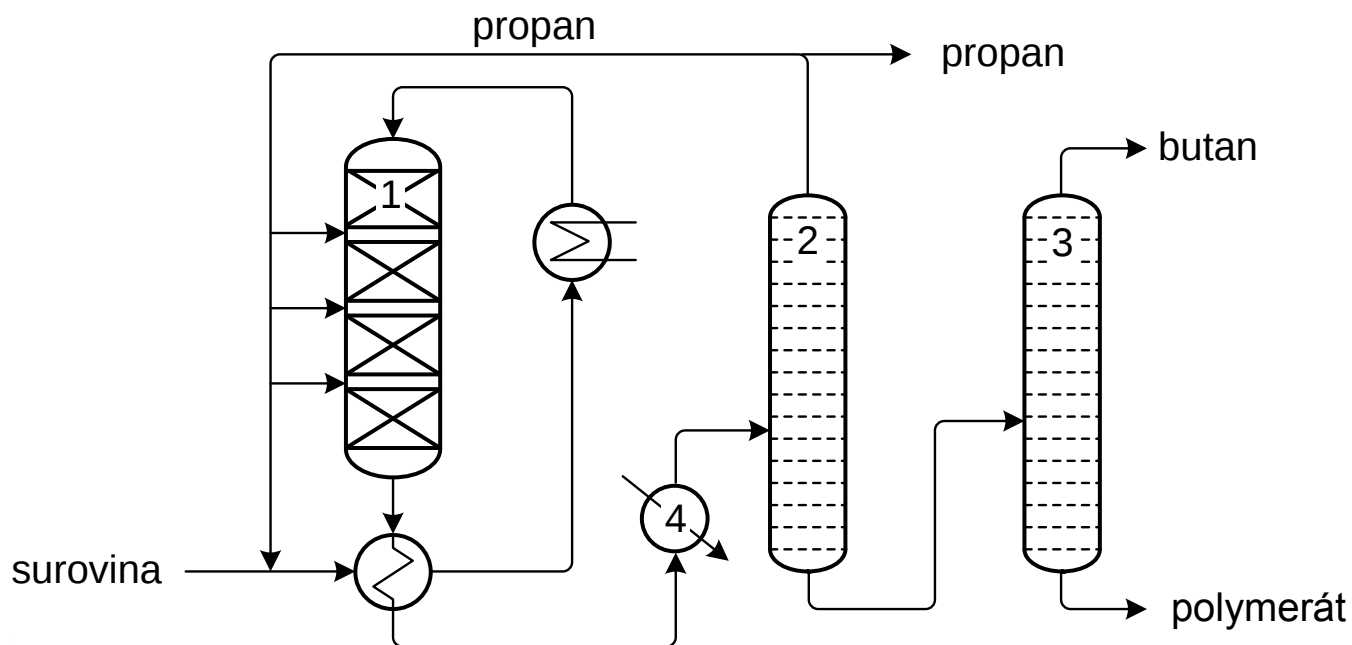


Schéma polymerace alkenů katalyzované kyselinou fosforečnou
(1 - reaktor, 2 - depropanizér, 3 - debutanizér, 4 - chladič)

Propan a případně i butan se do suroviny přidávají jako zředňovadla, která umožňují řídit reakční rychlost, a pomáhají udržet reakční teplotu v požadovaném rozmezí.

Získaný polymerát má velké oktanové číslo, výzkumnou metodou cca 97 a motorovou metodou cca 83.

ÉTERY

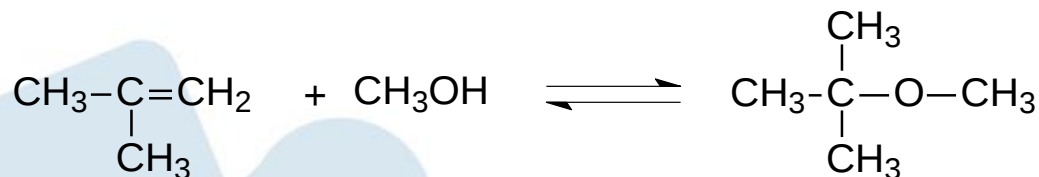
Uplatňují se hlavně:

- MTBE - metyl-terc-butyléter (OČVM 117),
- ETBE - etyl-terc-butyléter (OČVM 118).

Výroba MTBE ve světě byla v roce 2007 15 Mt, 95 % vyrobeného MTBE bylo použito jako složka autobenzinů. V ČR se MTBE vyrábí od roku 1981, výrobní kapacita je 80 kt/rok.

C₄ frakce obsahující izobuten se získává hlavně při FCC a při pyrolýze.

Metyl-terc-butyléter (MTBE) se vyrábí reakcí izobutenu a metanolu za přítomnosti kyselých měničů iontů (katex), při teplotách 50 - 90 °C a tlacích okolo 2 MPa.

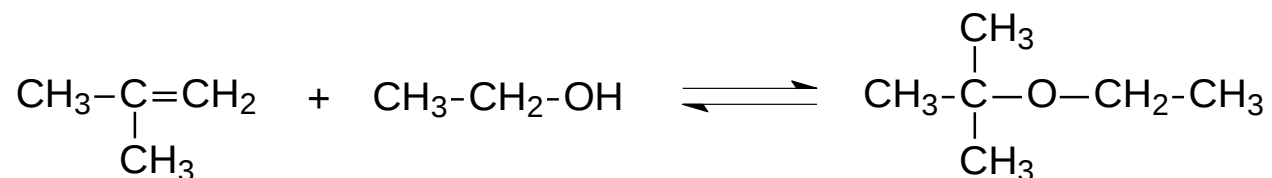


V poslední době se však diskutuje zdravotní nezávadnost MTBE, protože byl zařazen mezi potenciální karcinogeny.

MTBE má velkou těkavost, proto se ve větší míře dostává do ovzduší. Díky své dobré rozpustnosti ve vodě a špatné biologické odbouratelnosti byl v malých množstvích (0,2 - 1 µg/l) nalezen ve zdrojích pitné vody.

V USA je používání MTBE v autobenzinech zakázáno.

Etyl-terc-butyléter (ETBE) se vyrábí adicí etanolu na izobuten za podobných podmínek jako MTBE.



Výroba ETBE se zvětšuje v souvislosti s využitím přebytků zemědělských plodin vhodných pro výrobu etanolu. Výhodou ETBE, ve srovnání s MTBE, je nižší tenze par a menší toxicita.

Vlastnosti éterů

Vlastnost	MTBE	ETBE
Obsah kyslíku (% hm.)	18,2	15,7
Bod varu (°C)	55	72
OČVM	117	118
OČMM	101	100
Tlak par (kPa)	55	28

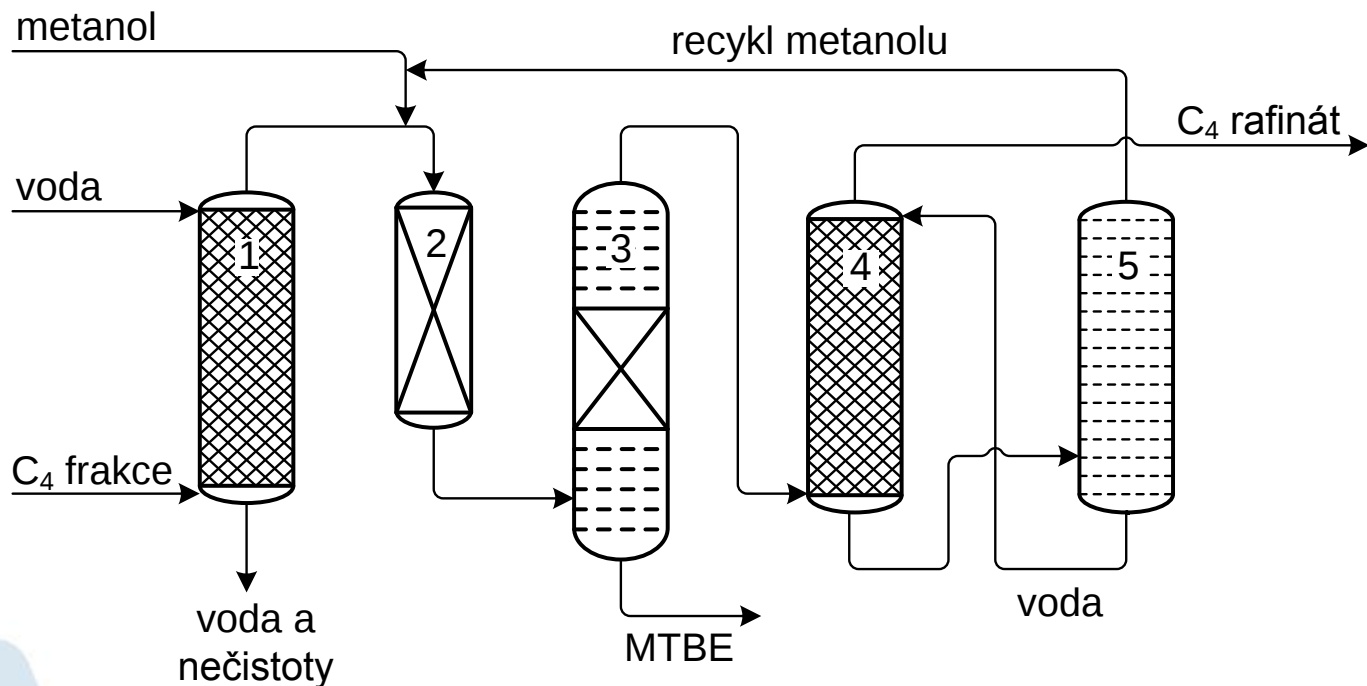


Schéma výroby MTBE katalytickou destilací

(1 - vodní pračka, 2 - reaktor, 3 - katalytická destilace, 4 - extrakce metanolu, 5 - regenerace metanolu)

Na pevném loži katalyzátoru v prvním reaktoru reaguje směs izobutenu a metanolu, reakčním teplem se ohřeje na bod varu, a vede se na kolonu katalytické destilace.

Ve spodní části této kolony se destilačně odděluje MTBE, nezreagované suroviny pak reagují na katalyzátorovém loži umístěném ve střední části kolony. Horní část kolony slouží k oddělení nově vzniklého MTBE. Konverze izobutenu se zvýší na 99 %.

Nezreagovaný metanol a C_4 frakce zbavená izobutenu se vedou do extrakční kolony, kde se vodou vypere metanol, který se pak vydestiluje a recykluje.