



Zpracování ropy

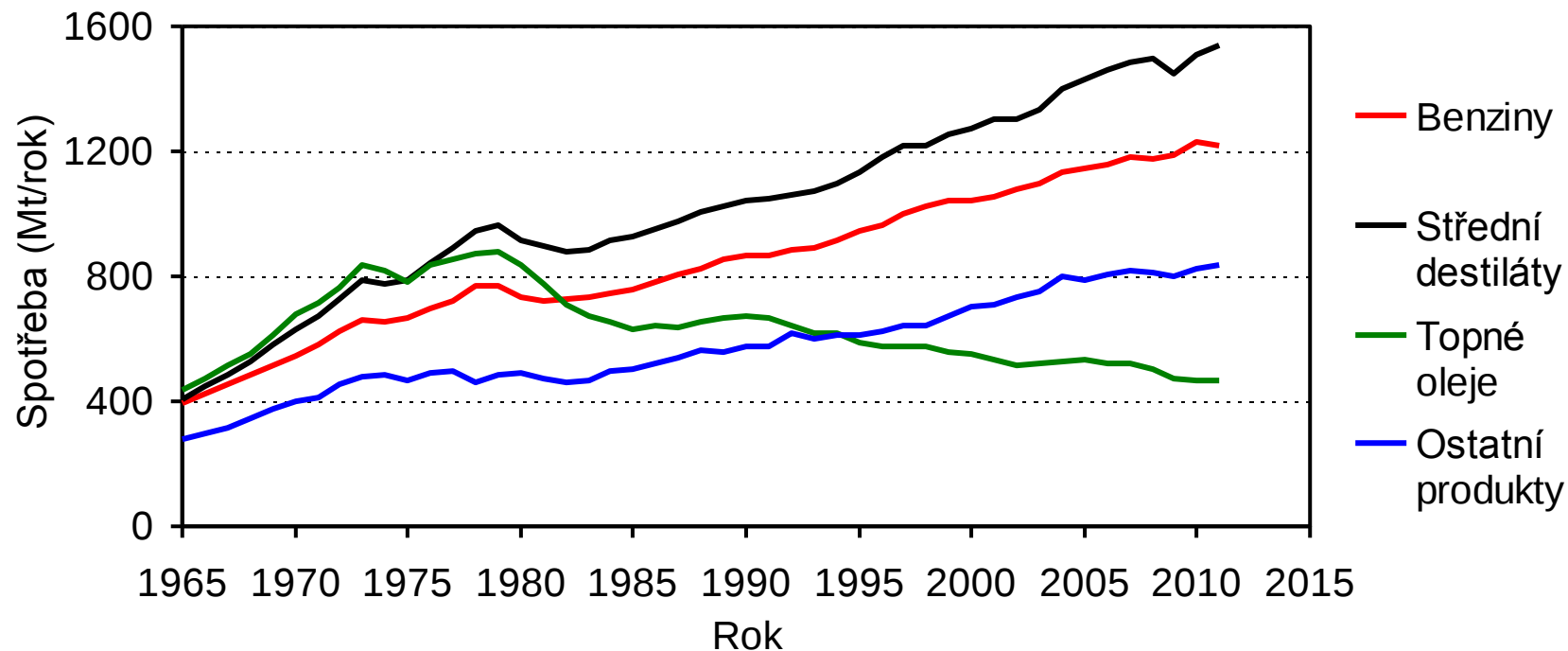
doc. Ing. Josef Blažek, CSc.

7. přednáška

Spalování pohonných hmot,
vlastnosti a použití plynných
uhlovodíků a benzinů



RAFINÉRSKÉ VÝROBKY



Spotřeba ropných produktů ve světě

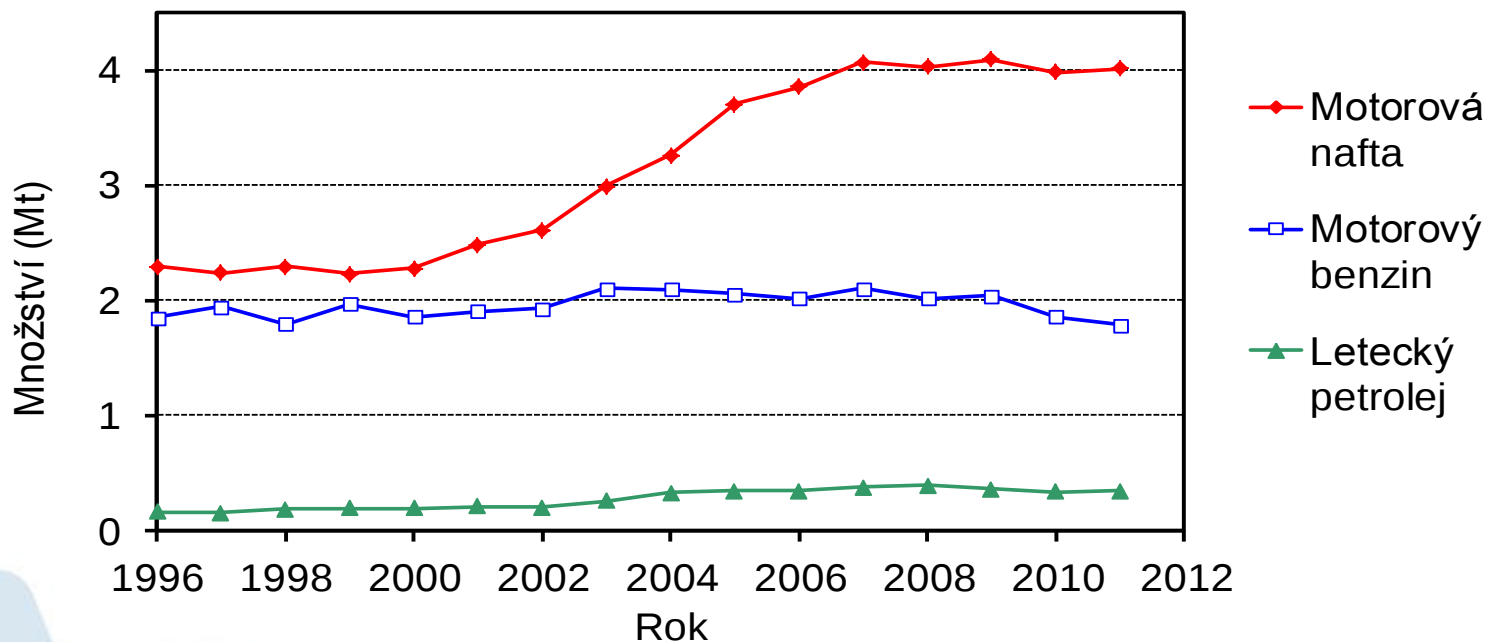
(ostatní produkty - rafinérské plyny, LPG, rozpouštědla, ropný koks, mazací oleje, asfalty, parafíny)

V roce 2005 bylo v rafinériích vyprodukováno cca 64 Mt síry.

Prodej paliv, maziv a asfaltů v České republice v letech 1996 až 2011

Produkt	1996 (kt)	2000 (kt)	2005 (kt)	2011 (kt)	2011 (% hm.)
Automobilové benziny	1 846	1 918	2 082	1 781 ^a	24,9
Letecké benziny	2,8	2,5	2,2	1,0	0,01
Letecké petroleje	156	200	345	340	4,8
LPG	180	195	236	188	2,6
Motorová nafta	2 285	2 621	3 692	4 089 ^b	57,2
Mazací oleje celkem	115	156	127	177	2,5
Topné oleje s obsahem S do 1 % hm.	44	326	354	118	1,6
Topné oleje s obsahem S nad 1 % hm.	1 360	280	160	44	0,6
Asfalty	383	369	560	414	5,8
Celkem	6 372	6 083	7 587	7 152	100,0

^a z toho biosložka (bioetanol) 97 kt ^b z toho biosložka (FAME) 245 kt



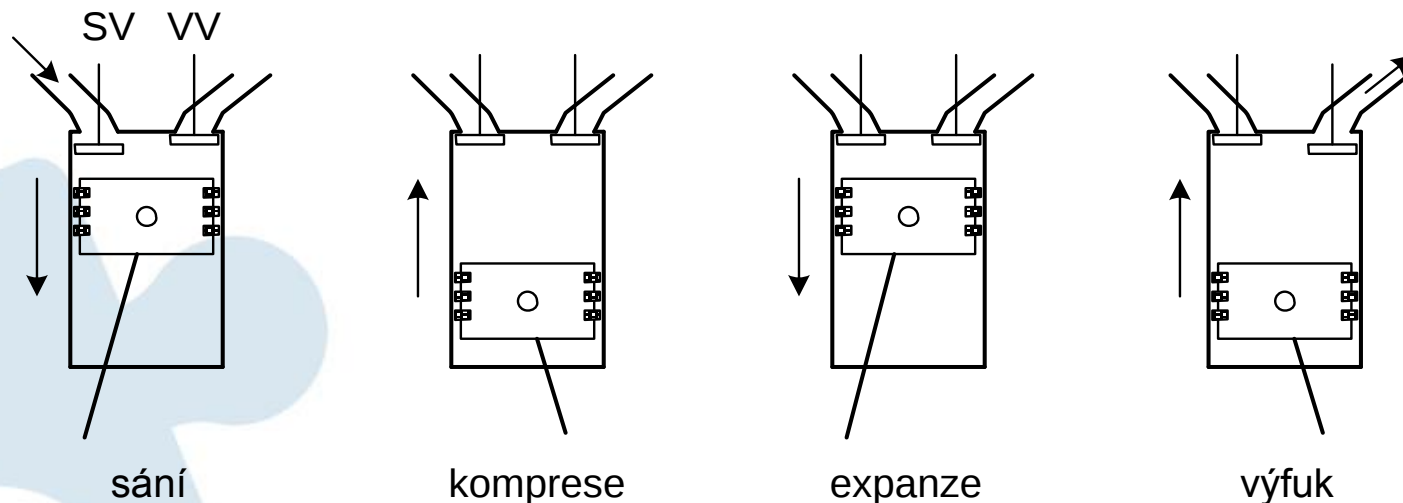
Dodávky kapalných pohonných hmot na trh v ČR v letech 1996 - 2011 (květen 2004 vstup ČR do EU)

Předpokládá se, že spotřeba motorové nafty bude mírně růst, spotřeba benzínu naopak mírně klesat, protože se zvětšil podíl naftových motorů u osobních automobilů a poroste přeprava zboží nákladními automobily.

Zážehové motory

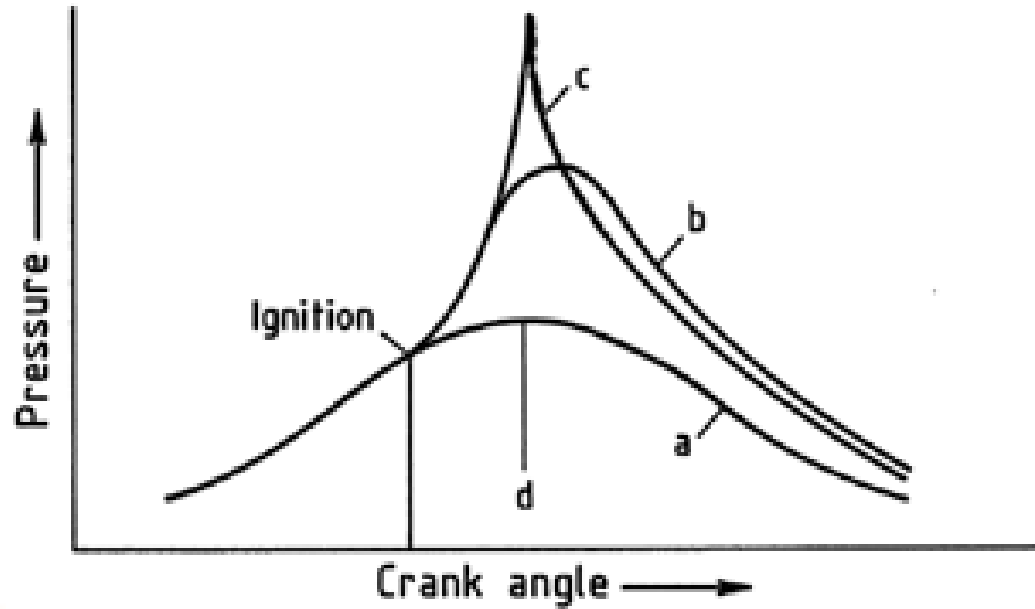
Správný chod - směs paliva a vzduchu je nasáta do válce motoru, zkomprimována a několik stupňů před horní úvratí pístu zapálena jiskrou ze zapalovací svíčky. Vzniklý tlak a teplota spalín se využije k pohonu vozidla (expanze), pak jsou spaliny vytlačeny z válce (výfuk).

Nesprávný chod - směs se vznítí sama před tím, než může být zapálena jiskrou zapalovací svíčky (resp., než k ní dorazí hořící směs), dojde k velkému nárůstu tlaku, což se projeví jako klepání. Klepání zmenšuje výkon motoru a negativně ovlivňuje životnost motoru.



Znázornění principu činnosti čtyřdobého zážehového motoru

Čím větší je oktanové číslo benzínu, tím menší je jeho náklonnost ke klepání.



Závislost tlaku v zážehovém motoru na postavení klikového hřídele

(a - bez zapálení směsi, b - správné spalování, c - se samovznícením směsi, d - horní úvrat')

Oktanové číslo

Oktanové číslo 100 a nižší znamená procentuální obsah (% obj.) izooktanu ve směsi s n-heptanem, která má stejnou intenzitu detonačního klepání jako zkoušené palivo za podmínek předepsaných příslušnou normou.

- Izooktan (2,2,4-trimethylpentan) má OČ = 100, reprezentuje uhlovodíky málo náchylné ke klepání (izoalkany, aromáty).
- n-Heptan má OČ = 0, zastupuje uhlovodíky, které velice snadno vyvolávají klepání motoru (n-alkany).

Při stanovení OČ se testovaný benzin spaluje ve směsi se vzduchem v předepsaném zkušebním motoru za předepsaných podmínek. Postupně se zvětšuje stupeň komprese a zjišťuje se okamžik, kdy motor začne klepat. Pak se hledá směs izooktanu s n-heptanem, která klepe za stejných podmínek jako testovaný benzin.

- Oktanové číslo výzkumnou metodou (OČVM) - benzin se spaluje ve zkušebním motoru při 600 ot./min. a konstantním předstihu 13° .
- Oktanové číslo motorovou metodou (OČMM) - benzin se spaluje při 900 ot./min. a předstih se mění v závislosti na stupni komprese.

OČVM bývá větší než OČMM, údaje u čerpacích stanic uvádějí OČVM.

Oktanové číslo není aditivní vlastností. Po smísení látek o známém OČ se výsledné OČ obvykle nerovná hodnotě odpovídající výpočtu podle směsného pravidla.

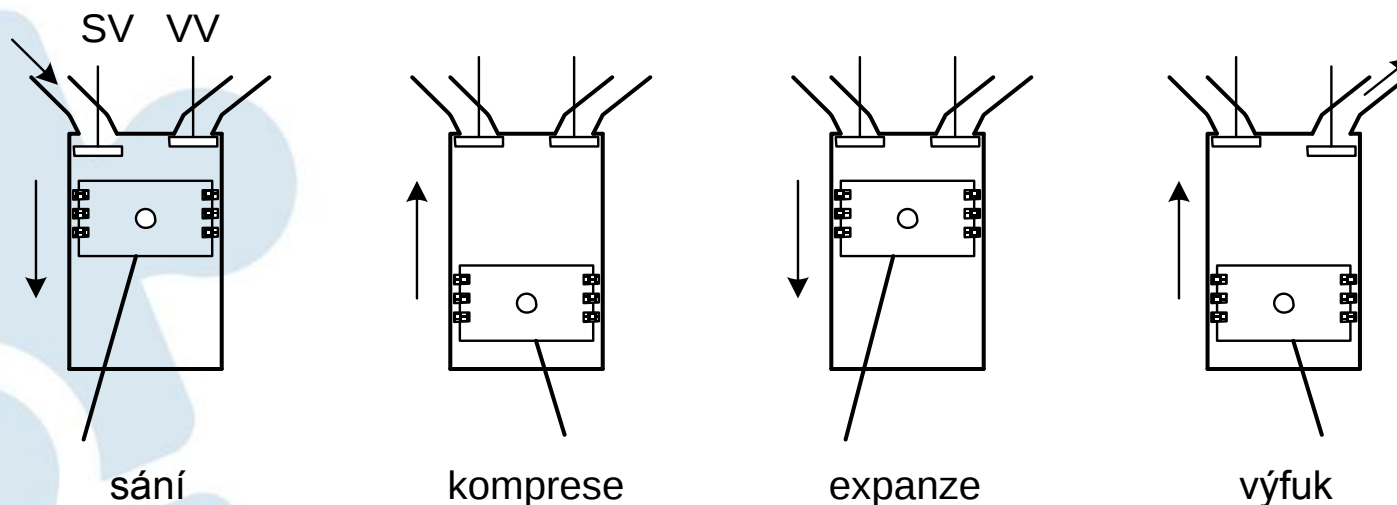
Vznětové motory

Vznětový motor nasává pouze vzduch, stlačí jej na malý objem (kompresní poměr je 1 : 15 až 1 : 25), tím se vzduch ohřeje na teplotu 600 - 900 °C (Joule-Thomsonův efekt), a pak se do něj vstříkne pod tlakem kolem 150 MPa motorová nafta. Nafta se rozpráší, ve styku s horkým vzduchem se vypaří, sama se vznítí a shoří.

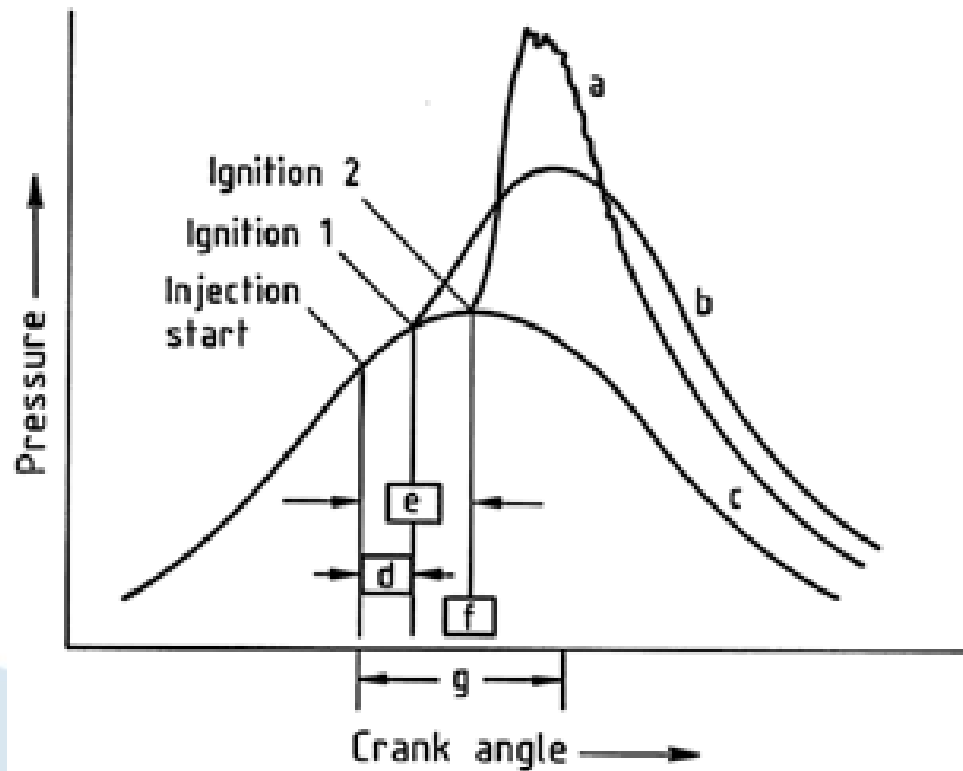
Palivo se po vstřiku musí rychle vznítit, aby nedošlo k nahromadění par, protože při pozdějším vznícení by vzplanulo celé množství paliva, prudce by se zvýšil tlak na píst, tím by vznikala tzv. tvrdý chod.

Při tvrdém chodu klesá účinnost vznětového motoru a zvyšuje se jeho opotřebení.

Náchylnost motorové nafty k tvrdému chodu se charakterizuje pomocí cetanového čísla (CČ).



Znázornění principu činnosti čtyřdobého vznětového motoru



Závislost tlaku ve vznětovém motoru na postavení klikového hřídele

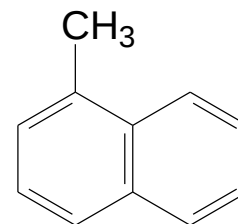
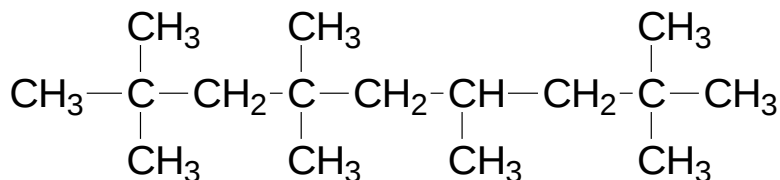
(a - s dlouhou (špatnou) prodlevou vznícení směsi (tvrdý chod), b - správné spalování, c - bez zapálení směsi, d - správná prodleva vznícení, e - špatná prodleva vznícení f - horní úvrať, g - doba vstřikování)

Prodleva vznícení-prodleva mezi začátkem vstřikování a začátkem vznícení paliva

Cetanové číslo

Krajní hodnoty CČ byly definovány pomocí cetanu (n-hexadekan, $C_{16}H_{34}$) CČ = 100 a 1-metylnaftalenu ($C_{11}H_{10}$) CČ = 0. Další body stupnice se připravují mísením obou základních uhlovodíků v % obj.

Místo 1-metylnaftalenu se jako standard v současné době používá 2,2,4,4,6,8,8-heptametylnonan ($C_{16}H_{34}$, CČ = 15).



Strukturní vzorec 2,2,4,4,6,8,8heptametylnonanu (HMN) a 1-methylnaftalenu

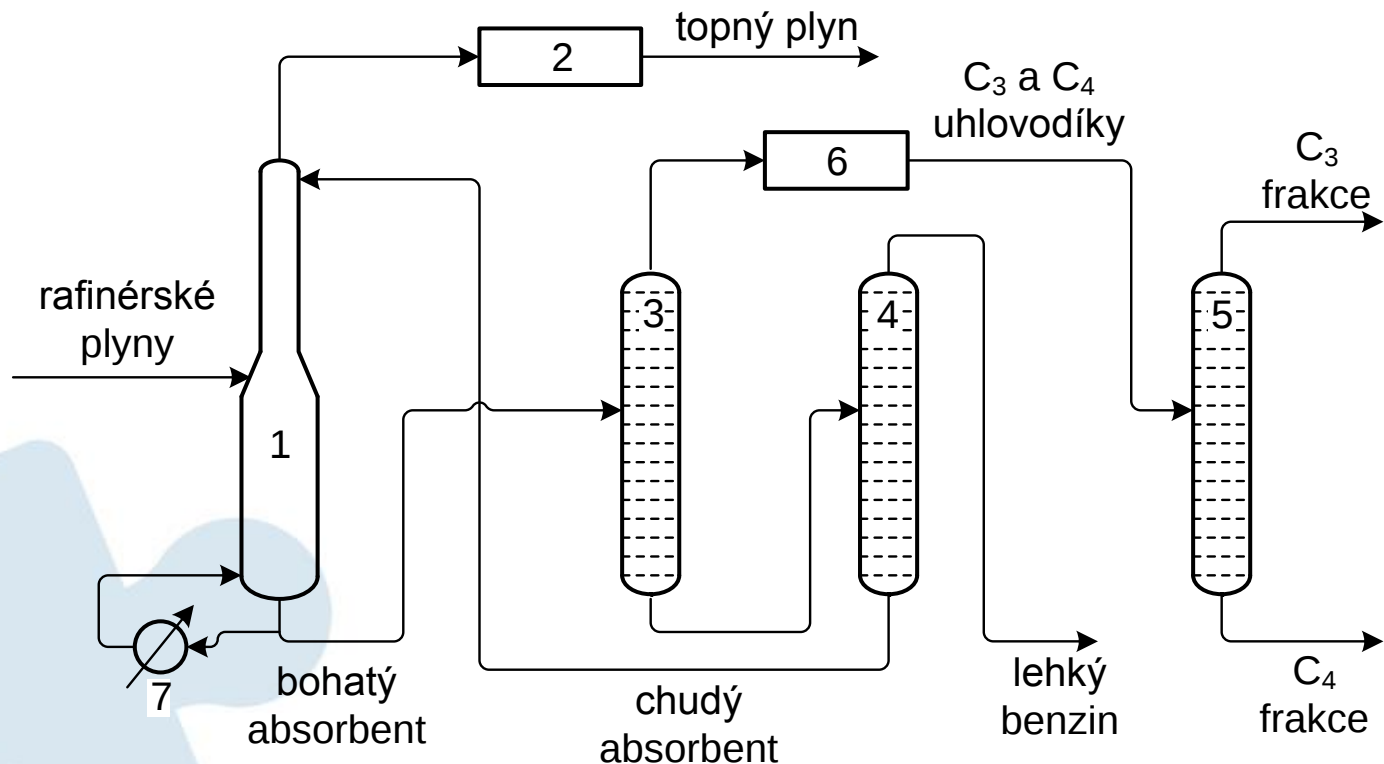
Cetanové číslo se měří na zkušebních motorech při normovaných podmínkách.

Při zkoušce se palivo vstřikuje 13° před horní úvratí, hledá se kompresní poměr, při kterém se palivo vznítí v horní úvrati (při zvyšování kompresního poměru roste teplota a snižuje se prodleva mezi začátkem vstřikování a začátkem vznícení).

Zkoušené palivo se pak porovnává s chováním standardní směsi cetanu a HMN.

Rafinérské plyny

Plyny ze všech procesů se spojí a komprimují na cca 1,4 MPa, těžkým benzinem se vyperou C_3 a výševroucí uhlovodíky, které se pak destilačně rozdělí.



Typické schéma dělení rafinérských plynů

(1 - absorbér, 2 - vypírka kyselých plynů, 3 - debutanizér, 4 - dělení benzínu 5 - depropanizér, 6 - desulfurace C_3 a C_4 frakce, 7 - vařák)

Podle potřeby se C_4 a někdy i C_3 frakce dále dělí další destilací.

Použití C₃ a C₄ uhlovodíků

- LPG:
- pohon motorových vozidel,
 - topení a ohřev v domácnostech a v průmyslu,
 - surovina na výrobu etylenu a propylenu pyrolýzou.
- Propan:
- jako rozpouštědlo při odasfaltování těžkých olejových frakcí,
 - jako rozpouštědlo při odparafinování minerálních olejů.
- Butany:
- vymíchávání do automobilových benzinů,
 - hnací plyn ve sprejích, kde nahrazuje freony.
- n-Butan:
- izomerace na izobutan.
- i-Butan:
- surovina na výrobu alkylátů (složka do autobenzinů).
- Buteny:
- adicí metanolu na i-buten se vyrábí MTBE,
 - adicí i-butanu na buteny se vyrábí alkylát (složka do benzinů),
 - surovina na výrobu polymerátů (složka do autobenzinů),
 - surovina na výrobu polymerů a jiných petrochemických výrobků.

Vybrané vlastnosti propanbutanu požadované ČSN 65 6482

Vlastnost	Druh letní*	Druh zimní*
C ₂ uhlovodíky a inerty (% obj.) max.	7	5
C ₃ uhlovodíky (% obj.) min.	30	55
C ₄ uhlovodíky (% obj.)	30 až 60	15 až 40
Nenasycené uhlovodíky (% obj.) max.	60	65
C ₅ a vyšší uhlovodíky (% obj.) max.	3	2
Celková síra (mg/kg)	100	100

* letní druh se dodává od 1. 4. do 30. 9., zimní druh od 1. 10. do 31. 3.

Směs musí v zimě obsahovat více propanu, protože je třeba zajistit dostatečné odpařování uhlovodíků i při nižší teplotě.

Vybrané vlastnosti LPG požadované ČSN EN 589

Vlastnost	Jednotka	LPG
OČMM	min.	89
Obsah dienů (jako 1,3-butadien), max.	% mol.	0,5
Obsah celkové síry (po odoraci), max.	mg/kg	10
Korozivní působení na měď	stupeň koroze	třída 1
Odparek, max.	mg/kg	100
Absolutní tlak par při 40 °C, max.	kPa	1550

OČMM se počítá ze složení vzorku stanoveného plynovou chromatografií a z oktanových faktorů (OF) stanovených uhlovodíků.

AUTOMOBILOVÉ BENZINY

Požadavky na oktanová čísla automobilových benzinů podle ČSN EN 228

Vlastnost	BA-91	BA-95	BA-98
Oktanové číslo stanovené výzkumnou metodou (OČVM)	91	95	98
Oktanové číslo stanovené motorovou metodou (OČMM)	82	85	88

Vybrané všeobecné požadavky na automobilové benziny podle ČSN EN 228

Vlastnost	Jednotka	Hodnota	
		min.	max.
Hustota při 15 °C	kg/m ³	720	775
Obsah benzenu	% obj.		1
Obsah aromátů	% obj.		35
Obsah alkenů (olefinů)	% obj.		18
Obsah síry	mg/kg		10
Obsah kyslíku	% hm.		2,7
Oxidační stabilita	minuty	360	

Požadavky na těkavost automobilových benzinů podle ČSN EN 228

Vlastnost	Jednotka	Třída A*	Třída D*
Tlak par při 38 °C, VP	kPa	45 až 60	60 až 90
Odpařené množství při 70 °C, E70	% obj.	20 až 48	22 až 50
Odpařené množství při 100 °C, E100	% obj.	46 až 71	46 až 71
Odpařené množství při 150 °C, E150	% obj.	min. 75	min. 75
Konec destilace, FBP	°C	max. 210	max. 210
Destilační zbytek	% obj.	max. 2	max. 2

* Třída A se prodává od 1. 5. do 30. 9., třída D od 1. 11. do 31. 3., v dubnu a v říjnu se prodává třída C1 (tlak par 50-80 kPa).

Dodávky jednotlivých druhů benzinu v ČR v letech 2005 a 2011

Benzin	Dodávky 2005 (kt/rok)	Dodávky 2011 (kt/rok)	Podíl na trhu 2011 (% hm.)
BA 91 Speciál	149	0	0,0
BA 91 Normal	49	22	1,2
BA 95 Super	1 842	1 724	96,8
BA 98 Super Plus	13	35	2,0

Benzin Speciál BA-91 se barvil na sytě oranžovou barvou, obsahoval přísadu proti zatloukání sedel výfukových ventilů, ostatní kvalitativní požadavky na něj kladené byly identické s požadavky na benzin Normal BA-91.

Kyslíkaté sloučeniny

Kyslíkaté sloučeniny zlepšují OČ benzinů, jejich obsah je legislativně omezen:

- s ohledem na nutnost spalovat benzinovou směs se vzduchem velmi blízko stechiometrickému poměru ($\lambda = 0,995 - 1,001$),
- kvůli jejich větší polaritě, a s ní související odolností konstrukčních materiálů vůči těmto látkám.

Rozšířené je zejména používání MTBE, ETBE a bioetanolu.

Přidávání etanolu, případně éterů z něj vyrobených, se podporuje hlavně v souvislosti s využitím přebytků zemědělských plodin vhodných pro výrobu etanolu a s požadovaným snižováním emisí skleníkových plynů.

Maximální obsah kyslíkatých sloučenin v benzinech podle ČSN EN 228

Sloučenina	Max. obsah (% obj.)	Sloučenina	Max. obsah (% obj.)
Metanol	3	Izobutylalkohol (IBA)	10
Etanol	5	Étery C ₅ a vyšší	15
Izopropylalkohol (IPA)	10	Jiné kyslíkaté sloučeniny	10
Tercbutylalkohol (TBA)	7	Celkový obsah kyslíku (% hm.)	2,7

Alkoholy

Porovnání vlastností typického ropného benzínu a vybraných alkoholů

Vlastnosti	Metanol	Etanol	Benzin
Obsah kyslíku (% hm.)	50	35	0
Bod varu (°C)	65	78	35 – 200
Výparné teplo (MJ/kg)	0,92	0,73	0,22
Výhřevnost (MJ/kg)	16	21	32
Tlak par (kPa)	32	19	45 až 60*
OČVM	110	109	95

* letní benzin

Bezvodé alkoholy se mísí s benzinem ve všech poměrech.

Nevýhodou metanolu je jeho toxicita.

Metanol i etanol zvyšují tlak par benzinů (s lehčími uhlovodíky tvoří azeotropy, které mají velký tlak par).

Přídavek alkoholů k benzinu zvyšuje oktanové číslo, ale snižuje výhřevnost, a tím zvyšuje spotřebu pohonné směsi.

Při použití etanolu a metanolu ve směsi s benzinem je nebezpečí separace fází při vniknutí již malého množství vody.

Étery

Uplatňují se metyl-terc-butyléter (MTBE) a etyl-terc-butyléter (ETBE). Vyrábějí se adicí metanolu nebo etanolu na izobuten.

Étery mají velká oktanová čísla, jejich rozpustnost v uhlovodíkových frakcích není ovlivňována vodou, jako je tomu u alkoholů, nezvyšují těkavost benzinů jako alkoholy.

MTBE byl zařazen mezi potenciální karcinogeny. V USA je používání MTBE v autobenzínech zakázáno.

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

Biosložky v motorových palivech v ČR

Podle zákona osoba, uvádějící motorové benziny nebo motorovou naftu (pro dopravní účely) do oběhu na území České republiky, je povinna zajistit, aby v těchto pohonných hmotách bylo obsaženo i minimální množství biopaliv vyjádřené jako podíl na celkovém objemu motorového paliva uvedeného na trh.

Nesplnění této povinnosti je sankcionováno poplatkem, který se stanoví jako součin množství neuvedeného biopaliva v litrech a částky 40 Kč.

Minimální množství biopaliv (% obj.) v motorových benzinech a motorové naftě v ČR

Počátek platnosti	Benzin	Motorová nafta
1. září 2007	-	2
1. leden 2008	2	2
1. leden 2009	3,5	4,5
1. červen 2010	4,1	6,0

Množství biopaliv je stanoveno jako celkové množství za kalendářní rok, a je na účastnících trhu, jak tohoto množství dosáhnou:

- Stále stejným přídavkem biopaliva do běžných pohonných hmot po celé kalendářní období.
- Různě vysokým přídavkem biokomponenty do běžných pohonných hmot v rámci normou povolených mezí.
- Prodejem vysokoprocentních biopaliv (E 85-palivo pro zážehové motory obsahující 85 % obj. bioetanolu, SMN 30-směsná motorová nafta obsahující 31 % obj. MEŘO), nebo čistých biopaliv.

Ceny biosložek jsou obvykle vyšší než výrobní ceny klasických motorových benzinů a motorových naft.



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz