

Ropa – štěpné procesy

zpracování těžkých frakcí na motorová paliva (mazut i vakuový zbytek)

typy štěpných procesů:

- termické krakování
- katalytické krakování
- hydrogenační krakování (hydrokrakování)

podmínky štěpných procesů:

teplota – vyšší teplota → vyšší podíl plynů, méně kapalných látek
→ u těžších surovin – stoupá tvorba koksu

tlak – zvyšování tlaku → podporuje tvorbu kapalných produktů
→ snižuje výtěžky plynných produktů a koksu

reakční čas – prodlužování času → zpočátku zvyšuje tvorbu kapalných produktů, potom se zvyšuje tvorba plynů a koksu

recirkulace – po rozdestilování se vrací těžké podíly → snížení vzniku koksu

surovina – lehčí suroviny (kratší řetězce) → obtížnější rozklad
těžší suroviny (delší řetězce) → snadnější rozklad

Ropa – štěpné procesy

produkty štěpných procesů:

plynné produkty – nasycené a nenasycené uhlovodíky $C_1 - C_4$

kapalné produkty – benzín, plynový olej (motorová nafta), oleje

tuhé produkty – ropný (petrolejový) koks

krakování – termolýza surovin při teplotách do 600 °C

pyrolýza – termolýza surovin při teplotách nad 600 °C

Ropa – štěpné procesy – termické krakování

radikálové štěpení nasycených uhlovodíků na nižší alkány a alkény



dehydrogenace alkánů (pomaleji)



reakční podmínky:

teplota: 450 – 550 °C

reakční doba: prodlužující se doba → vyšší podíl lehkých produktů
→ narůstá podíl koksu

hloubka štěpení: lehké krakování (změna vlastností frakce
– např. viskozita (visbreaking))

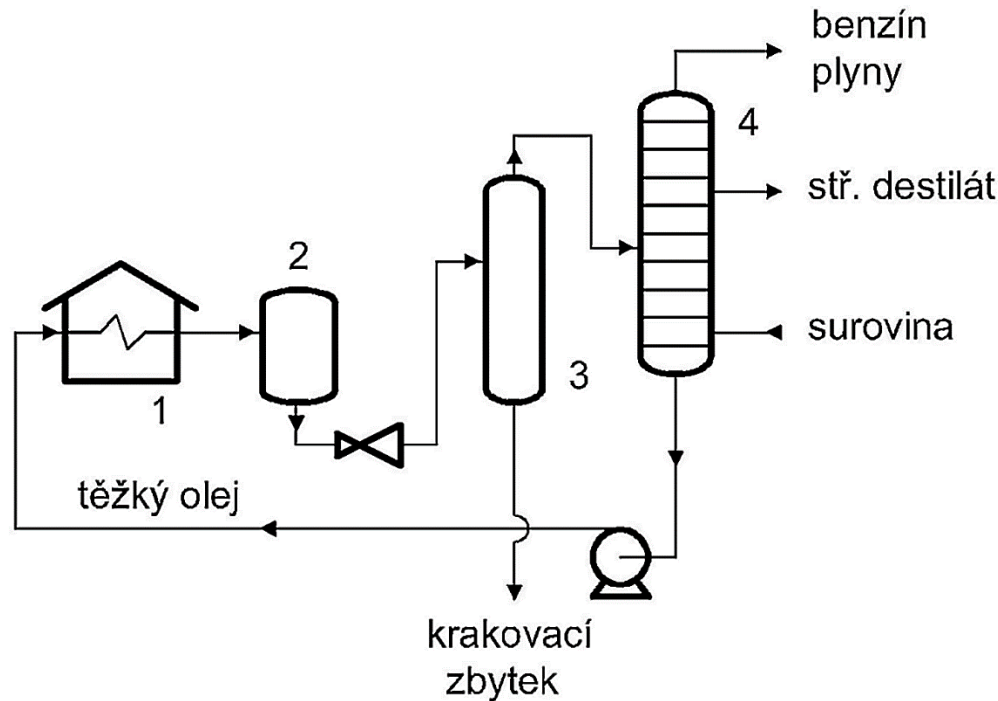
hluboké štěpení (koksování) → vyšší výtěžek benzínu
→ petrolejový koks

Ropa – štěpné procesy – termické krakování

první štěpný proces – zavedeno cca 1920

radikálové štěpení nasycených uhlovodíků na nižší alkány a alkény

(většina reakcí je endotermní)



Výtěžnost:

surovina – mazut

cca 10 % benzínu

cca 20 % plynového oleje

cca 70 % krakovací zbytek

teplota v peci: 490 °C

tlak v peci: 3 MPa

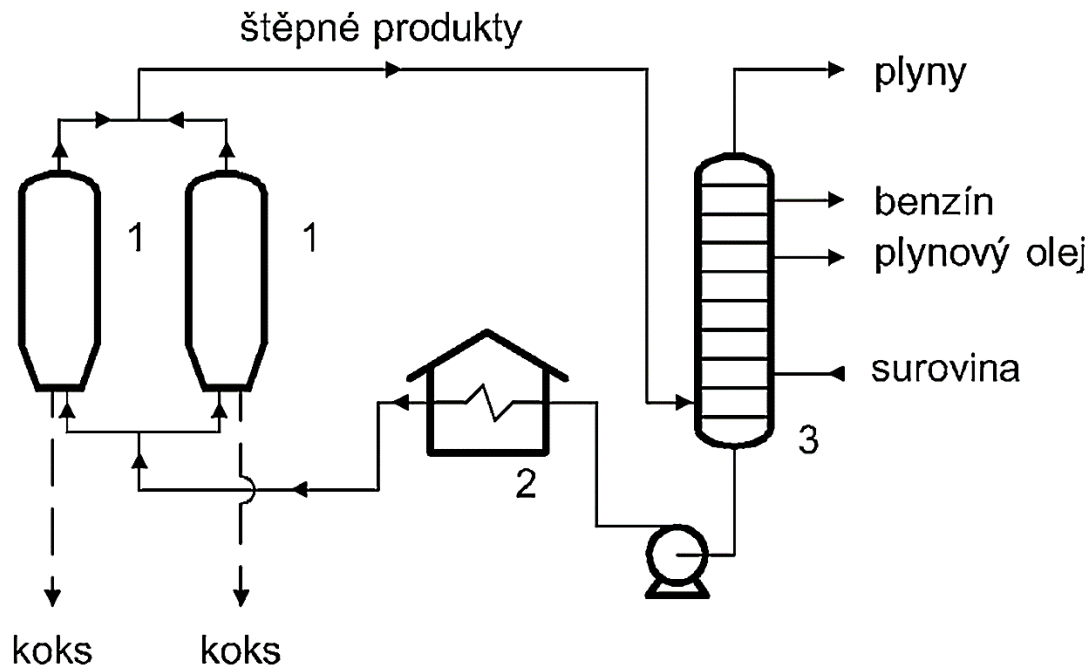
Schéma termického krakování

1 - trubková pec, 2 – reaktor

3 - odpařovací kolona, 4 - frakční kolona

Ropa – štěpné procesy – termické krakování - koksování

- hluboké štěpení (ostřejší reakční podmínky)
- větší tvorba světlých frakcí a koksu



Výtěžnost:

surovina – mazut

cca 5 % plynů

cca 20 % benzínu

cca 40 % plynového oleje

cca 35 % koksu

ohřev v peci: 480 – 510 °C

tlak v reaktoru: cca 0,2 MPa

Schéma koksování

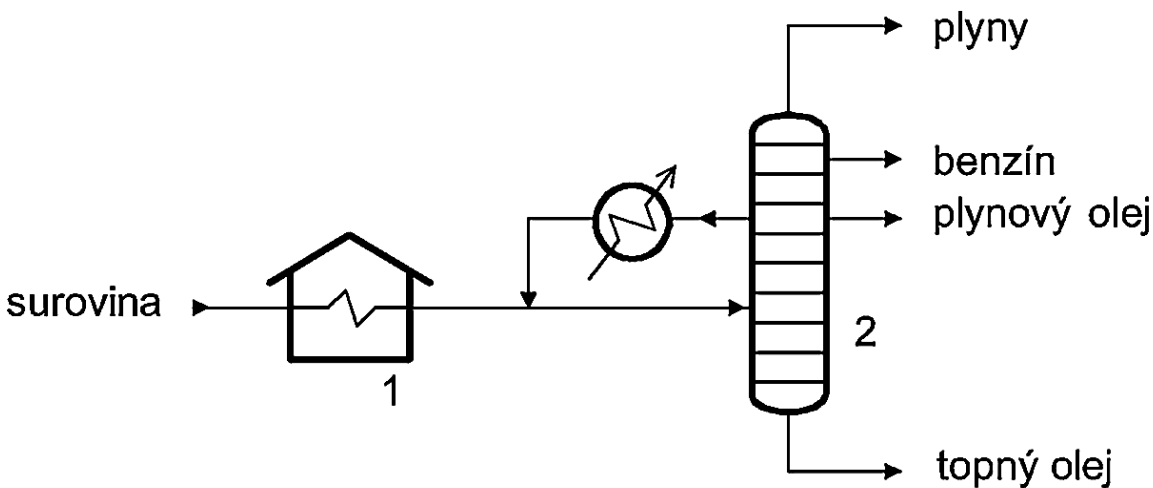
1 - reaktor (koksová komora), 2 - trubková pec

3 - frakční kolona

Ropa – štěpné procesy – termické krakování - visbreaking

mírné termické krakování, bez recyklace

(mírně se změní vlastnosti frakce – např. snížení viskozity)



Výtěžnost:

surovina – vakuový zbytek

cca 2 % plynů

cca 6 % benzínu

cca 15 % plynový olej

cca 77 % topný olej

Schéma visbreakingu bez reaktoru

1 - trubková pec, 2 - frakční kolona

reaktor – část pece

teplota v peci: 470 – 550 °C

doba zdržení: 1 – 3 min.

Ropa – štěpné procesy – termické krakování - přehled

Proces	Suroviny	Produkty
termické krakování	plynové oleje, mazuty, olejové extrakty	plyny, benzíny, střední destiláty, topné oleje
visbreaking	mazuty, vakuové zbytky	plyny, benzíny, střední destiláty, topné oleje
koksování	mazuty, vakuové zbytky	plyny, benzíny, plynové oleje, koks

Ropa – štěpné procesy – katalytické krakování

štěpení uhlovodíkového řetězce iontovým mechanismem

přítomnost kladného náboje → polarizuje jinak nepolární vazbu C-C

→ usnadňuje štěpení

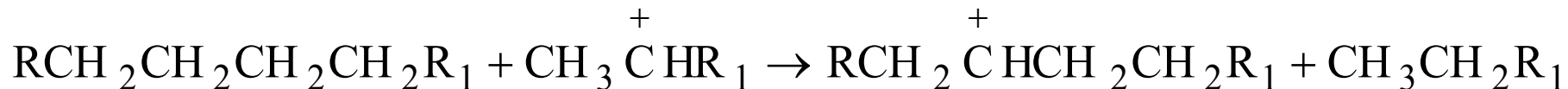
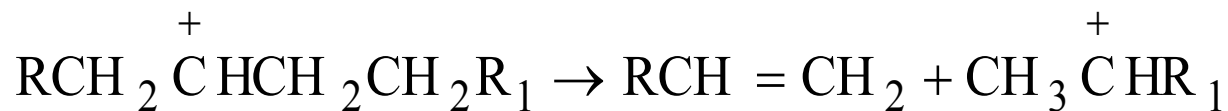
přenos náboje → disproportionací mezi dvěma molekulami

katalyzátor: kyseliny s vysokou termickou stálostí ($t > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$)

alumosilikáty - přírodní alumosilikáty (hlinky)

- amorfní syntetické alumosilikáty

- krystalické syntetické alumosilikáty (zeolity)



Ropa – štěpné procesy – katalytické krakování

suroviny: primární vakuové destiláty
recyklační oleje z katalytického a termického krakování
(někdy se předem hydrogenačně rafinují a dearomatizují)

technologická řešení:

a) FCC (Fluid Catalytic Craking)

dva reaktory s fluidizovaným katalyzátorem

krakovací reaktor – regenerační reaktor (katalyzátor přetéká)

(regenerační reaktor – odstranění koksu z povrchu katalyzátoru)

b) TCC (Thermofor Catalytic Craking)

krakovací reaktor s pohyblivým ložem granulovaného katalyzátoru

regenerační reaktor – transport z reaktoru mechanicky

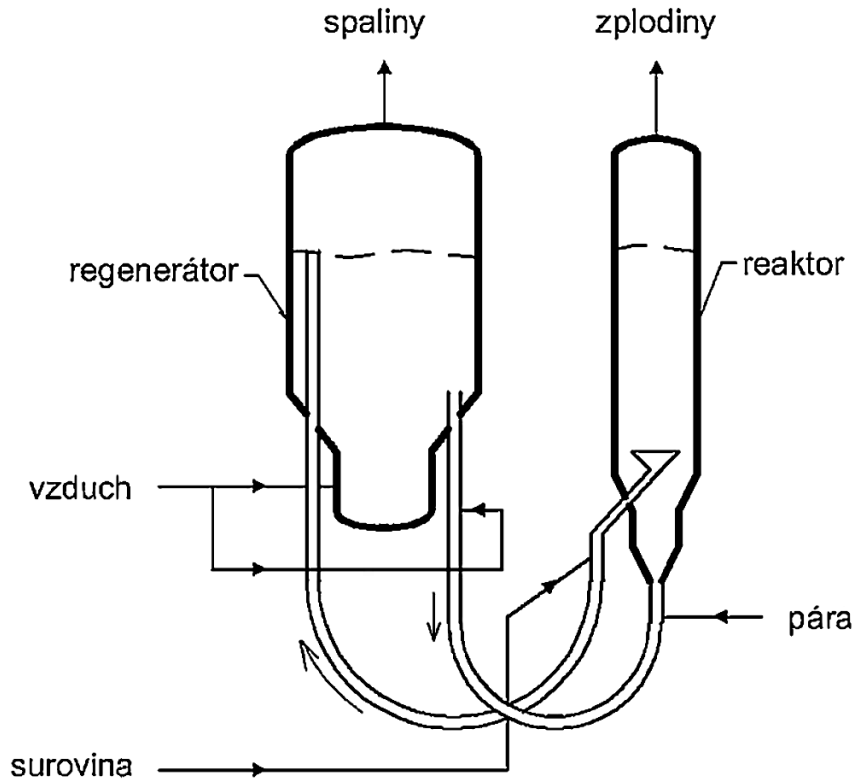
reakční podmínky:

teplota: 500 – 550 °C (vyšší teplota – vyšší výtěžek plynů)

tlak: 0,2 – 0,3 MPa

recyklace: vyšší recyklace – vyšší selektivita štěpení suroviny na benzín

Ropa – štěpné procesy – katalytické krakování - FCC



Fluidní katalytický reaktor

Krakovací reaktor:

katalyzátor: vstup 500 °C

výstup 430 – 450 °C

spotřeba katalyzátoru: 0,5-1,0 kg/t

velikost katalyzátoru: 40-80 μm

Regenerátor:

teplota: 650 – 800 °C

Výtěžky:

plyny 14%

benzín 40 %

střední destiláty 33 %

těžký top. olej 8 %

koks 5 %

Ropa – štěpné procesy – katalytické krakování - TCC

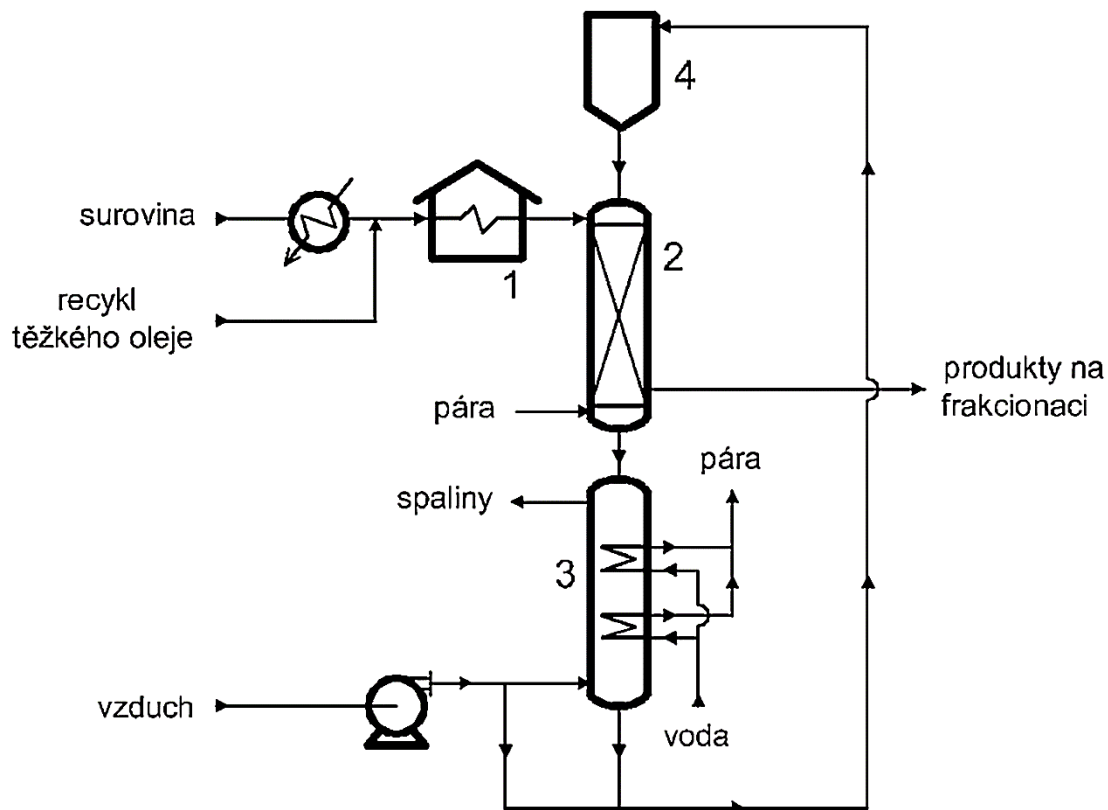


Schéma katalytického krakování v reaktoru s pohyblivým ložem

1 - trubková pec, 2 - reaktor, 3 – regenerátor

4 - zásobník regenerovaného katalyzátoru

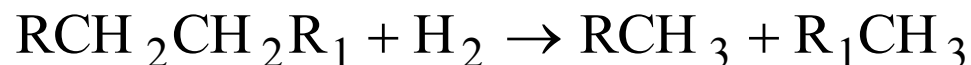
Ropa – štěpné procesy – katalytické hydrokrakování

větší výtěžky žádaných štěpných produktů – benzín

exotermní proces

původně vyvinuto pro zpracování uhlí na kapalná paliva

(nizkoteplotní hnědouhelný dehet)



Katalyzátory:

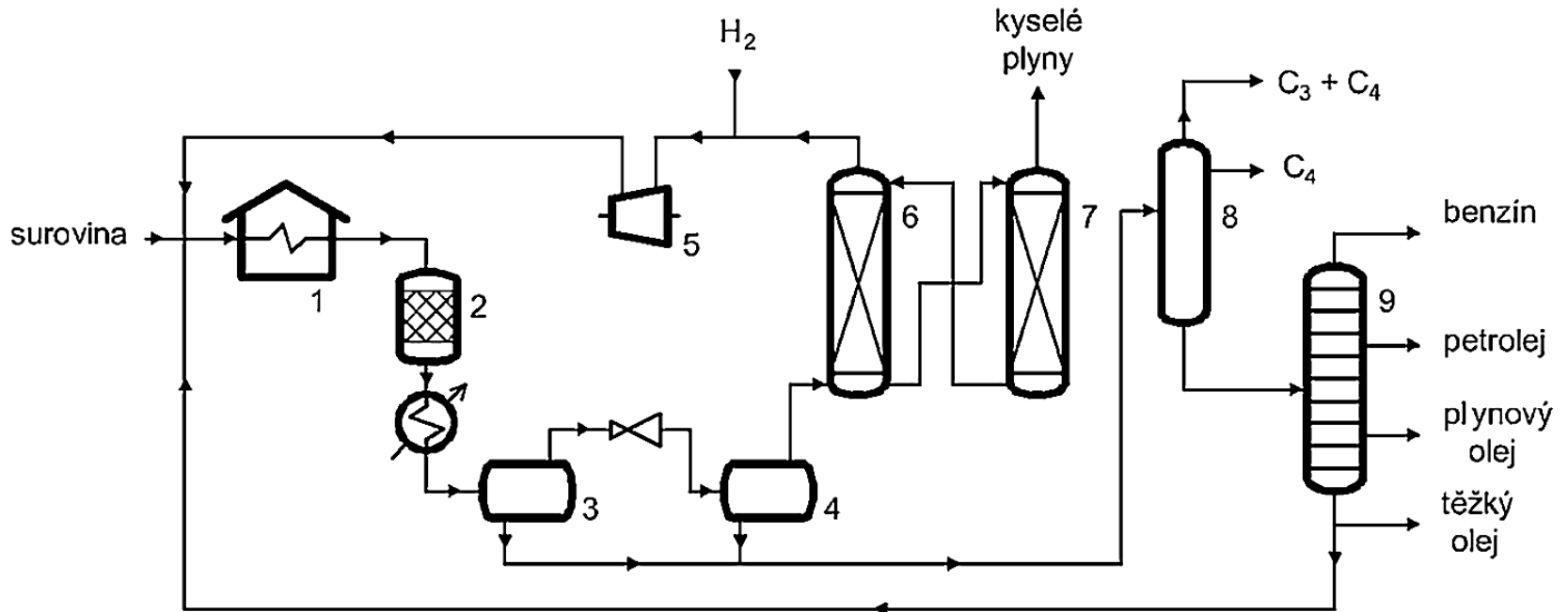
- bifunkční katalyzátory
- kyselá složka alumosilikáty (zeolit)
 - hydrogenační složka (Pt, Pd, Ni, Co, Mo, W)

Reakční teplota: cca 400 °C

Celkový tlak: 5 – 20 MPa

Hloubka štěpení: parciální tlak H_2

Ropa – štěpné procesy – katalytické hydrokrakování



Zjednodušené schéma hydrokrakování vakuových podílů ropy

1 - trubková pec, 2 - reaktor, 3 - vysokotlaký separátor

4 - nízkotlaký separátor, 5 - vodíkový kompresor

6 - absorbér vypírky kyselých plynů, 7 - desorbér vypírky kyselých plynů

8 - debutanizér, 9 - frakční kolona