

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju
Zagreb, Savska cesta 16 / II



NAFTNO-PETROKEMIJSKO INŽENJERSTVO

Prof. Katica Sertić - Bionda

TOPLINSKO KREKIRANJE

Cilj:

- pretvorba ugljikovodika iz područja višeg vrelišta u ugljikovodike nižeg vrelišta utjecajem topline pri povišenoj temperaturi (temeljni parametar procesa).

Mehanizam:

- 1934.g. - F.O.Rice: *Mehanizam slobodnim radikalima*
Homolitskim cijepanjem CH → slobodni radikali - čestice s nesparenim elektronom – lančane reakcije
- 1912. g. → prvo industrijsko postrojenje toplinskog krekiranja
- 1930.g. → katalitičko krekiranje

TOPLINSKO KREKIRANJE

Toplinska stabilnost u velikoj mjeri ovisi o energiji veze između atoma u molekulama.

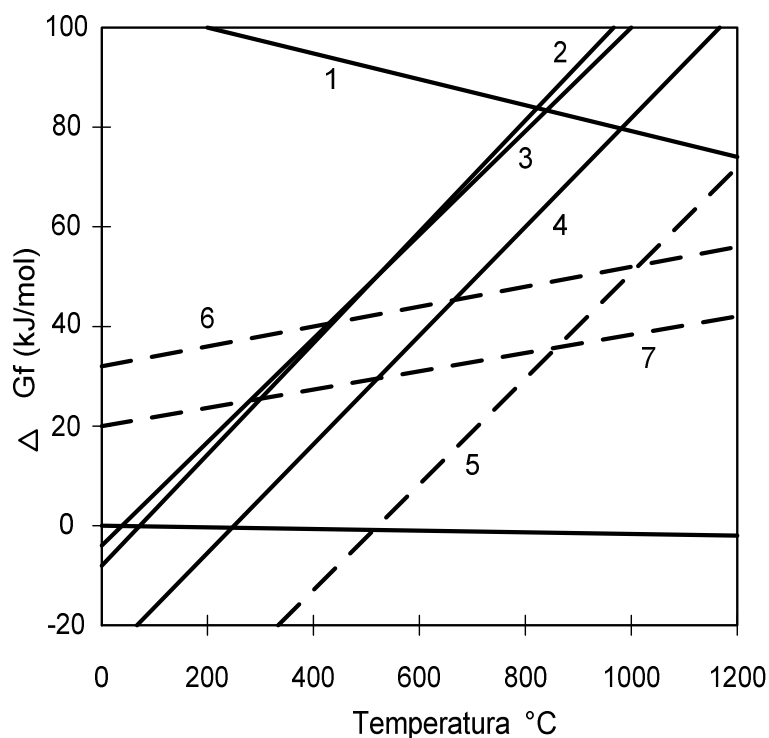
Energija veze (kJ/mol) za pojedine tipove ugljikovodika:

C–C	alifatska	297 kJ/mol
C–C	alifatski lanac na	
	aromatskom prstenu	335
C–H	alifatska	387
C–C	aromatska	402
C–H	aromatska	427
C=C	olefinska	523
C≡C		691

TOPLINSKO KREKIRANJE

Termodinamika:

- Većina CH su iznad 100⁰C termodinamički nestabilni - pozitivna ΔG_f (ΔG_f – promjena Gibbs-ove energije nastajanja CH iz elementarnih tvari) = kJ/mol



- samo *acetilen* ima “-“ nagib, stabilnost raste s T

- *etan* – nestabilan T > 200⁰C, *metan* T > 500⁰C, *n-oktan* T > 100⁰C - (ΔG_f pozitivna)

- stabilnost *n-alkana* manja s porastom broja C-atoma

- *alkeni (etilen) i aromati (benzen)* - manja ovisnost o T. Kod viših T su stabilniji od alkana, dok su kod nižih T manje stabilni od njih.

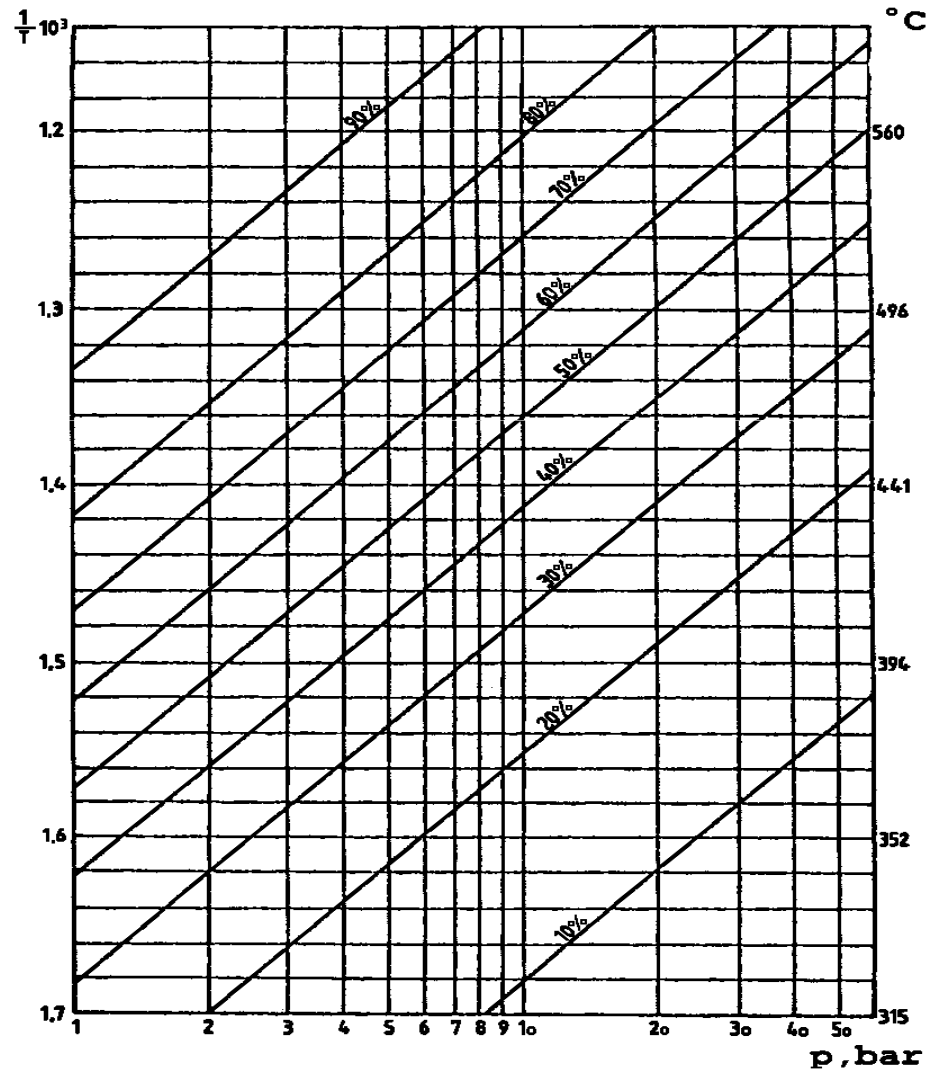
- Brzina krekiranja povoljna za T > 400⁰C - većina procesa u području 450-650⁰C

TOPLINSKO KREKIRANJE

- Reakcije krekiranja alkana više molekulske mase zbivaju se do visokih konverzija i pri relativno niskim temperaturama. Raspodjela produkata praktično je kontrolirana brzinama reakcija.
- Alkani manje molekulske mase, npr. 90%-tna konverzija butana u etan i etilen zbiva se pri tlaku od 2 bara i temperaturi od oko 500°C. Pri tim uvjetima za reakciju dehidrogenacije ravnotežna konverzija je oko 15%.

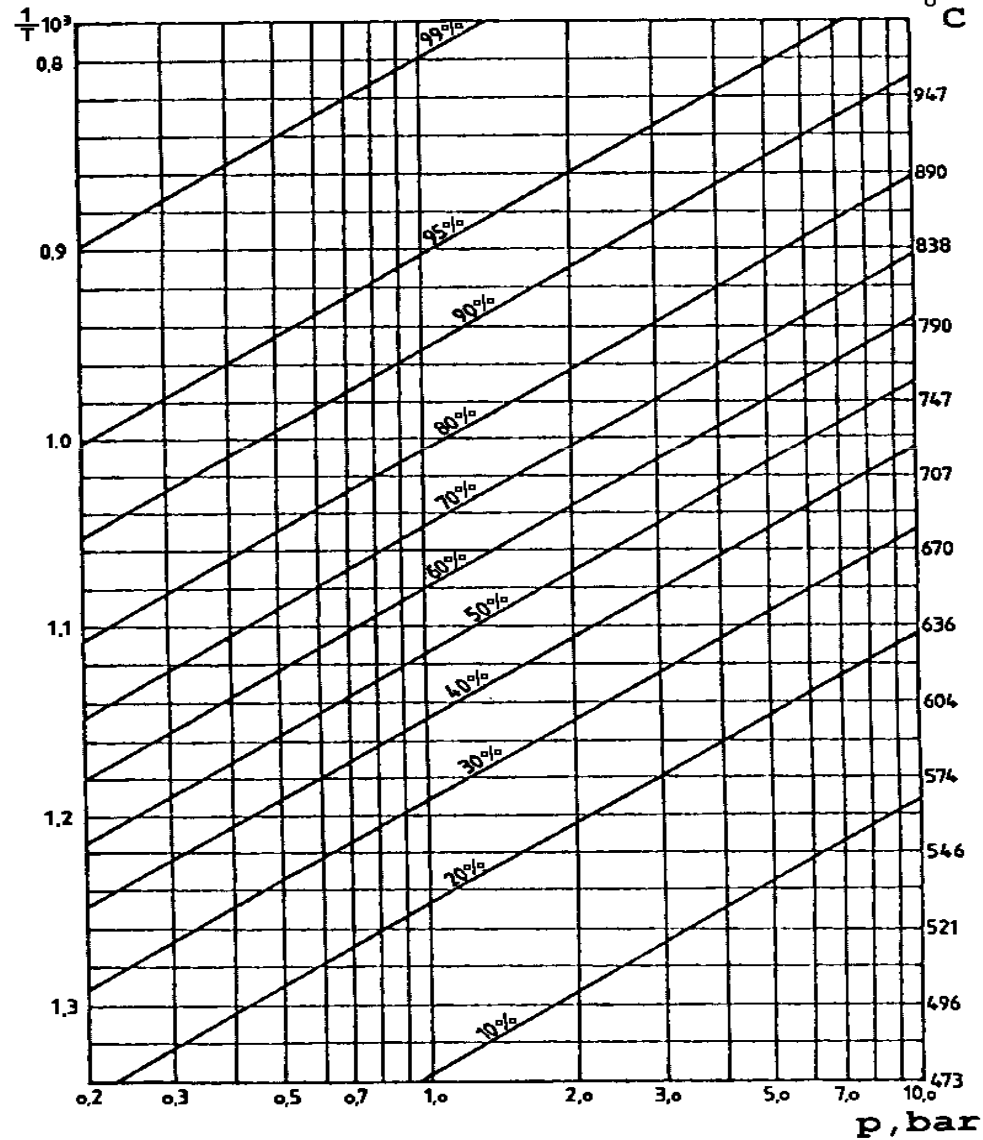
TOPLINSKO KREKIRANJE

Termodinamička ravnoteža za reakciju: $C_4H_{10} \leftrightarrow C_2H_6 + C_2H_4$



TOPLINSKO KREKIRANJE

Termodinamička ravnoteža za reakciju: $C_4H_{10} \leftrightarrow C_4H_8 + H_2$



TOPLINSKO KREKIRANJE

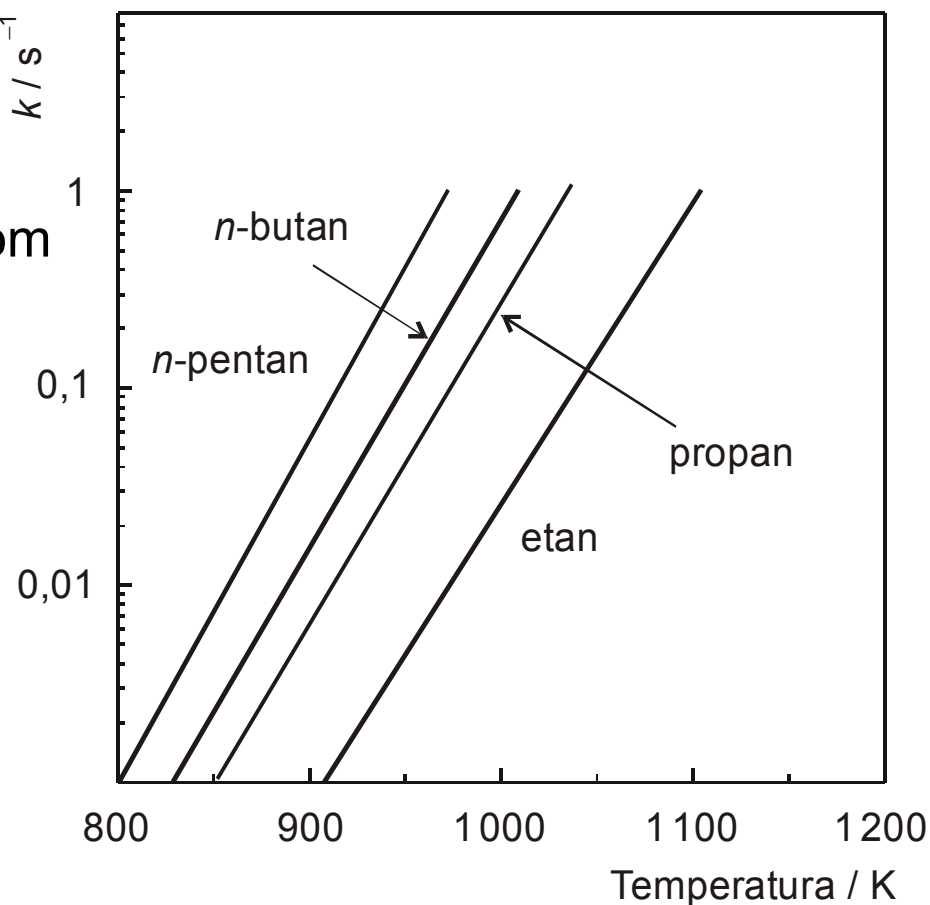
Kinetika:

- Konstante brzine reakcije, te vrijednosti energije aktivacije (E_a) i predeksponencijalnog koeficijenta (A), Arrheniusove jednadžbe: $k = A \exp(-E_a / RT)$ značajno ovise o vrsti reakcije.

E_a – najveća za reakcije inicijacije k/s
(određuje brzinu ukupne reakcije)
 $E_a = 0$ za reakcije terminacije

- Utvrđeno je da se u homolognom nizu nižih alkana brzina reakcije u ovisnosti o temperaturi znatno mijenja, i izravno je razmjerna njihovoj molekularnoj masi.
- Reakcija razgradnje je pretežito reakcija prvoga reda:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C} \rightarrow t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{1}{(1-c)}$$



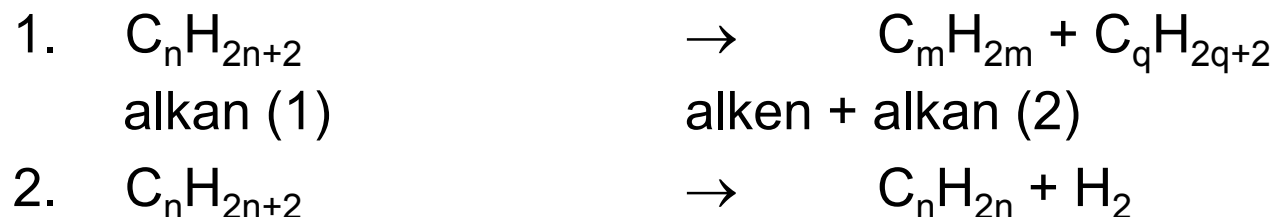
TOPLINSKO KREKIRANJE

Reakcije:

Alkani: - cijepanje C-C veze lakše je s porastom veličine molekule:



A.

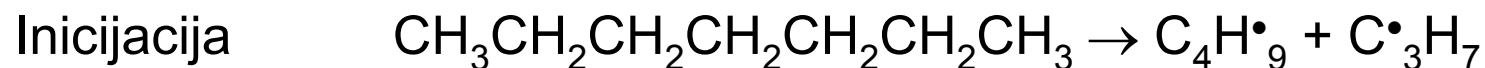


Viša temperatura, niži tlak - pucanje na kraju lanca

- nastaje više laganih produkata.

B.

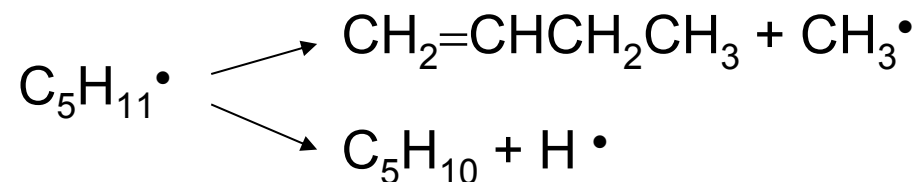
Lančana reakcija:



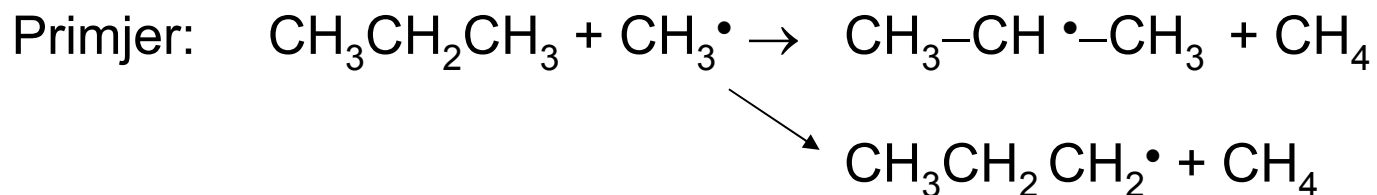
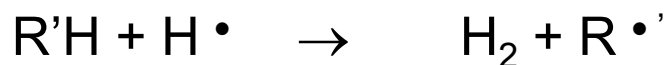
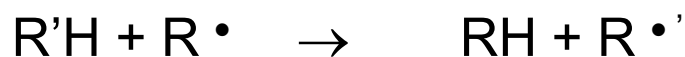
TOPLINSKO KREKIRANJE

Veći radikali - reakcije širenja lanca (propagacija):

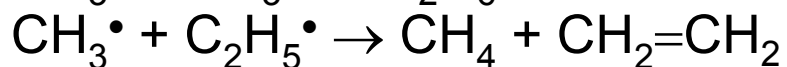
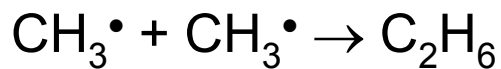
1. Razgradnja (β -cijepanje) - alken i novi radikal:



2. Reakcije s molekulama CH (H - prijelaz):



3. Terminacija:

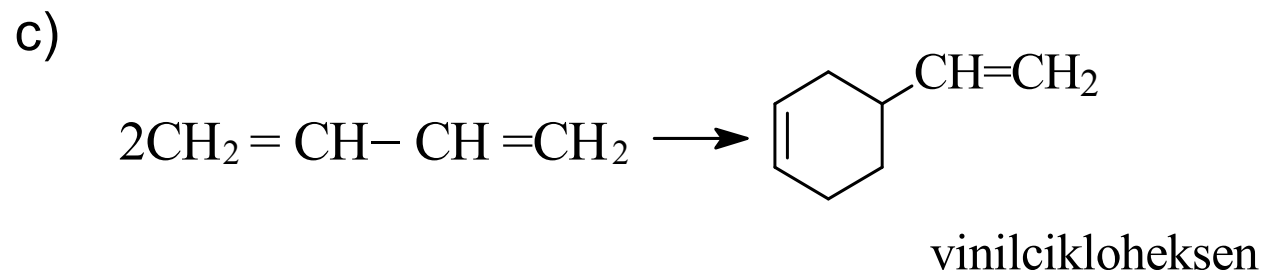
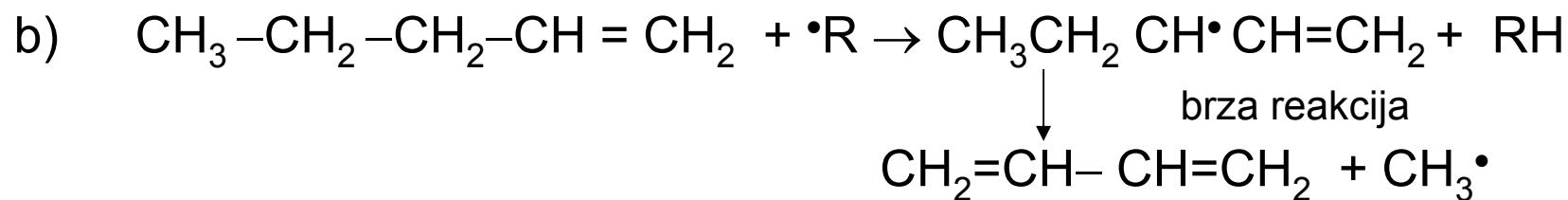
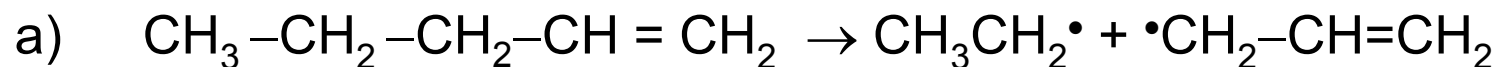
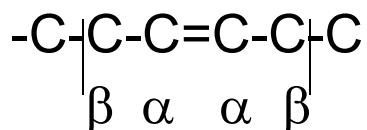


TOPLINSKO KREKIRANJE

Alkeni: - nisu prisutni u početnoj sirovini već kao produkti u toku razgradnje. Pri nižim temperaturama i visokom tlaku → polimerizacija:

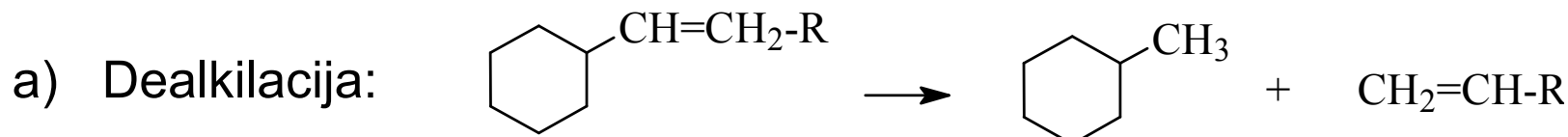


Najslabija veza u molekuli alkena je C-C veza u β položaju prema =

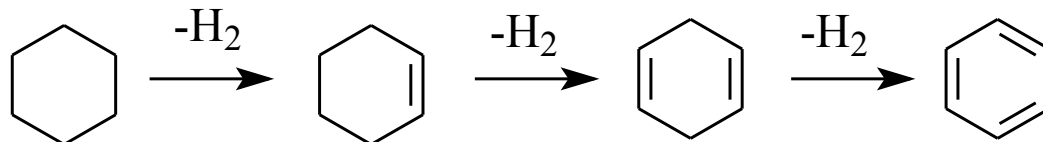


TOPLINSKO KREKIRANJE

Cikloalkani:



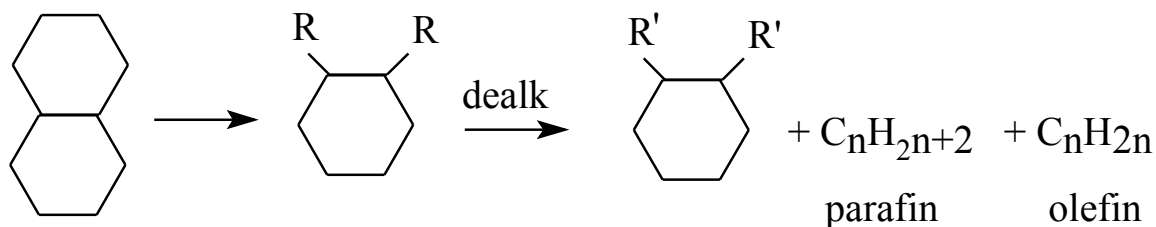
b) Dehidrogenacija:



Nastaju cikloalkeni
i aromati

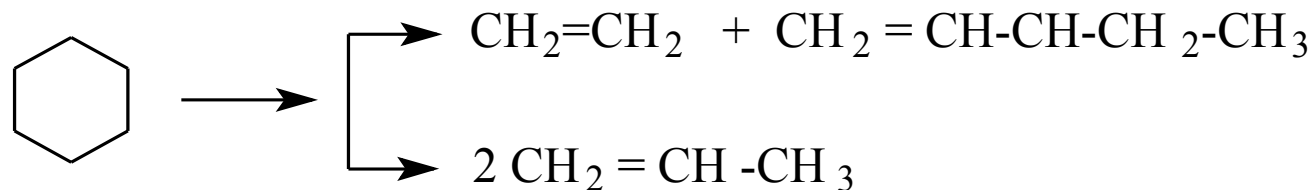
c) Deciklizacija:

1. Policiklički:



2. Monociklički

a) pri 550-600°C stvaraju 2 alkena:



TOPLINSKO KREKIRANJE

Procesi:

KOKSIRANJE (Koking)

Cilj: Konverzija teških sirovina (ostataka) u lakše produkte + dobivanje koksa (polikondenzirani aromatski CH s malim udjelom vodika).

Sirovina: atmosferski + vakuum ostatak + ostatak visbreakinga

Iscrpak na koksu (t/m³ sirovine):

$$C = 60,8 - 2,08 As + 0,018 As^2 \quad (As = API sirov.)$$

1. Komorno (produženo) koksiranje
2. Tekuće koksiranje (u fluidiziranom sloju)

TOPLINSKO KREKIRANJE

Koksiranje - procesne varijable

Temperatura:

- utječe na prinos i kvalitetu koksa – održava se unutar uskih granica
- Previsoke T - smanjuju prinos uz povećanje tvrdoće koksa. Također se povećava stvaranje koksa u cijevima peći.
- Preniske T - povećavaju prinos i smanjuju tvrdoću koksa.

Tlak:

- niži tlak utječe na povećanje iscrpka benzina i plinskog ulja, a viši tlak povećava iscrpak koksa.

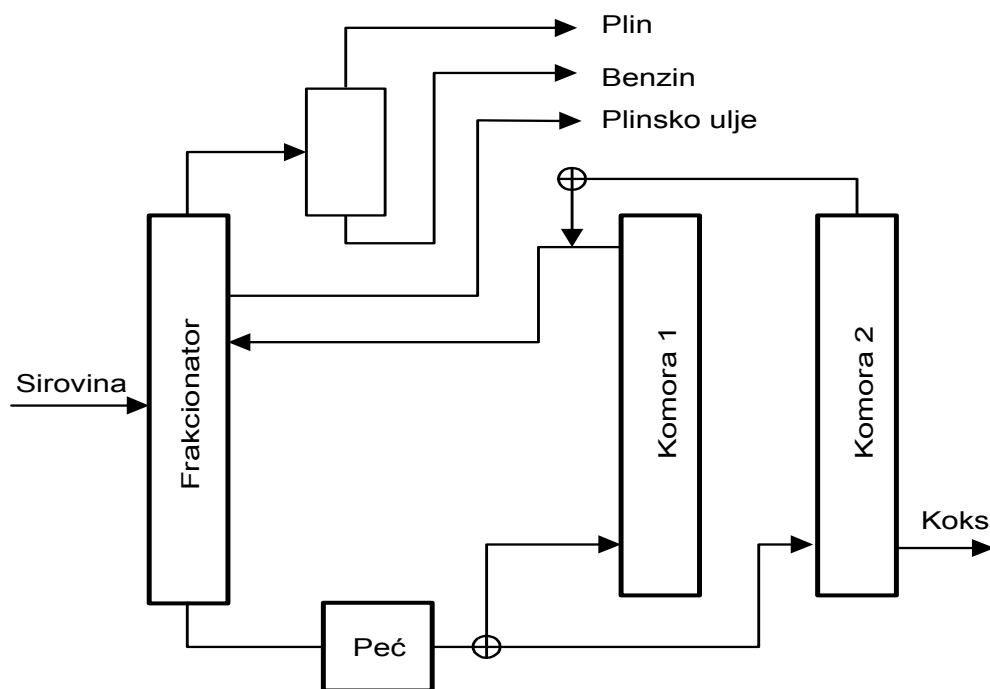
Omjer recirkulacije:

- (vol. rec.teškog plinskog ulja/vol.sirovine) – isti učinak kao tlak.
- Porastom omjera povećava se iscrpak koksa, a smanjuje benzina i plinskih ulja. Proces se vodi uobičajeno pri niskim omjerima (do 1.5) radi povećanja iscrpka destilata – plinska ulja su sirovine za hidrokreking ili FCC.

TOPLINSKO KREKIRANJE

1. Komorno, produženo (delayed) koksiranje

Sirovina - peć (~520°C) - koksne komore - frakcionator (plin, benzin, pl.ulje)



- Peć - primarne reakcije krekiranja (“odgođeno koksiranje”)
- Koksna komora: temp. 450°C, dugo vrijeme zadržavanja - sekundarne reakcije krekiranja i kondenzacije - koks + ugljikovodične pare.

U vremenu od 24 sata komora ispunjena spužvastim koksom - stripiranje vodenom parom - postupak vađenja koksa - kalciniranje radi smanjenja udjela hlapivih komp. (zeleni koks ~ 10%, a kalcinirani < 0.3% hlapiv.)

TOPLINSKO KREKIRANJE

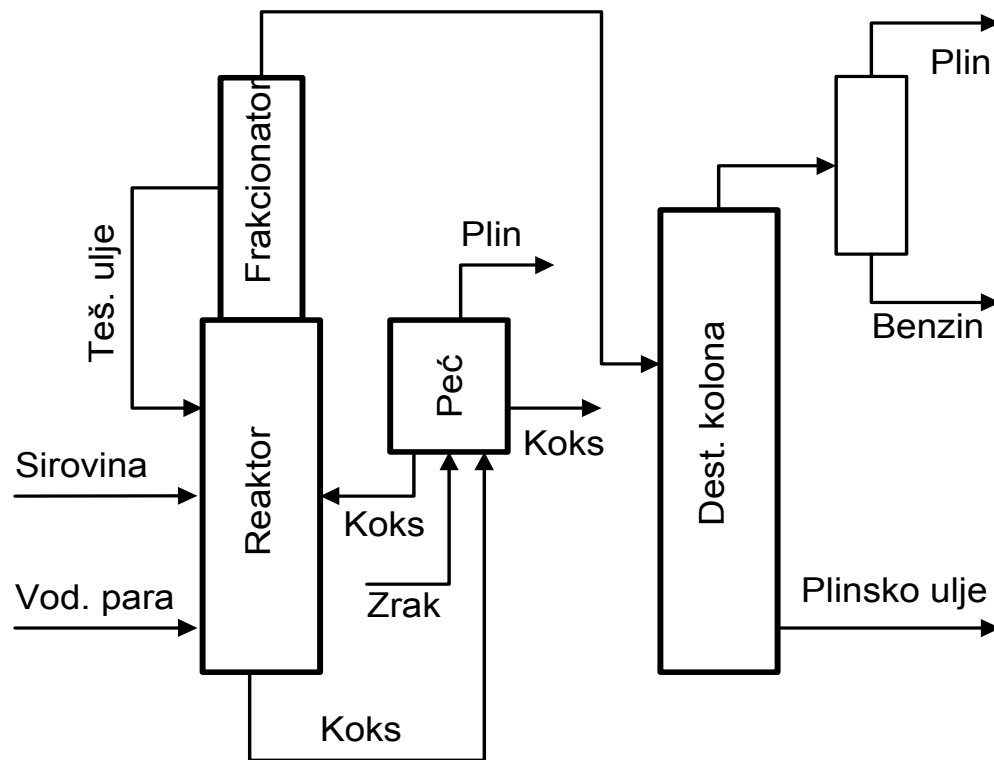
- Proizvodi procesa koksiranja su: plin (10%), benzin (10-20%), plinsko ulje (50-60%), koks (20-30%).

2. Proces koksiranja u reaktoru (fluidizirani sloj)

- Sirovine: destilacijski ostaci (s visokim sadržajem sumpora).
- Uređaj se sastoji od peći, reaktora i frakcionacijskih kolona.
- Reaktor i peć povezane su cijevima U oblika - kroz njih kontinuirano cirkuliraju čestice koksa između reaktora i peći.

TOPLINSKO KREKIRANJE

- predgrijana sirovina - reaktor ; viša temp. ($\sim 550^{\circ}\text{C}$) i kraće vrijeme zadržavanja u odnosu na komorno koksiranje - niži prinosi koksa, uz više tekućih produkata. Koks se taloži na dnu reaktora i vraća u peć.
- sirovina se u reaktoru miješa sa fluidiziranim česticama koksa iz peći (temp. $\sim 650^{\circ}\text{C}$) uz dodavanje zraka radi spaljivanja dijela koksa -



prijenos topline u reaktor (endotermne reakcije krekiranja).

- frakcionacija:
plin, benzin, plinsko ulje

TOPLINSKO KREKIRANJE

Iskorištenja i svojstva proizvoda komornog koksiranja različitih sirovina (vakuum ostaci)

Sirovina	I	II
Kraj destilacija °C	485	540
Specifična gustoća, d_4^{20} , g cm ⁻³	0,980	1,012
Conradson ugljik, mas. %	5,2	15,6
Sumpor, mas. %	0,6	3,4
Metali (Ni+V), mg/kg	50	90
Iskorištenja		
C ⁴ , mas%	6,2	9,2
Benzin C ₅ -195 °C, mas. %	18,5	17,4
Specifična gustoća, d_4^{20} , g cm ⁻³	0,74	0,745
Sumpor, mas. %	0,1	0,5
Plinsko ulje 195 °C+, mas.%	65,3	48,5
Specifična gustoća, d_4^{20} , g cm ⁻³	0,919	0,902
Koks, mas.%	10,0	24,9
Sumpor, mas.%	1,1	5,1

TOPLINSKO KREKIRANJE

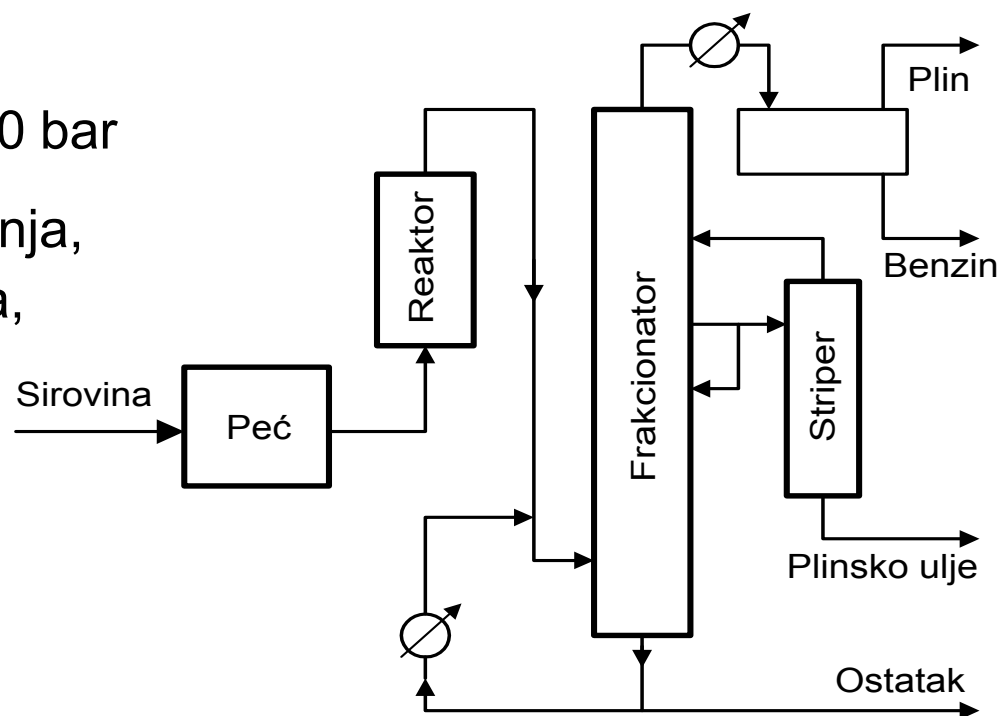
LOM VISKOZNOSTI (visbreaking) - blaži oblik toplinskog krekiranja.

Sirovina: atmosferski + vakuum ostatak

Cilj: smanjenje viskoz. i t. tečenja ostatka (lož ulja) + vrijedniji produkti

1. Proces s reaktorom

- Cijevna peć: 450°C / 4 -20 bar
- Reaktor - reakcije krekiranja, duže vrijeme zadržavanja, niža temperatura i tlak - niži troškovi u odnosu na proces bez reaktora
- Frakcionator



Produkti: plin + benzin (5%), pl. ulje (15%), ostatak (lož ulje) (80%).

TOPLINSKO KREKIRANJE

2. Proces bez reaktora - cijevna peć (pipe-still) - potrebna viša temperatura (480°C) uz kraće vrijeme zadržavanja za postizanje određenog stupnja konverzije – opasnost od koksiranja u cijevima peći – dodavanje vode.

Bez obzira na izvedbu procesa – potrebno nakon određenog vremena zaustaviti rad postrojenja radi postupka dekoksidiranja.

Prednosti procesa s reaktorom:

- Potrošnja goriva je manja za 20-30%.
- Vrijednost investicija niža je za 10 do 15 %.
- Stvaranje koksa sporije – produžen vijek rada postrojenja.

TOPLINSKO KREKIRANJE

Iskorištenje kao funkcija oštine visbreaking procesa - postrojenje s reaktorom:

Sirovina			
Vrsta	Vakuumski ostatak		
Gustoća, °API	8.05		
Specifična gusoća, d_{15}^{15}	1.014		
Viskoznost (100 °C), eSt	736		
Sumpor, mas. %	5.35		
Dušik, mas. %	0.37		
Con. ugljik, mas. %	17.5		
Iskorištenje na produktima			
Temperatura, °C	440	450	455
Vrijeme zadržavanja	(t)	(t)	(1.5t)
H ₂ S, mas. %	0.20	0.44	0.68
C ₁ -C ₂ , mas. %	0.26	0.44	0.68
C ₃ -C ₄ , mas. %	0.71	1.18	1.33
C ₅ - (150 °C)EP, mas. %	1.80	4.30	7.28
150-250 °C, mas. %	1.81	4.44	7.51
250-375 °C, mas. %	5.86	9.24	13.94
Vakuumsko plinsko ulje, mas. %	12.02	16.00	18.54
Ostatak, mas. %	77.54	64.00	50.3

KATALITIČKO KREKIRANJE

- proces toplinske razgradnje ugljikovodika uz sudjelovanje katalizatora (zeoliti), s ciljem pretvorbe CH iz višeg destilacijskog područja u frakciju benzina, uz ostale produkte (mehanizmi reakcija karbokationa)

Razvoj:

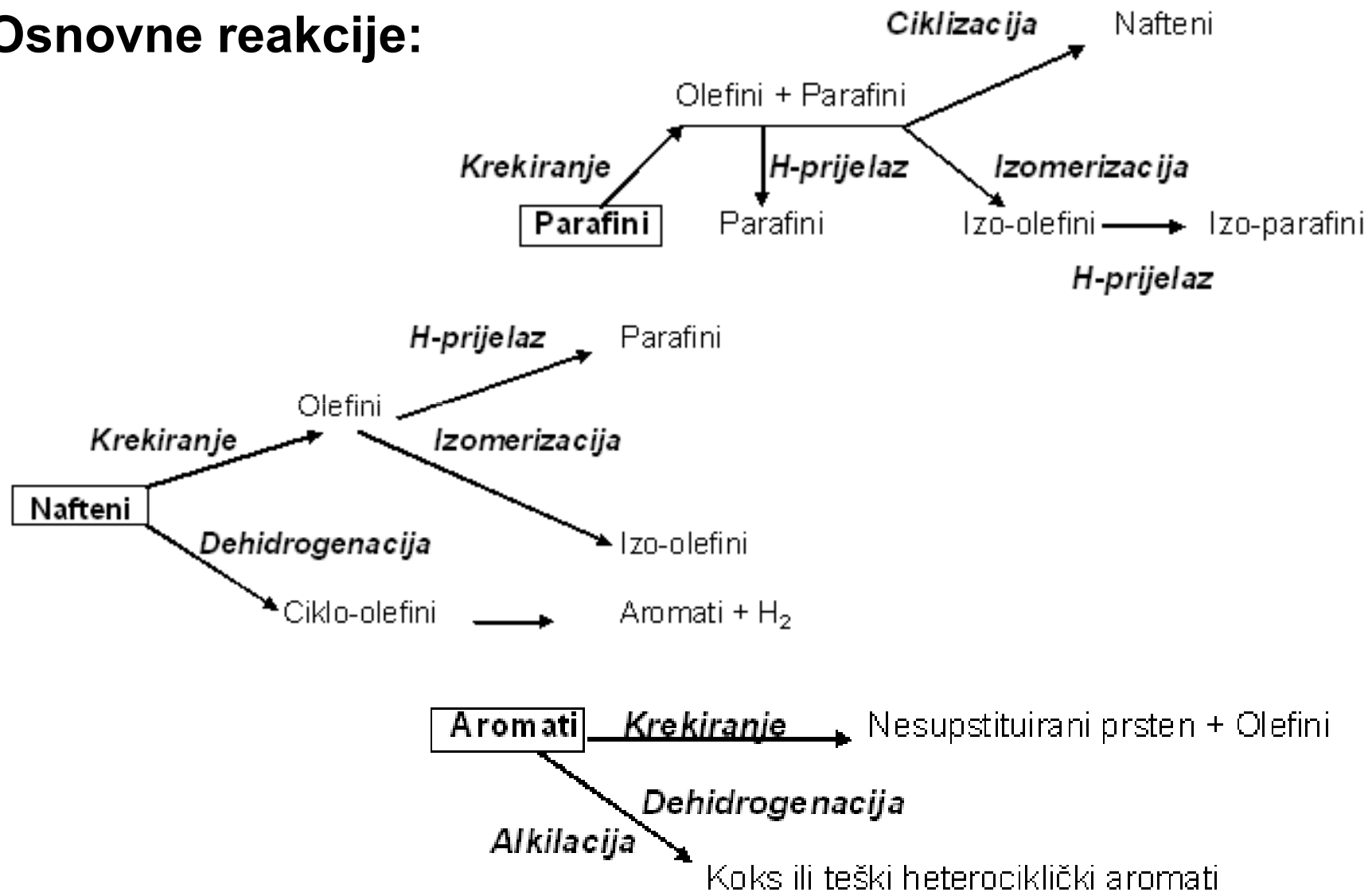
Period	Proces	Namjena
< 1928.	Toplinsko krekiranje	benzin, olefini
1928.	E. Houdry: reaktor s fiksnim slojem kat. katalizatora: glina (obrada s H ₂)	veći prinos benzina bolja kvaliteta
1930-35.	Reaktor s fluidiziranim slojem (FCC), Si-Al amorfni kat.	kontinuirani proces

KATALITIČKO KREKIRANJE

Period	Proces	Namjena
1935-50.	FCC - optimiranje procesa	postaje najvažniji sekundarni proces prerade
1960.	Zeolitni katalizatori (sintetski kristalni Al - silikati)	velika aktivnost. kat., bolja selektivnost, manje nastajanje koksa
1970.	Poboljšanje konstrukcije reaktora	jednostavnija konstruk. manji troškovi
> 1970.	Automatizacija (vođenje procesa uz računalo Novi katalizatori	veći udio "težih" sirovina, optimalni uvjeti

KATALITIČKO KREKIRANJE

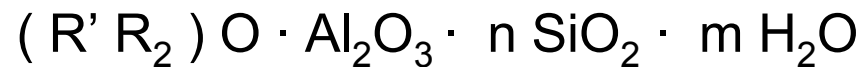
Osnovne reakcije:



KATALITIČKO KREKIRANJE

Katalizatori:

- Nekad: amorfni aluminosilikati s niskim ($\approx 13\%$) ili visokim ($\approx 27\%$) udjelom Al_2O_3 .
- Danas: katalizatori zeolitnog tipa, općenitog sastava:



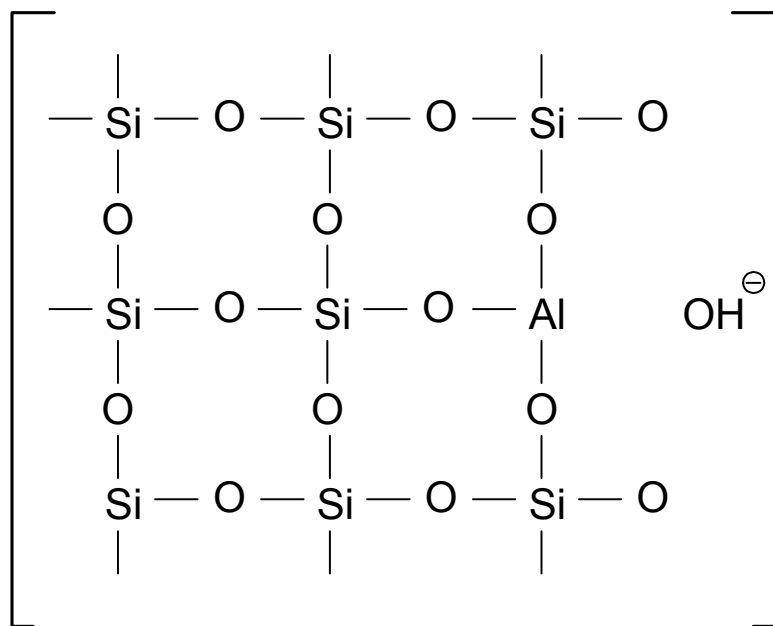
R'.....kationi zemnoalkalijskih metala

R.....kationi alkalijskih metala

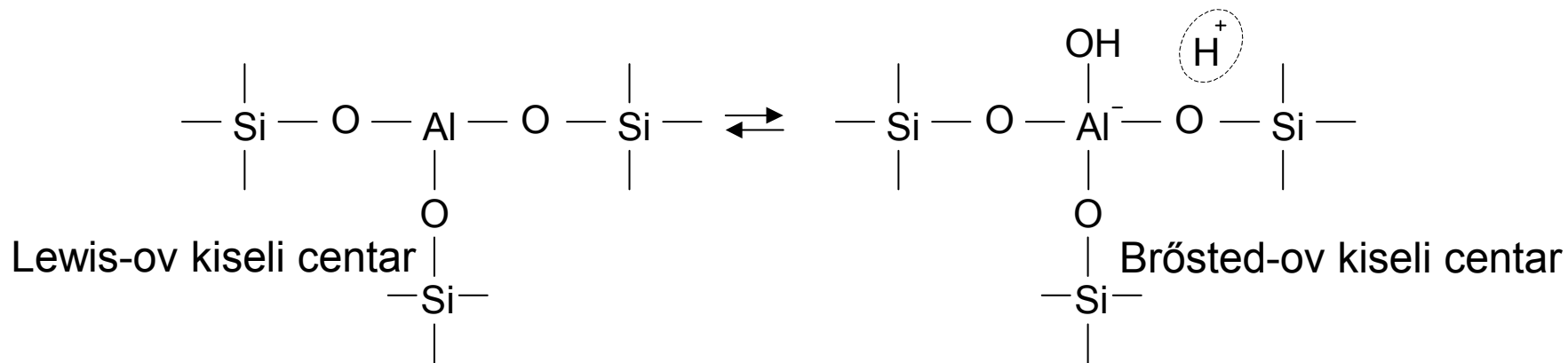
$n = 2-12$

$\text{H}_2\text{O} \approx 2\%$

KATALITIČKO KREKIRANJE



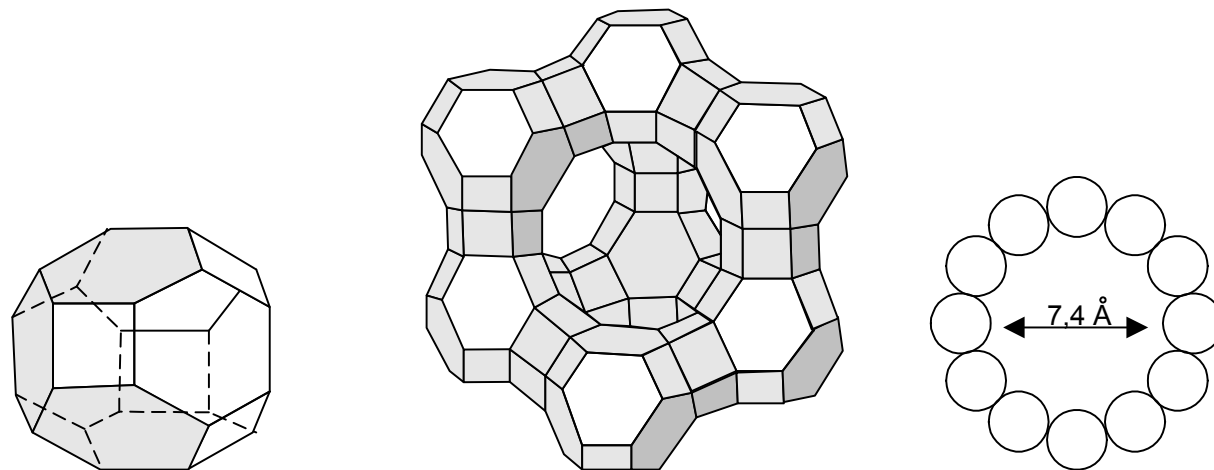
- Zamjena Si s Al - daje anionski karakter kiselog centra (AlO_4^-). Nastali H^+ ioni adiraju se na = vezu olefina - karbokation
- Ravnoteža naboja - Na^+ -ionima - mala katalitička aktivnost
- Kationi elemenata rijetkih zemalja (Y,La,Ce...) povećavaju aktivnost i stabilnost katalizatora



KATALITIČKO KREKIRANJE

Struktura zeolita:

- Trodimenzionalne mreže $(\text{SiO}_4)^{4-}$ i $(\text{AlO}_4)^{5-}$ tetraedara, povezanih preko atoma kisika \rightarrow primarne strukturne jedinice koje stvaraju sekundarne strukturne jedinice, čijom kombinacijom nastaju trodimenzionalne prostorno mrežaste strukture zeolita.
- Y - zeolit \rightarrow oktaedarske jedinice, međusobno povezane preko heksagonalnih ploha u globalnu strukturu zeolita.



KATALITIČKO KREKIRANJE

- **Y-zeolit** - veličina pora: 0.8-0.9 nm, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3-6$
- **X-zeolit** - veličina pora: 0.8-1.3 nm, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2-3$

U odnosu na amorfne aluminosilikate karakterizira ih:

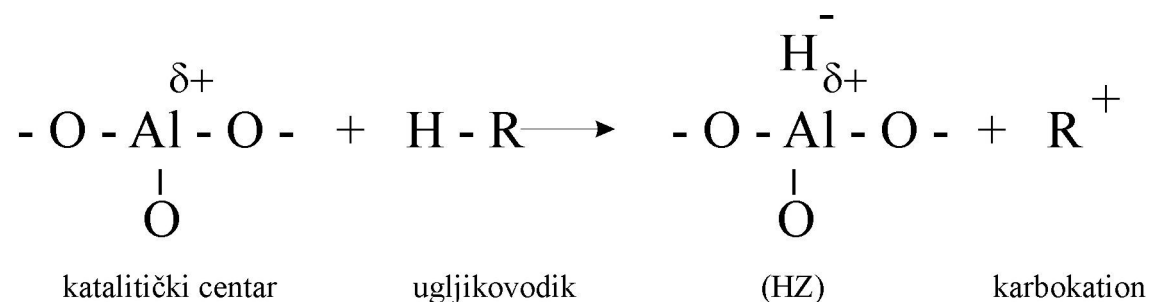
- visoka selektivnost
- velika aktivnost
- otpornost prema neugljikovodičnim spojevima (otrovi S i N)
- smanjena sklonost nastajanju koksa
- mogućnost podešavanja kiselosti (promjena omjera Si/Al), što omogućuje široku primjenu kao katalizatora.

KATALITIČKO KREKIRANJE

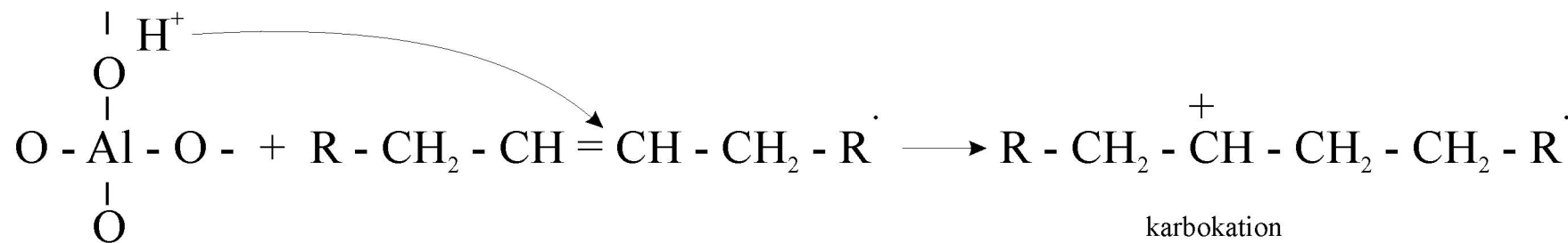
Reakcijski mehanizam (mehanizam karbokationa):

Nastajanje:

1. Vezanje H⁻ iona iz molekule alkana na Lewis-ov kiseli centar:



2. Adicija protona (Brönsted-ov kiseli centar) na = vezu olefina:



katalitički centar

KATALITIČKO KREKIRANJE

Reakcije:

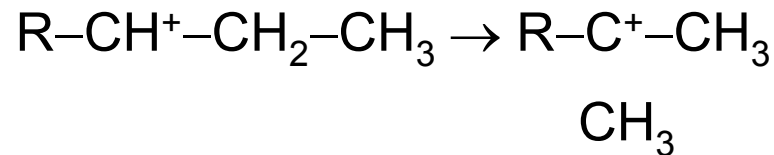
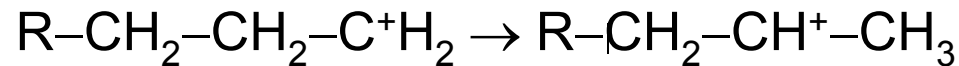
- Reaktivnost ugljikovodika u procesu katalitičkog krekiranja raste u nizu:
 - nesupstituirani aromati
 - parafini
 - polimetil aromati
 - nafteni
 - alkil benzeni (s dužim bočnim lancima)
 - olefini
- Karbokationi - nastali iz molekula olefina i parafina na kiselim kat. aktivnim centrima - vrlo reaktivni i odgovorni za gotovo sve reakcije u procesu.
- Brzine stvaranja i nestajanja ovise o njihovoj stabilnosti, koja opada u nizu:

tercijarni > sekundarni > primarni

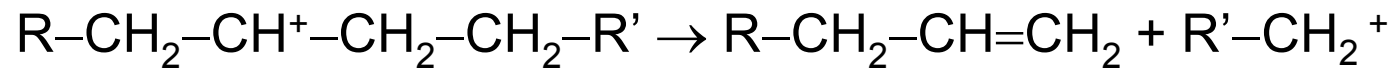
KATALITIČKO KREKIRANJE

Parafini (alkani):

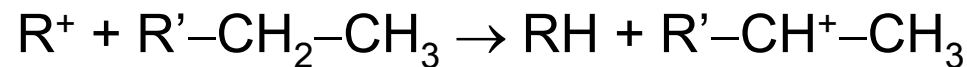
1. Izomerizacija:



2. β -cijepanje:



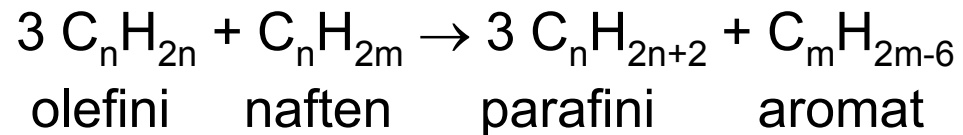
3. H - prijelaz (H⁻ iz molekule ugljikovodika):



KATALITIČKO KREKIRANJE

Olefini (alkeni):

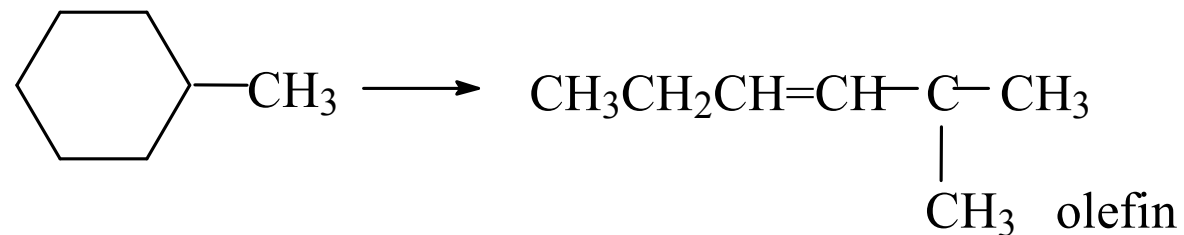
- najreaktivniji ugljikovidici u procesu katalitičkog krekiranja.
- konverzija u olefine manje molekulske mase (krekiranje)
- izomerizacija - nastaje smjesa izomera. Tercijarni olefini - vrlo reaktivni - stupaju u reakcije prijelaza vodika:



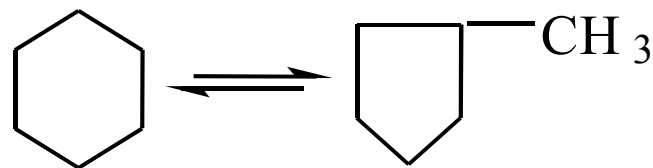
KATALITIČKO KREKIRANJE

Nafteni (cikloparafini):

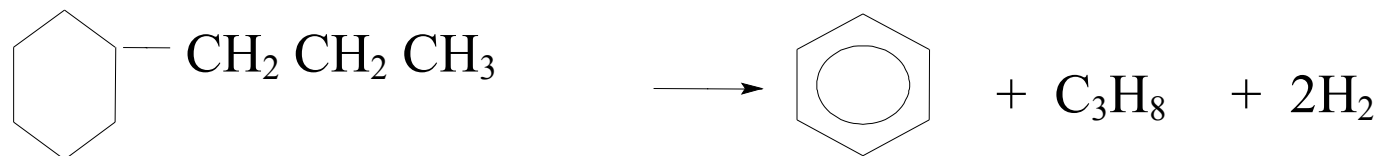
1. Deciklizacija:



2. Izomerizacija prstena:



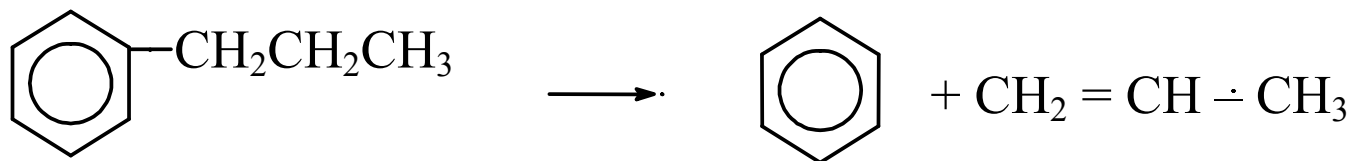
3. Dehidrogenacija i dealkilacija:



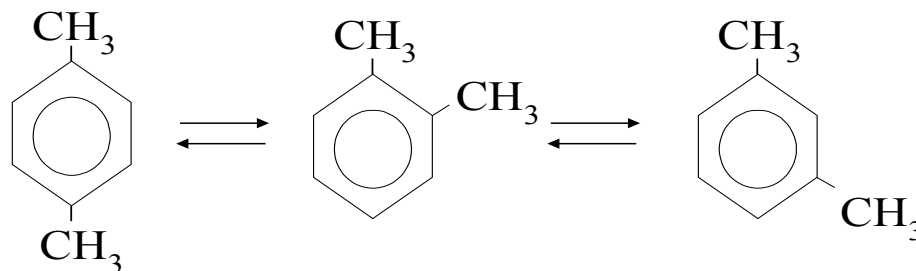
KATALITIČKO KREKIRANJE

Aromati:

1. Dealkilacija:



2. Premještanje metilnih skupina kod polimetilnih homologa benzena:



3. Kondenzacija - nastajanje kondenziranih policikličkih CH – koks

KATALITIČKO KREKIRANJE

Termodinamika i kinetika:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

$$-\Delta G = RT \ln K \quad (2)$$

$$\ln K = - \Delta G / R \quad (3)$$

Ako je ΔH pozitivna (endotermna reakcija) - K se povećava s porastom temperature.

- endotermne reakcije: krekiranje, dealkilacija, dehidrogenacija
- egzotermne reakcije: prijelaz vodika, ciklizacija, izomerizacija

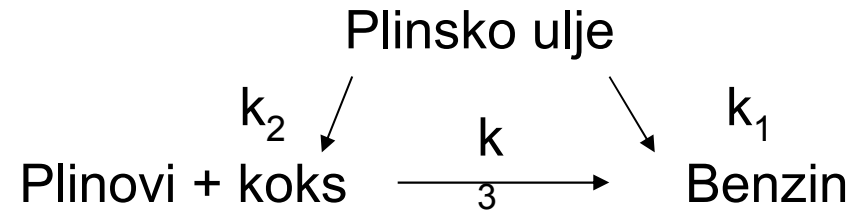
Reakcijska smjesa (plinsko ulje) je vrlo kompleksna - kinetika procesa može se opisati uz pomoć modelnih reakcija.

Reakcijske sheme uključuju karakteristične CH grupe (pseudokomponente).

KATALITIČKO KREKIRANJE

Primjer 1.

Campbell i Wojciechowski:



- Model pretpostavlja kinetičke izraze prvog reda za sve prisutne CH.

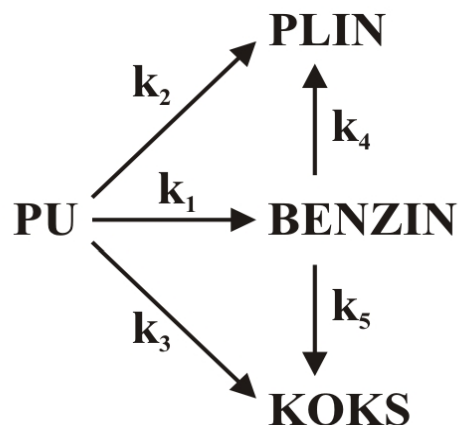
$$-dC_A / d\tau = (k_1 + k_2) C_A$$

- τprostorno vrijeme u nepokretnom katal sloju
- C_A ...koncentracija reakt. (plinsko ulje)
- k_1 i k_2 konstante brzine reakc.

KATALITIČKO KREKIRANJE

Primjer 2.

Četverekomponentni kinetički model temeljen je na pretpostavci četiri pseudokomponente : **plinsko ulje, plin, benzin i koks.**



Kinetički model

Pretpostavke:

- Krekiranje plinskog ulja - reakcija drugog reda.
- Reakcije nastajanja i nestajanja benzina, plina i koksa - reakcije prvog reda s obzirom na koncentraciju reaktanta.
- Nastajanje katalitičkog koksa funkcija je samo vremena kontakta - smanjivanje aktivnosti katalizatora proporcionalno je brzini nastajanja koksa.

KATALITIČKO KREKIRANJE

Jednadžbe brzina kemijskih reakcija u procesu krekiranja plinskog ulja dane su izrazima 1 do 4. Model obuhvaća 4 jednadžbe i 5 kinetičkih konstanti:

- Nestajanje plinskog ulja:

$$r_1 = ky_1^2\varphi$$

$$k = k_1 + k_2 + k_3$$

- Nastajanje benzina:

$$r_2 = [k_1y_1^2 - Ky_2]\varphi$$

$$K = k_4 + k_5$$

- Nastajanje plinske frakcije:

$$r_3 = [k_2y_1^2 + k_4y_2]\varphi$$

- Nastajanje koksa:

$$r_4 = [k_3y_1^2 + k_5y_2]\varphi$$

- Funkcija deaktivacije katalizatora: $\varphi = nA_c t^{n-1}$

KATALITIČKO KREKIRANJE

Popis oznaka

- K konstanta, $k_4 + k_5$, s^{-1}
- k_1 kinetička konstanta reakcije krekiranja plinskog ulja,
 $g_{cat}^{-1}cm^3s^{-1}$
- $k_{(2-5)}$ kinetičke konstante, s^{-1}
- $r_{(1-4)}$ brzina reakcije, $g_{kat}cm^{-3}s^{-1}$
- t vrijeme reakcije,
- y_i masenih udjeli komponenti
- φ funkcija deaktivacije katalizatora
- A_c konstanta funkcije deaktivacije katalizatora, -

KATALITIČKO KREKIRANJE

Utjecaj procesnih parametara

Fizikalno-kemijska svojstva katalizatora:

1. Utjecaj omjera Si / Al

- **Povećanje omjera Si/Al** - smanjenje katalitičke aktivnosti i povećanje stabilnosti katal.
- Smanjuje se gustoća katalitički aktivnih centara (Al) - **naglašene reakcije krekiranja** (monomolek.) u odnosu na reakcije prijelaza vodika (bimolekul.).

KATALITIČKO KREKIRANJE

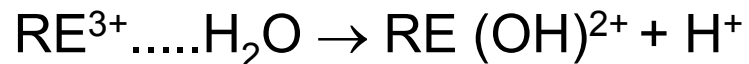
- Utjecaji:
- **niži prinosi benzina uz viši oktanski broj** - IOB posebno povećavaju olefinski ugljikovodici.
- **manja** sklonost stvaranju **koksa** (smanjeni udjeli reakcija prijelaza vodika).
- **viši prinosi plinske frakcije** (naglašene reakcije krekiranja).

Viši prinosi frakcije ukapljenog naftnog plina (C_3 - C_4) - poželjni ako se frakcija UNP-a koristi kao sirovina u procesima alkilacije i dobivanja oksigenata (MTBE) - dodatka motornim benzinima radi povećanja OB.

KATALITIČKO KREKIRANJE

2. Utjecaj kationa elemenata rijetkih zemalja - RE_2O_3 (eng.: rare earth; oksidi Y, La, Ce..)

- Veći sadržaj RE_2O_3 u strukturi zeolita - **povećava stabilnost i aktivnost katalizatora**. Povećana gustoća katalitički aktivnih centara - uvjetovana djelovanjem RE^{3+} kationa na polarizaciju molekula vode (nastajanje H^+ iona):



- Utjecaj: povećava se **selektivnost katalizatora za reakcije prijelaza vodika** u odnosu na reakcije krekiranja.
- Postižu se **viši prinosi benzina** (olefini se ne krekiraju u plin), ali povećana koncentracija **parafina utječe na smanjenje oktanskog broja benzina**.
- **Prinosi plinske frakcije su niži** (manje zastupljeno krekiranje), a koksa viši (povećano stvaranje aromata reakcijama prijelaza vodika - mogućnost kondenzacije, uz dehidrogenaciju).

KATALITIČKO KREKIRANJE

Fizikalna svojstva:

1. Otpornost prema trošenju

- Trošenjem čestica zbog međusobnih sudara i sudara sa stjenkama reaktora i regeneratora (oštri uvjeti u regeneratoru) - prosječna veličina čestica se smanjuje.
- Dio čestica može se pretvoriti u praškasti materijal i izgubiti preko ciklona-utjecaj na smanjenje aktivnosti cjelokupne katalitičke mase.

2. Specifična površina, volumen pora i nasipna gustoća

- Specifična površina – određuje se postupkom adsorpcije dušika na dekoksiranom uzorku, a važan je parametar za praćenje aktivnosti i stabilnosti katalizatora.
- Ukupna površina (m^2g^{-1}) - uključuje zeolitnu i matričnu komponentu.
- Zeolitna površina - primarno krekira plinsko ulje i ključna je za selektivnost katalizatora,
- Matrična površina - važna u krekiranju molekula velike molekulske mase (destilacijski ostaci).

KATALITIČKO KREKIRANJE

3. Raspodjela čestica

- Svojstvo koje daje važne informacije o cirkulacijskim karakteristikama i karakteristikama trošenja katalizatora, kao i o radu ciklona.
- Dobra cirkulacija katalizatora u FCC jedinici - postiže se kada čestice katalizatora imaju široku raspodjelu.
- Tijekom rada procesa događaju se promjene u raspodjeli veličine čestica, kao i u drugim fizikalnim svojstvima.

4. Stabilnost katalizatora

- Laboratorijski testovi termičke stabilnosti – provode se izlaganjem uzorka katalizatora utjecaju povišenih temperatura (540 i 870⁰C) u određenom vremenskom periodu (3-4 h). Utvrđuju se nastale promjene mjerenjem specifične površine i veličine jedinične ćelije (adsorpcijske metode, uz metodu difrakcije x-zraka).

KATALITIČKO KREKIRANJE

Svojstva sirovine:

- Sirovine u procesu katalitičkog krekiranja su destilati višeg vrelišta (područje : 350-550°C):
 1. vakuum plinska ulja su standardne sirovine - mogućnost dodavanja ostataka
 2. “teški” produkti sekundarnih procesa (koking, visbreaking, hidrokreking i sl.).
- Sastav sirovine utječe na djelotvornost katalizatora - veći sadržaj policikličkih CH u sirovini - veća vjerojatnost nastajanja koksa - brza deaktivacija katalizatora. Metali Ni i V - djeluju kao katalitički otrovi i promotori reakcija dehidrogenacije - nastajanje velike količine vodika (problemi u radu procesa i mogući utjecaj na prinose).
- Potrebna hidroobrada sirovine (posebno ako su dodani ostaci) - učinak smanjenog nastajanja koksa, uklanjanje S i N.
- Fizikalno-kemijske značajke sirovine utječu na raspodjelu produkata katalitičkog krekiranja - sirovine parafinskog tipa (veći faktor K) - viši prinosi frakcije benzina.

KATALITIČKO KREKIRANJE

	Sirovina 1	Sirovina 2
Svojstva sirovine:		
Gustoća, 15 ⁰ C, gcm ⁻³	0.905	0.935
Sumpor, mas. %	0.6	3.0
Faktor K	12.0	11.7
Prinosi:		
Plin, mas. %	6.8	7.0
Ukupno C ₃ , vol. %	10.4	9.6
Ukupno C ₄ , vol. %	13.6	12.6
Benzin C ₅ -210 ⁰ C	59.4	55.3
LCO 210-	16.6	18.5
350 ⁰ C, vol. %	6.2	9.5
Ostatak, vol. %	4.8	4.9
Koks, mas. %		

KATALITIČKO KREKIRANJE

Procesne varijable:

1. Temperatura u reaktoru

- Uobičajeno područje temperature: 480 - 540°C.
- Povećanjem temperature - povećava se konverzija i utječe na selektivnost za pojedinačne reakcije u procesu - u skladu s termodinamikom:
 - Prinosi benzina - rastu s povećanjem temperature do $\approx 520^{\circ}\text{C}$ zatim “prekrekiranje” - prijelaz u frakciju nižeg vrelišta - plin.
 - Oktanski broj benzina - raste s povećanjem temperature (posebno IOB - radi velike konc. olefinskih CH).

2. Omjer katalizator / sirovina

- Definira se kao omjer količine katalizatora (kg/h) i količine sirovine (kg/h) koji ulaze u reaktor.
- Može biti izražen i u volumnim jedinicama: [m³/h / m³/h].
- Važan parametar koji određuje oštrinu procesa - povećanje omjera C/O uvjetuje povećanje konverzije.

KATALITIČKO KREKIRANJE

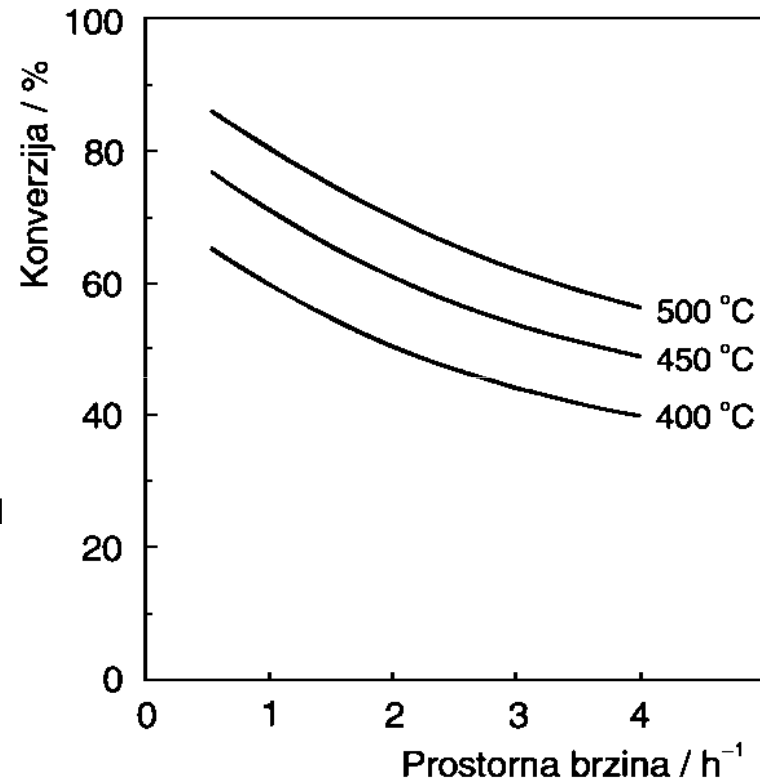
3. Prostorna brzina (vrijeme zadržavanja)

$$\Theta = \frac{60}{\text{WHSV} \times \text{C/O}}$$

Θ – vrijeme zadržavanja

WHSV- masena prostorna brzina, h^{-1}
(eng. weight hourly space velocity)

C/O – omjer katalizator/sirovina



Utjecaj prostorne brzine i temperature
na konverziju u procesu katalitičkog krekiranja

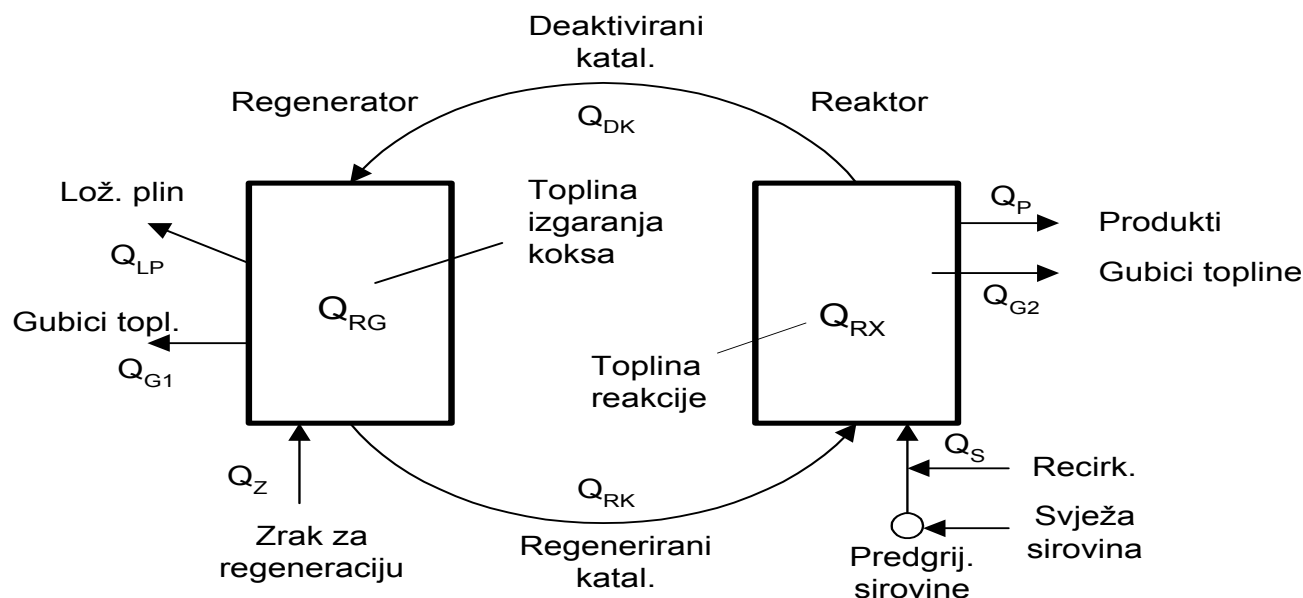
KATALITIČKO KREKIRANJE

4. Temperatura u regeneratoru

- Nije neposredno kontrolirani parametar – određuju ga cirkulacija katalizatora i temperatura predgrijavanja sirovine.
- Regenerator - spaljivanje koksa nastalog na česticama katalizatora - predaja topline cirkulirajućem katalizatoru (endotermni proces).

Bilanca topline: $Q_{RG} = [Q_P - Q_S] + [Q_{LP} - Q_Z] + [Q_{RX}] + [Q_{G1} + Q_{G2}]$

toplina			toplina	
izgaranja	[reaktor]	[regenerator]	reakcije	gubici
4.87	[3.22-1.00]	[1.93-0.42]	[1.14]	[0]



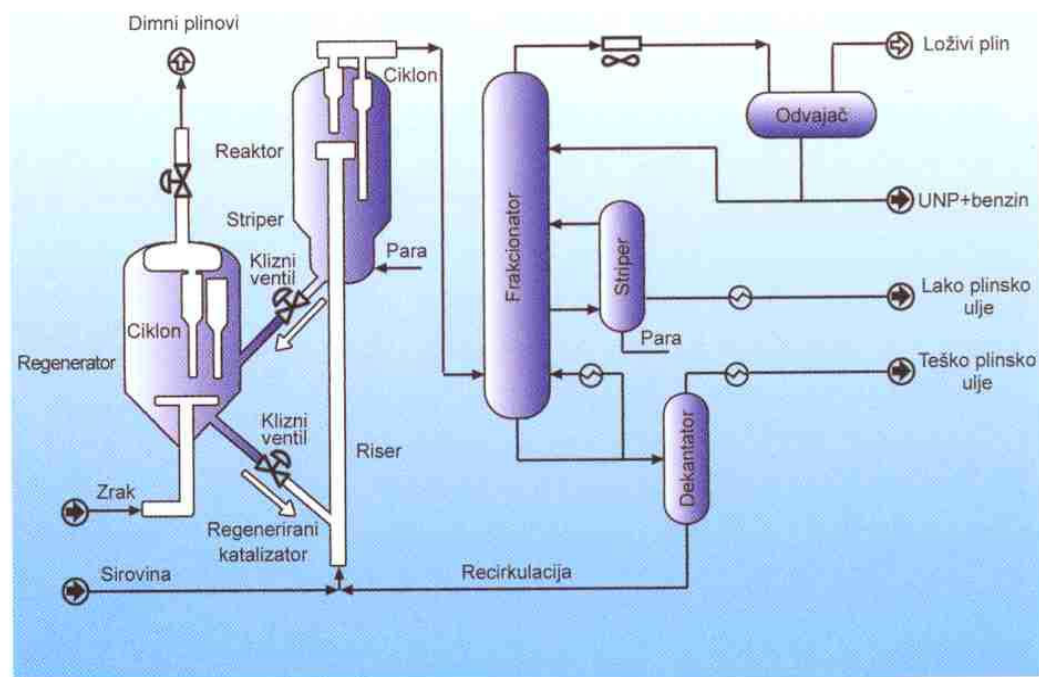
KATALITIČKO KREKIRANJE

Proces u fluidiziranom sloju (FCC)

- Sirovina (+ povratni tok) - zagrijavanje ($\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) i doziranje u cjevni dio rektora - miješanje s vrućim regeneriranim katalizatorom i zagrijavanje na reakcijsku temperaturu ($480\text{--}540\text{ }^{\circ}\text{C}$)- reakcije krekiranja – brzo razdvajanje katalizatora od CH para radi sprječavanja sekundarnih reakcija.

- Katalizator s $\sim 1\%$ adsorb. koksa skuplja se na dnu reaktora (zona stripiranja) i odvodi prema regeneratoru. Razlika tlaka na izlaznim ventilima oko 0.35 bara – osigurava kružni tok katal.

- U regeneratoru – miješanje katalizatora s vrućim zrakom u fluidiziranom sloju – spaljivanje koksa - povrat regeneriranog vrućeg katalizatora u reaktor.



- Produkti – preko ciklona iz reaktora na odvajanje u frakcionator – gubitak $2\text{--}3\%$ katalizatora – dodavanje iste količine svježag katalizatora.

KATALITIČKO KREKIRANJE

Produkti:

- **C₃-C₄** - frakcija ukapljenog naftnog plina – sirovina za alkilaciju, oligomerizaciju i procese dobivanja oksigenata (MTBE).
- **Benzin** – lakša frakcija ($t_v = 75...125^\circ\text{C}$) – moguća prerada u procesu katalitičkog reformiranja. Teža frakcija ($t_v = 125...210^\circ\text{C}$) – nakon uklanjanja S spojeva namješavanje u motorne benzene.
- **Lako cikličko ulje** – frakcija ($t_v = 200...350^\circ\text{C}$) – ovisno o cetanskom broju – komponenta dieselskih goriva ili loživog ulja.
- **Teško cikličko ulje** - frakcija ($t_v = 350...420^\circ\text{C}$) – sirovina za proces koksiranja ili komponenta loživog ulja.

Tri načina (područja) rada reaktora:

Područje	Srednji destilat	Benzin	Laki olefini
Radni uvjeti			
temperatura reaktora, °C	449-510	527-538	538-560
vrijeme zadržavanja	< Base	Base	> Base
omjer katalizator/sirovina	< Base	Base	> Base

KATALITIČKO KREKIRANJE

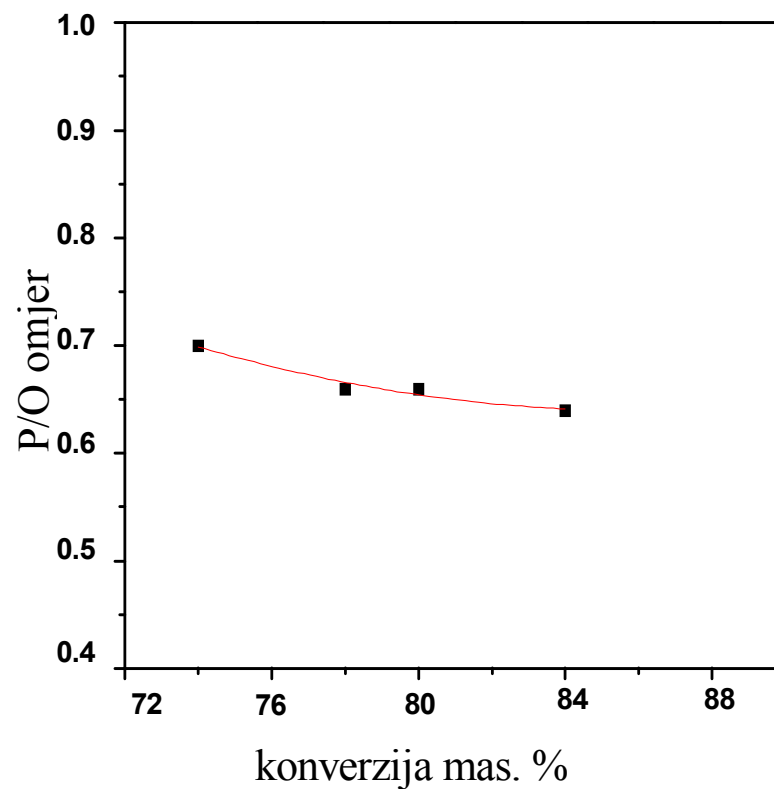
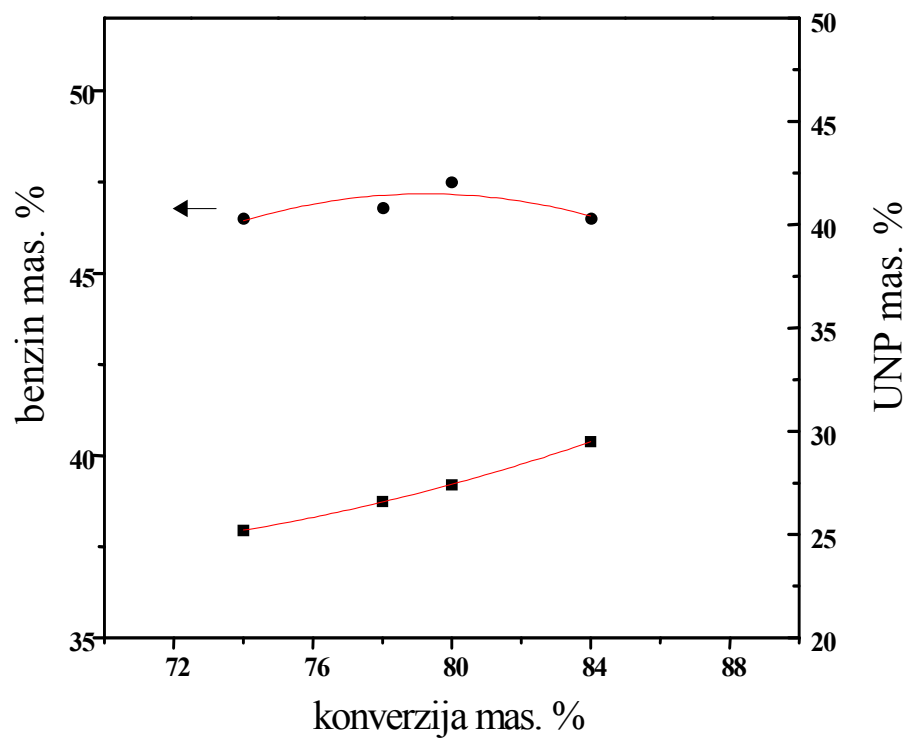
Područje	Srednji destilat	Benzin	Laki olefini
Sastav katalizatora			
zeolit	ReY	CSDY*	USY
udio zeolita, mas. %	15	30	40
udio RE ₂ O ₃ , mas. %	1-2	0.5-1.5	0
Prinosi produkata			
H ₂ S, mas. %	0.7	1.0	1.0
C ₂ -, mas. %	2.6	3.2	4.7
C ₃ , vol. %	6.9	10.7	16.1
C ₄ , vol. %	9.8	15.4	20.5
C ₅ +, Benzin, vol. %	43.4	60.0	55.2
LCU, vol. %	37.5	13.9	10.1
TCU, vol. %	7.6	9.2	7.0
Koks, mas. %	4.9	5.0	6.4

KATALITIČKO KREKIRANJE

Područje	Srednji destilat	Benzin	Laki olefini
Sastav produkata			
C ₃ -nezasićeni/C ₃ -zasićeni, vol. %	3.4	3.2	3.6
C ₄ -nezasićeni/C ₄ -zasićeni vol. %	1.6	1.8	2.1
Benzin			
90% predestiliranog volumena, °C	193	193	193
IOB	90.5	93.2	94.8
MOB	78.8	80.4	82.1
Lako cikličko ulje			
90% predestiliranog volumena, °C	350	316	316
viskoznost (50 °C), cSt	3.7	3.1	3.2
sumpor, mas. %	2.9	3.4	3.7
cetanski indeks	34.3	24.3	20.6

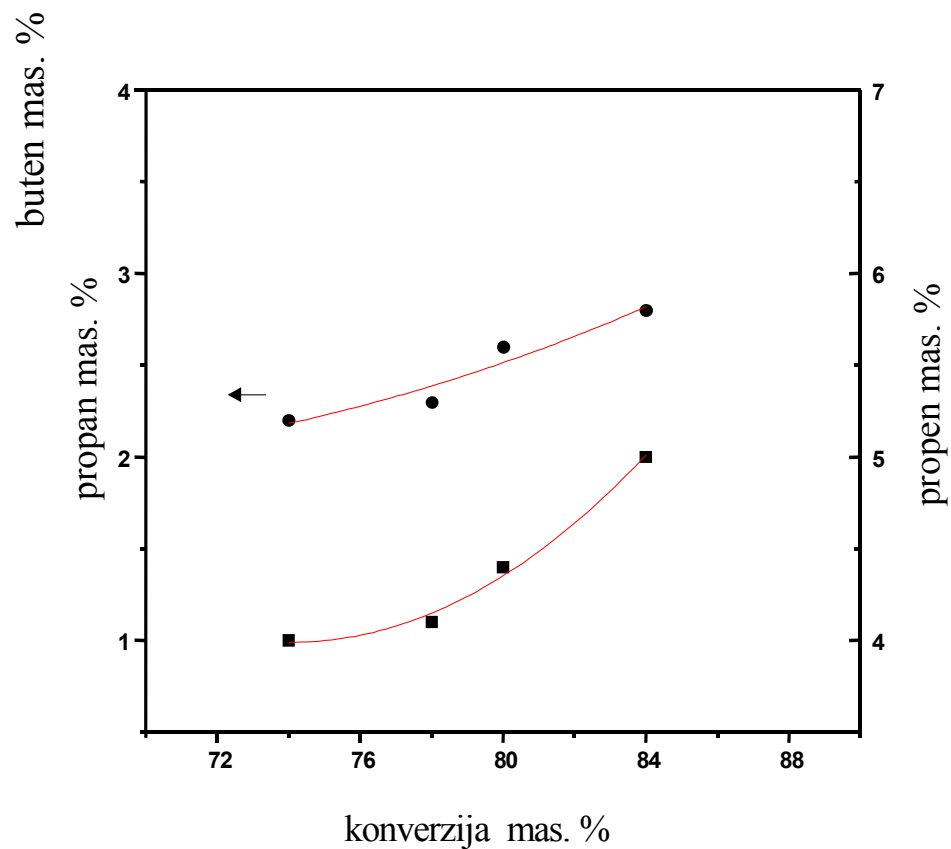
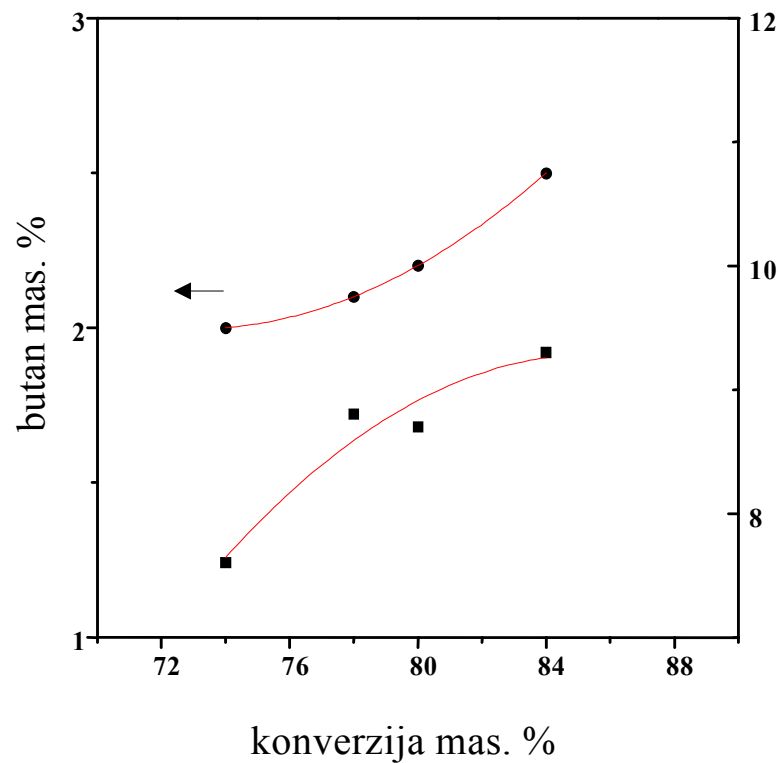
KATALITIČKO KREKIRANJE

MAT testiranja – primjeri:



KATALITIČKO KREKIRANJE

MAT testiranja – primjeri:



KATALITIČKO KREKIRANJE

MAT testiranja – primjeri:

