

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

**Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju**

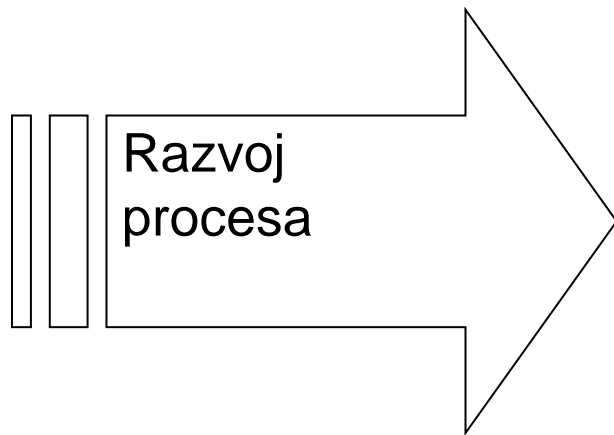
**Zagreb, Savska cesta 16 / II**



# **ZAŠTITA OKOLIŠA U PRERADBI NAFTE**

**Prof. dr. sc. Katica Sertić - Bionda**

# REFORMIRANJE BENZINA



- Zahtjevi automobilske industrije za visoko oktanskim gorivom
- Zakonske odredbe o zaštiti okoliša
- Proizvodnja BTX
- Proizvodnja  $H_2$

- Prvo katalitičko reformiranje: ranih 40-tih → **MoO<sub>3</sub>** katalizator  
→ brza deaktivacija
- 1949. god. → UOP Platforming (**Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** katalizator)
- 1969. god. → bimetalni katalizator (**Pt - Re**) → veća stabilnost

# REFORMIRANJE BENZINA

Cilj: povećanje vrijednosti oktanskog broja benzina.

Proces:

Benzin s atmosferske destilacije (pr. aromati 10%, nafteni 30%, parafini 60%) (frakcija: 75-190 °C)

Hidrodeshulfurizacija uz (Ni(Co) – Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) katalizator

Reforming: 3 reaktora, Pt + Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizator

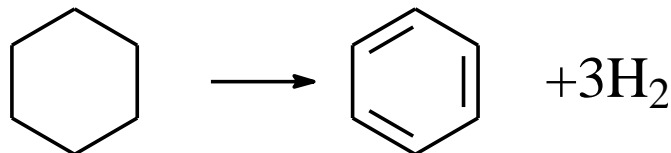
Procesi: 1. s nepokretnim slojem katalizatora

2. s kontinuiranom regeneracijom katalizatora

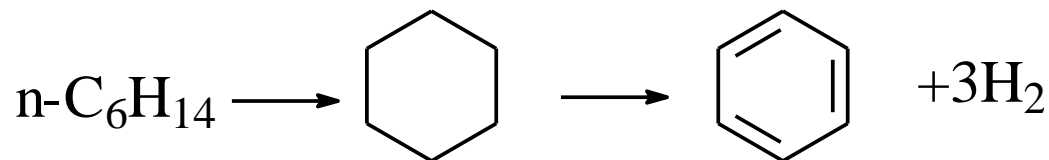
# REFORMIRANJE BENZINA

## Reakcije:

1. Reakcije kojima nastaje vodik
  2. Reakcije kojima se troši vodik
  3. Reakcije kojima se mijenja oblik molekule, uz održanje iste molekulske mase.
- 1.a. Dehidrogenacija naftenskih u aromatske ugljikovodike

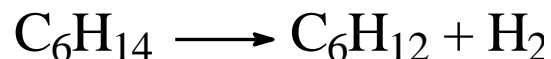


- 1.b. Dehidrociklizacija parafinskih u aromatske ugljikovodike

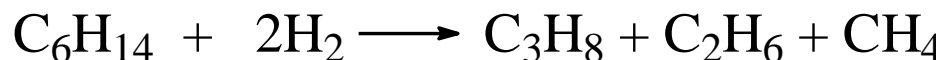
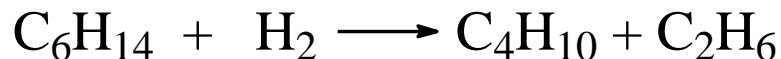


# REFORMIRANJE BENZINA

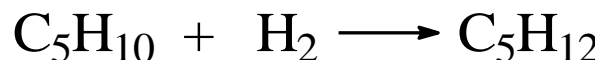
1.c. Dehidrogenacija parafinskih u olefinske ugljikovodike



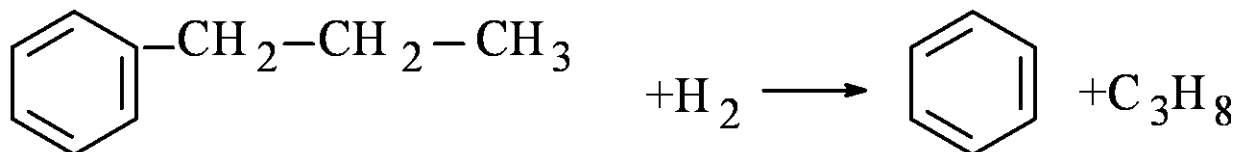
2.a. Hidrokreking parafinskih ugljikovodika



2.b. Hidrogenacija olefinskih ugljikovodika

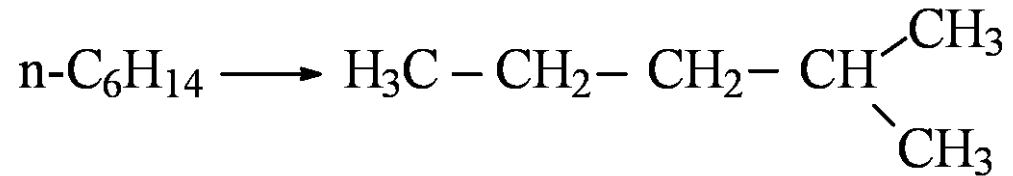


2.c. Dealkilacija aromatskih ugljikovodika

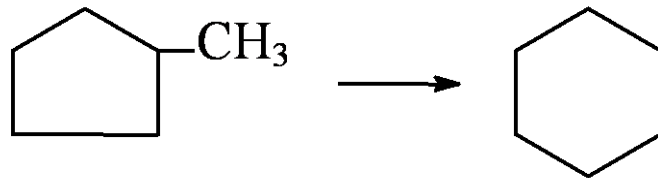


# REFORMIRANJE BENZINA

3.a. Izomerizacija parafinskih ugljikovodika



3.b. Izomerizacija naftenskih ugljikovodika



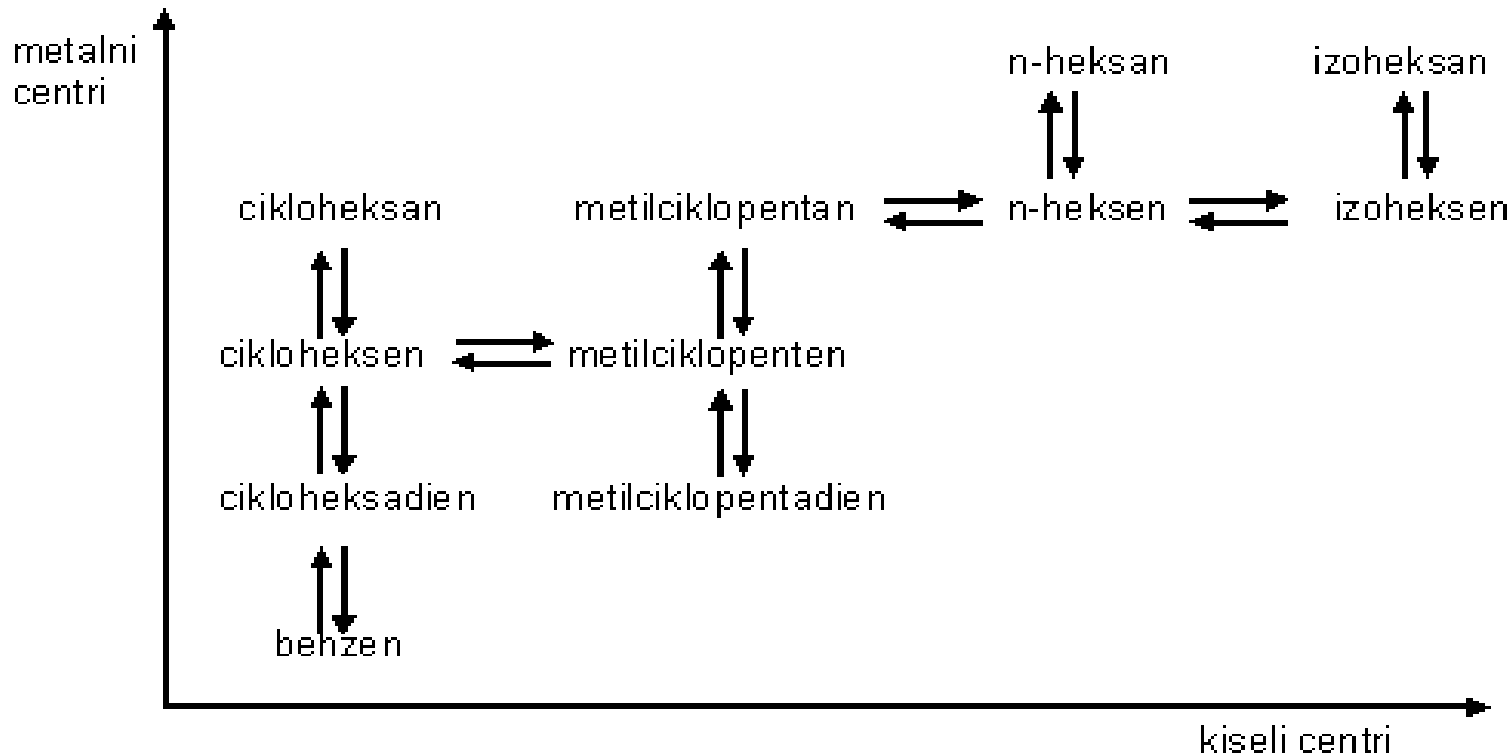
# REFORMIRANJE BENZINA

## Katalizatori:

- Difunkcionalna kataliza - ravnoteža metalne i kisele komponente katalizatora
- Metalna komponenta → Pt – Re dispergirana je na nosaču  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 1 % mas. Cl (promotor kisele funkcije) - površina 150-300  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- Monometalni katalizatori → 0.25 - 0.6 % mas. Pt
- Bimetalni katalizatori → 0.2 - 0.4 % mas. Pt + 0.2 - 0.6 % mas. Re - niža cijena, veća stabilnost katalizatora

# REFORMIRANJE BENZINA

- Većina reakcija u procesu - difunkcionalno katalizirana prema mehanizmu:



Mehanizam reakcija u katalitičkom reformiranju  
C<sub>6</sub> ugljikovodika



# REFORMIRANJE BENZINA

## Procesne varijable:

### Tlak

- Općenito u širokom rasponu (8-40 bar)
  - stariji procesi - visokotlačni (27-40 bar)
  - noviji procesi - niskotlačni (8-20 bar) - bimetalni katalizatori (stabilniji)
- Tlak utječe na odvijanje reakcija u procesu - porastom tlaka raste stupanj hidrokrekiranja, a smanjuju se udjeli reakcija aromatizacije (dehidrogenacija naftena i dehidrociklizacija parafina) – utjecaj na smanjenje prinosa tekućeg produkta.
- Visoki tlak – smanjuje nastajanje koksa na katalizatoru - usporava proces deaktivacije.

# REFORMIRANJE BENZINA

## Temperatura

- Temperaturno područje 470 - 540°C
  - na temperaturama nižim od 470°C - reakcije prespore
  - iznad 540°C brzina krekiranja prevelika - rezultira gubitkom prinosa tekućeg produkta (reformata), kao i bržom deaktivacijom katalizatora (koksiranje).
- Povišenje temperature - povećava OB benzina - veće brzine svih reakcija u procesu.
- S obzirom da porast temperature povoljno utječe na ravnotežu nastajanja aromata i OB - gornja temperaturna granica određena je s obzirom na deaktivaciju katalizatora i ekonomičnost procesa.

# REFORMIRANJE BENZINA

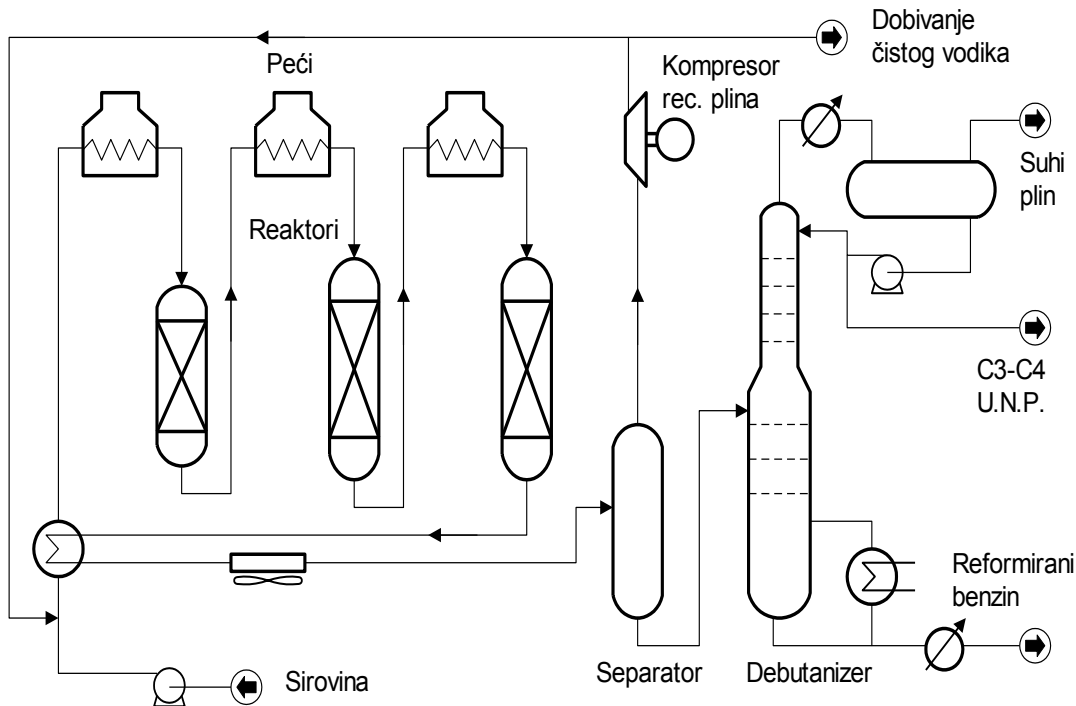
## Prostorna brzina

- Definira se kao omjer volumnog (ili masenog) protoka sirovine i volumena (ili mase) katalizatora.
- LHSV (liquid hourly space velocity)  $[\text{m}^3/\text{h}/\text{m}^3] = \text{h}^{-1}$
- WHSV (weight hourly space velocity)  $[\text{kg}/\text{h}/\text{kg}] = \text{h}^{-1}$
- Brže reakcije - dehidrogenacija naftena, izomerizacija, hidrokrekiranje dužih molekula - veća prostorna brzina (kraće vrijeme zadržavanja).
- Sporije reakcije – hidrokrekiranje manjih molekula i dehidrociklizacija parafina – zahtjevaju duže vrijeme zadržavanja (manja prostorna brzina).

# REFORMIRANJE BENZINA

## Procesi:

1. S nepokretnim slojem katalizatora – više adijabatskih reaktora  
Raspodjela katalizatora po reaktorima u različitim omjerima ( 1:2:4 )



- Zagrijavanje na ulazu svakog reaktora – endoternost procesa
- 1. reaktor – visoki prinosi  $C^{5+}$  frakcije i  $H_2$ .
- 3. reaktor – reakcije hidrokrekiranja manjih molekula  $CH$  i dehidrociklizacija parafina – porast temperature uz duže vrijeme zadržavanja – opasnost od deaktivacije katalizatora.

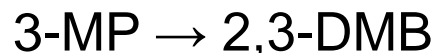
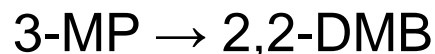
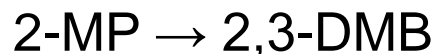
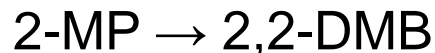
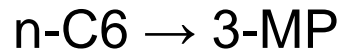
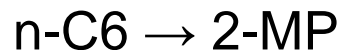
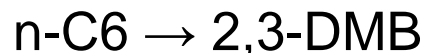
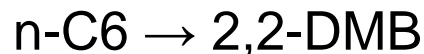
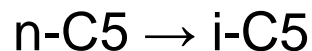
# IZOMERIZACIJA

## Namjena procesa:

1. Konverzija n-butana u i-butan – sirovina za alkilaciju.
2. Povećanje oktanskog broja frakcije laganog benzina ( $C_5-C_6$ ) konverzijom n-parafina u i-parafine.

## Reakcije:

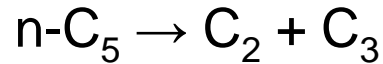
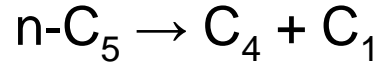
### Reakcije izomerizacije:



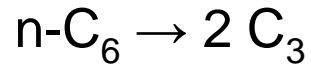
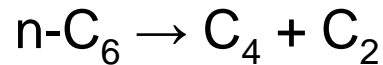
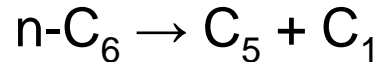
# IZOMERIZACIJA

## Reakcije cijepanja (krekiranja):

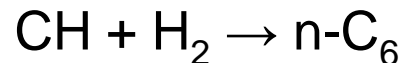
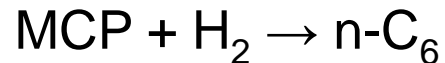
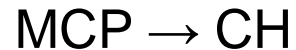
### •C<sub>5</sub> frakcija:



### •C<sub>6</sub> frakcija:



## Reakcije pregradnje i hidrodeciklizacije cikličkih spojeva:

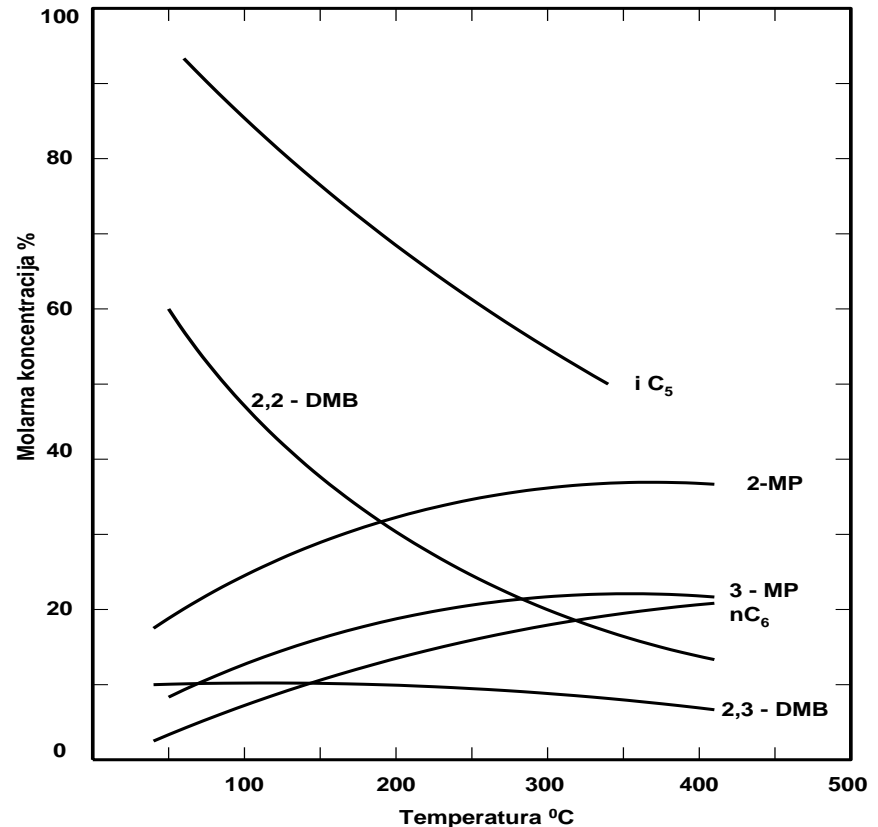


# IZOMERIZACIJA

## Termodinamika

- Porastom temperature opada razgranatost ugljikovodika - s gledišta kemijske ravnoteže, povoljnija niža temperatura.
- Brzina kemijske reakcije raste povišenjem temperature - izbor optimalne temperature zavisn prvenstveno o svojstvima katalizatora.

Raspodjela produkata izomerizacije u ovisnosti o temperaturi  
(ravnoteža za pentan i heksan do 500 °C)



# IZOMERIZACIJA

Vrijednosti oktanskih brojeva za C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> ugljikovodike:

<b>Parafin</b>	<b>IOB</b>
i-butan	94.0
n-pentan	61.7
i-pentan	92.3
n-heksan	24.8
2-metilpentan	73.4
3-metilpentan	74.5
2,3-dimetilbutan	103.5
2,2-dimetilbutan	91.8



# IZOMERIZACIJA

## Katalizatori

- **Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** katalizatori – zahtjevaju dodavanje organskih klorida (CCl<sub>4</sub>) za postizanje željene kiselosti. Temperature procesa su oko 150°C.
- Ovi katalizatori su vrlo osjetljivi na prisutnost sumpora, dušika i vode u sirovini (katalitički otrovi, korozija) - potrebno je provesti postupak hidrodesulfurizacije, te sušenje sirovine (molekularna sita).
- **Pt/zeolit** katalizatori – ne zahtijevaju kontin. kloriranje, ne iziskuju korozijske probleme i manje su osjetljivi na katalitičke otrove. Nedostatak ovih katalizatora su visoke radne temperature (250 do 270°) - posljedica su niže ravnotežne koncentracije razgranatih izomera u produktu.

# IZOMERIZACIJA

Procesni uvjeti za Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Pt / zeolit katalizatore:

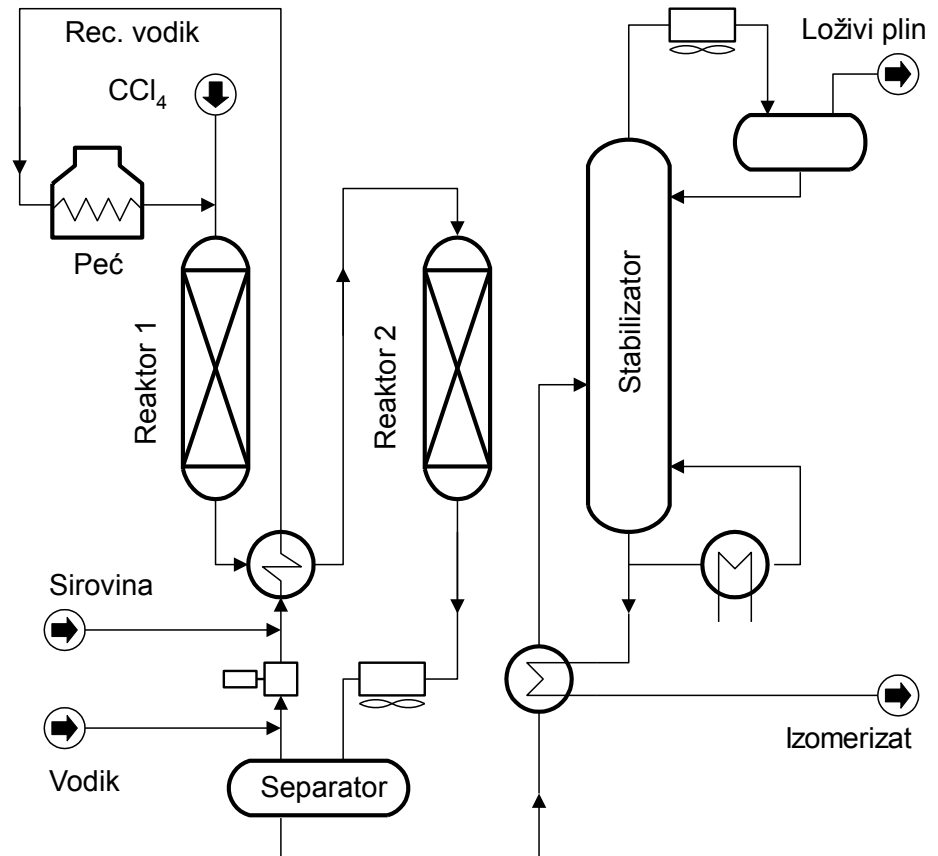
	<b>Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Pt/zeolit</b>
Temperatura, C	120-180	250-270
Tlak, bar	20-30	15-30
Prostorna brzina, h <sup>-1</sup>	1-2	1-2
H <sub>2</sub> /ugljikovodici, mol/mol	0.1-2	2-4
IOB izomerizata	83-84	78-80

# IZOMERIZACIJA

- **2. BP proces** (British Petroleum):
- Procesni uvjeti:
  - temperatura = 130-180 °C,
  - tlak = 20 bara,
  - LHSV= 2.0 h<sup>-1</sup>,
  - omjer H<sub>2</sub> / ugljikovodici = 4.
- Sastoji se od dva reaktora:
- u prvom reaktoru se kod viših temperatura odvijaju reakcije hidrogenacije benzena, deciklizacije nastalih C<sub>6</sub> naftena, te znatan dio izomerizacije.
- u drugom reaktoru – izomerizacija do ravnotežnih vrijednosti (u uvjetima nižih temperatura).

# IZOMERIZACIJA

- Procesni tok:
- Sirovina + vodik ( rec. + svježi ) – zagrijavaju se i odvedu u reaktor (reakcije izomerizacije + sporedne reakcije na katalizatoru Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ).
- Reakcijska smjesa nakon hlađenja → u separator:
  - plin u rec. tok prema reaktoru
  - tekuća faza u stabilizator
- Vršni produkt se koristi kao loživi plin (nakon obrade s lužinom),
- Produkt dna (izomerizat) je visokooktanska komponenta za namješavanje motornih benzina.



# IZOMERIZACIJA

Sastav tipičnih sirovina i produkata procesa izomerizacije:

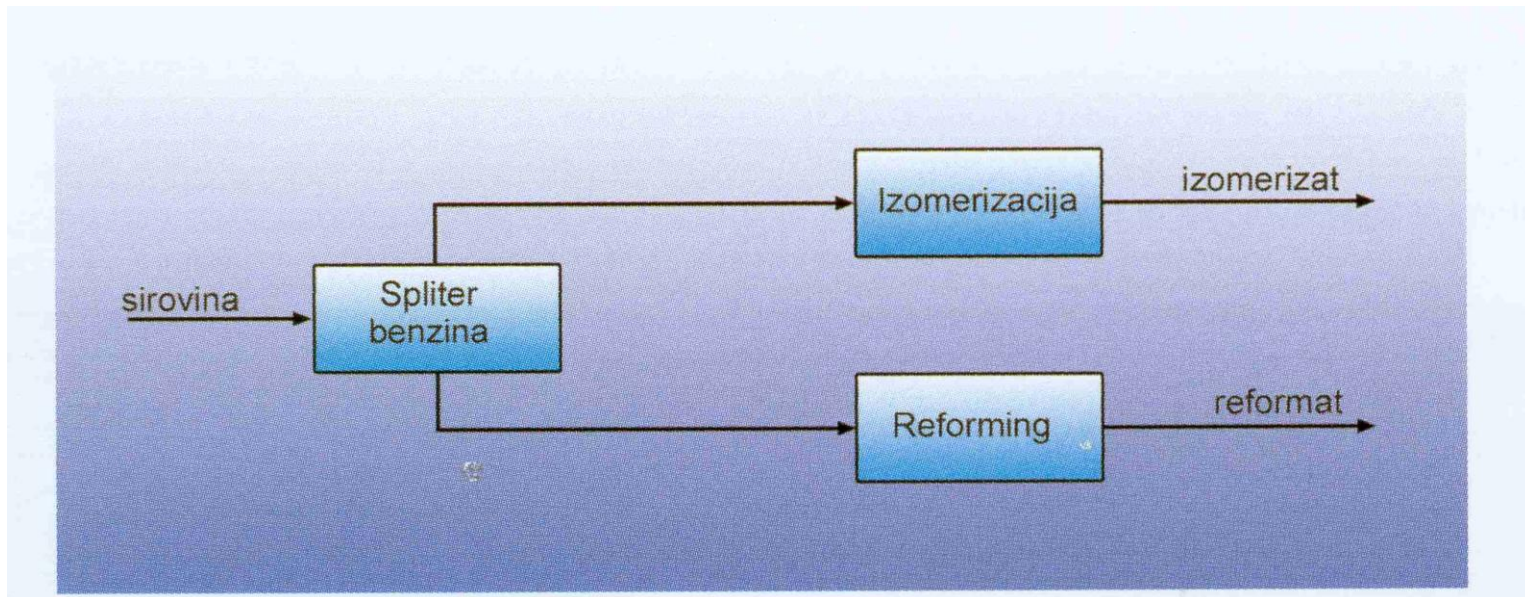
Sastav	C <sub>5</sub>		C <sub>5/6</sub>	
	Sirovina	Produkt	Sirovina	Produkt
C <sub>4</sub> i lakši	-	-	0.2	1.1
i-pentan	2.6	77.6	24.6	39.7
n-pentan	95.9	21.2	26.8	11.8
ciklopentan	1.5	0.4	1.7	1.3
2,2-dimetilbutan	-	0.7	1.0	16.0
2,3-dimetilbutan	-	0.1	2.9	4.4
2-metilpentan	-	-	15.0	12.3
3-metilpentan	-	-	11.3	6.8
n-heksan	-	-	13.1	4.2
benzen	-	-	1.7	-
metilciklopentan	-	-	1.7	1.3
cikloheksan	-	-	-	1.1
IOB	63.1	86.6	72.2	84.6

# SMANJENJE SADRŽAJA BENZENA U REFORMAT-BENZINU

## 1. Predfrakcionacija benzina:

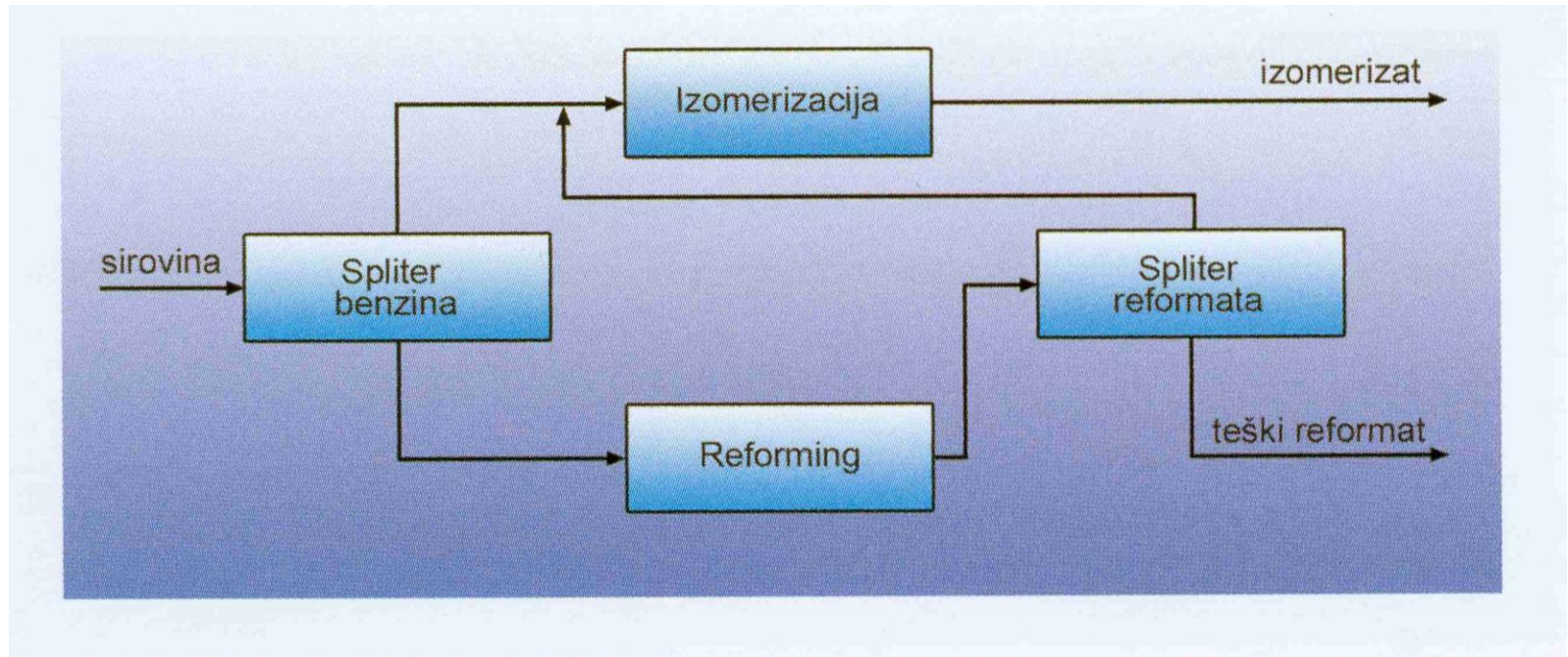
Frakcija  $C_5$ -85 $^{\circ}C$  – na izomerizaciju

Frakcija 85-175 $^{\circ}C$  – na reforming



# SMANJENJE SADRŽAJA BENZENA U REFORMAT-BENZINU

2. Postfrakcionacija benzina:



# SMANJENJE SADRŽAJA BENZENA U REFORMAT-BENZINU

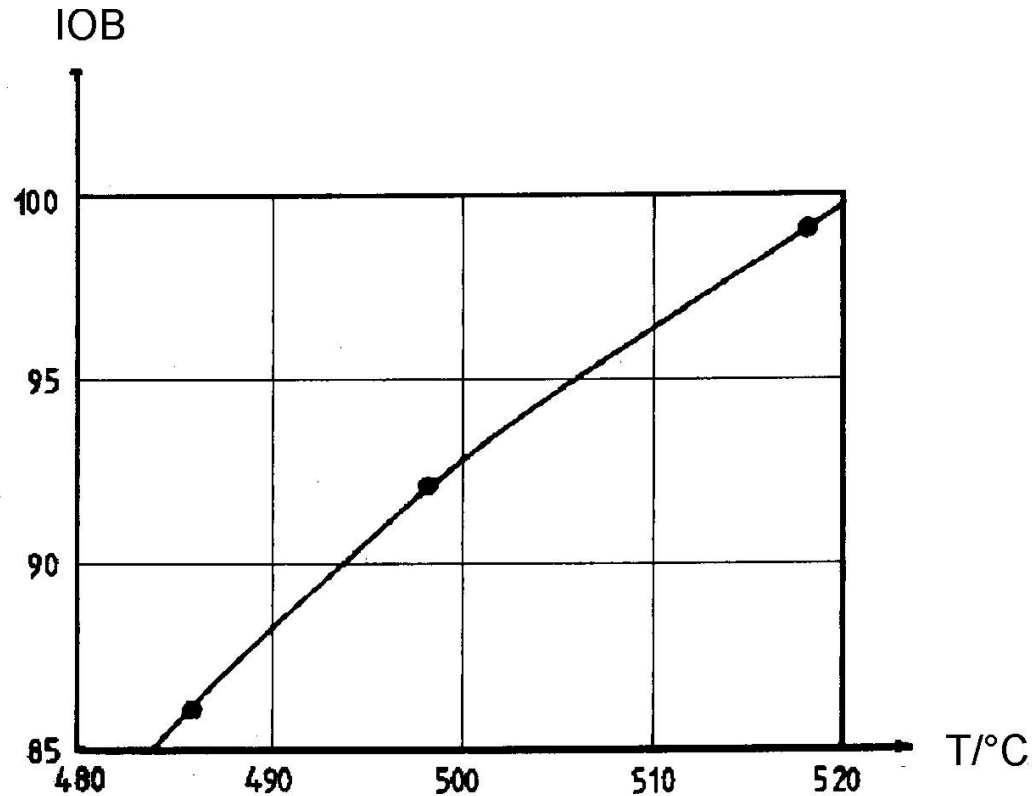
## Utjecaj oštine procesnih uvjeta katalitičkog reforminga:

- viša temperatura (duže vrijeme zadržavanja) uvjetuje:
- povećanje konverzije svih ugljikovodika - porast sadržaja aromata uz smanjenje naftena i parafina (dehidrogenacija naftena, hidrokreking i dehidrociklizacija parafina).  
Povećavaju se vrijednosti OB benzina, raste sadržaj benzena, a smanjuje se ukupni prinos frakcije benzina.
- viši tlak u procesu ima nepovoljan utjecaj na prinos i OB benzina, kao i na povećanje sadržaja benzena u benzinu.



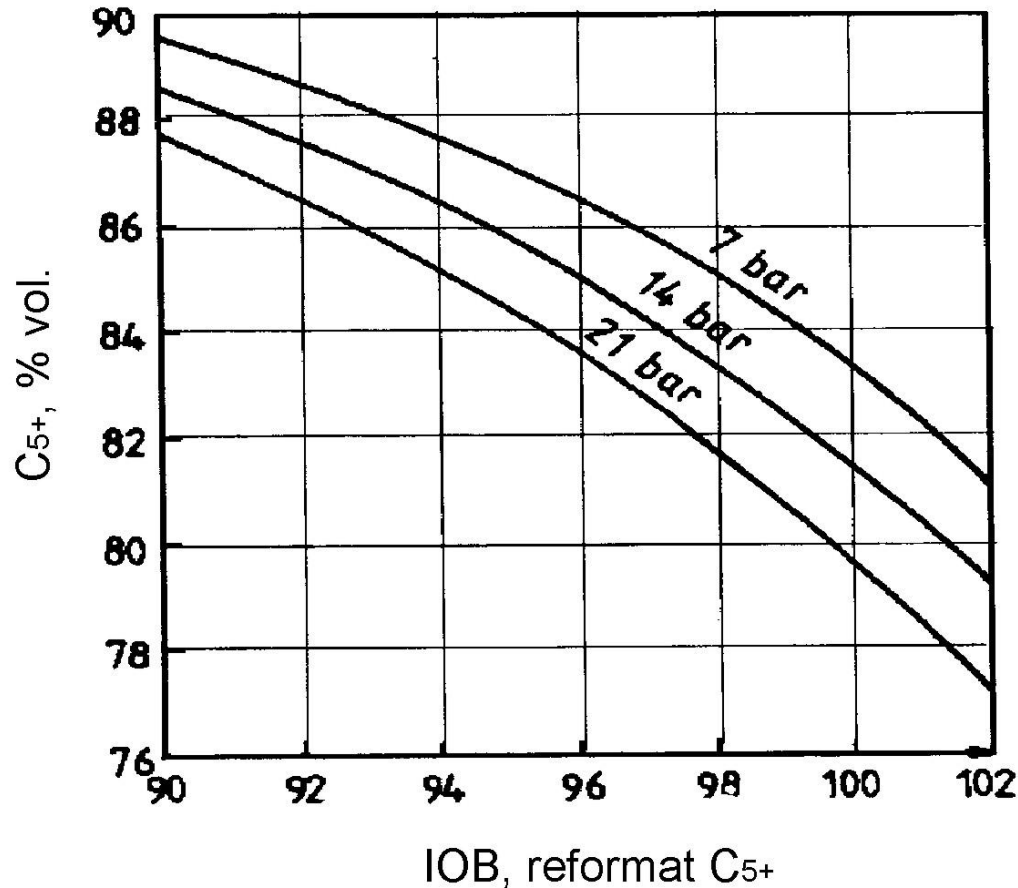
# SMANJENJE SADRŽAJA BENZENA U REFORMAT-BENZINU

Utjecaj temperature na vrijednost oktanskog broja reformat-benzina:



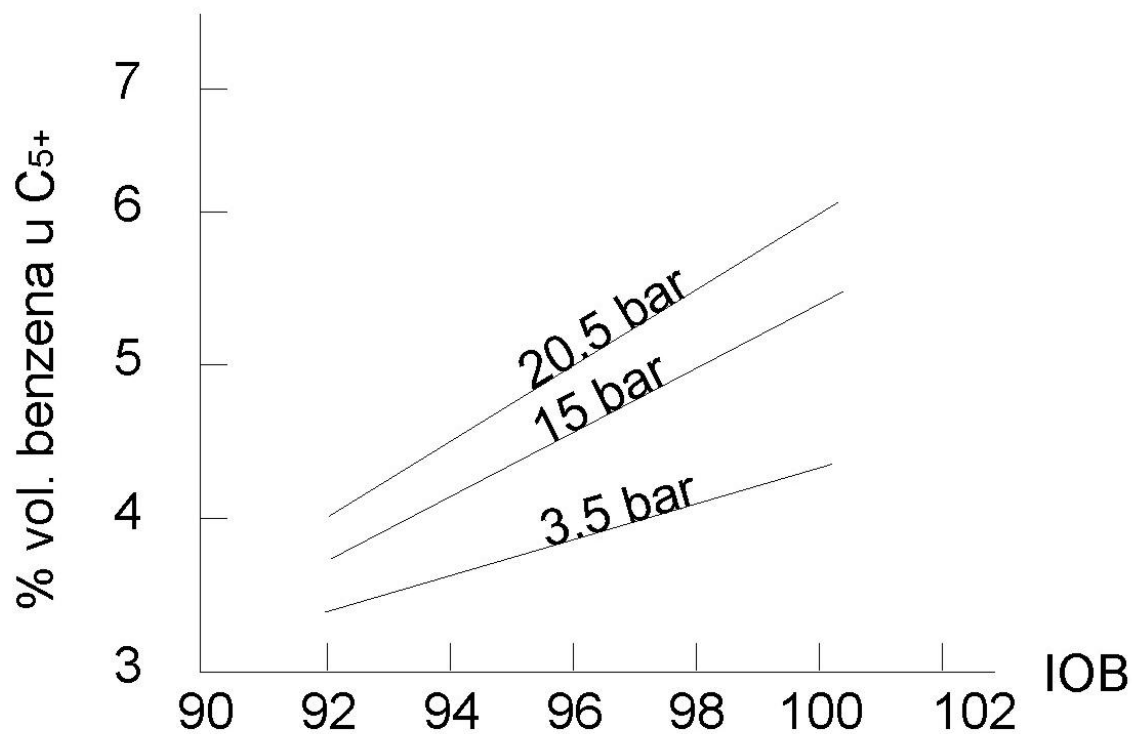
# SMANJENJE SADRŽAJA BENZENA U REFORMAT-BENZINU

Utjecaj tlaka na prinos i vrijednost oktanskog broja reformat benzina:



# SMANJENJE SADRŽAJA BENZENA U REFORMAT-BENZINU

Ovisnost sadržaja benzena u reformat-benzinu o oštrini procesnih uvjeta:



# SMANJENJE SADRŽAJA BENZENA U REFORMAT-BENZINU

Ovisnost sadržaja benzena o oštrini procesnih uvjeta (IOB) i početnoj točki destilacije sirovine (PTV):

