

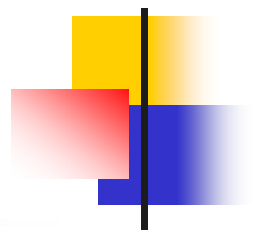
Τεχνολογίες Εκμετάλλευσης και Αξιοποίησης Υδρογονανθράκων

Μάθημα 5^ο

*Αναμόρφωση
Ισομερείωση
Αλκυλίωση
Πολυμερισμός*

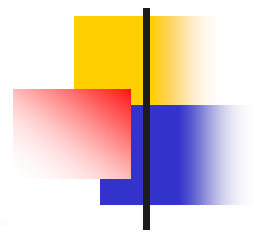
Δρ. Στέλλα Μπεζεργιάννη

Νάφθα (Naphtha)



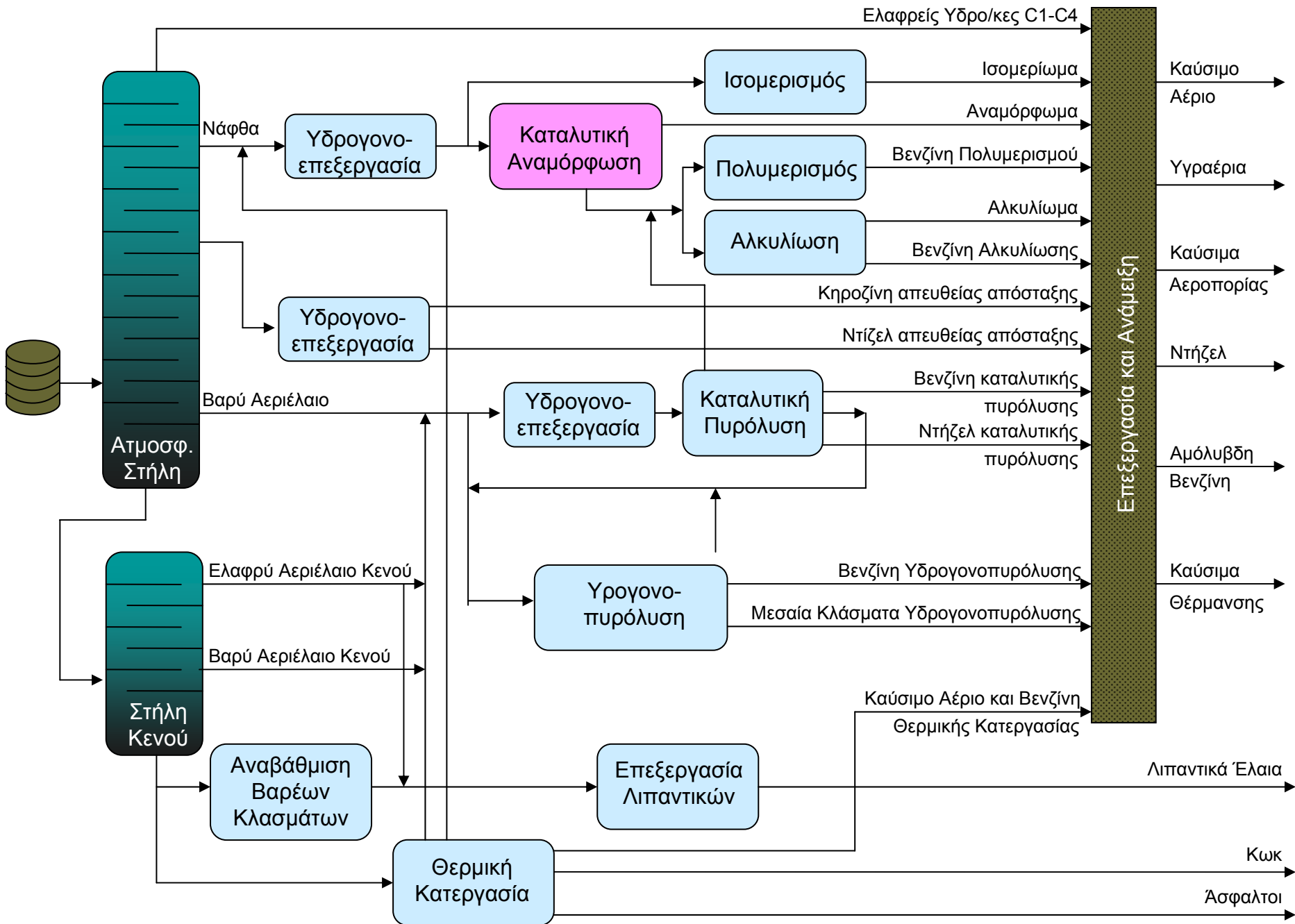
- **Νάφθα**
 - Ελαφρύ κλάσμα απόσταξης αργού πετρελαίου
 - Ποιότητα εξαρτάται από ποιότητα αργού πετρελαίου
 - Περιέχει παραφίνες, ναφθένια, αρωματικά, ολεφίνες
 - Περιέχει μεγάλο ποσοστό παραφινικών ενώσεων
- **Ελαφριά Νάφθα**
 - Σ.Ζ.=25-130°C
 - Παραγωγή βενζίνης και χημικών
- **Βαριά Νάφθα**
 - Σ.Ζ.=80-200°C
 - Παραγωγή βενζίνης, καυσίμων αεροπορίας και χημικών

Διεργασίες για αύξηση RON/MON

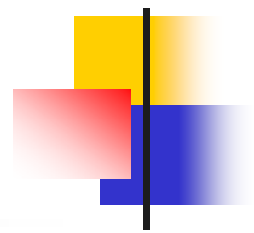


- Απαιτήσεις για βενζίνη αυξημένου αριθμού οκτανίου
- Περιβαλλοντικά όρια περιορίζουν την παρουσία αρωματικών στη βενζίνη
- Ανάγκη για εναλλακτικές τεχνολογίες παραγωγής συστατικών υψηλού αριθμού οκτανίου

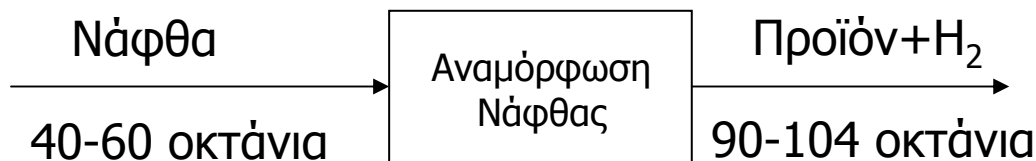
	Τροφοδοσία	RON	MON
Καταλυτική Αναμόρφωση	Βαριά Νάφθα	100+	89+
Ισομερίωση	Ελαφριά Νάφθα	91-96	90-94
Αλκυλίωση	C3, C4, iC4	87	85



Αναμόρφωση Νάφθας (Reforming)

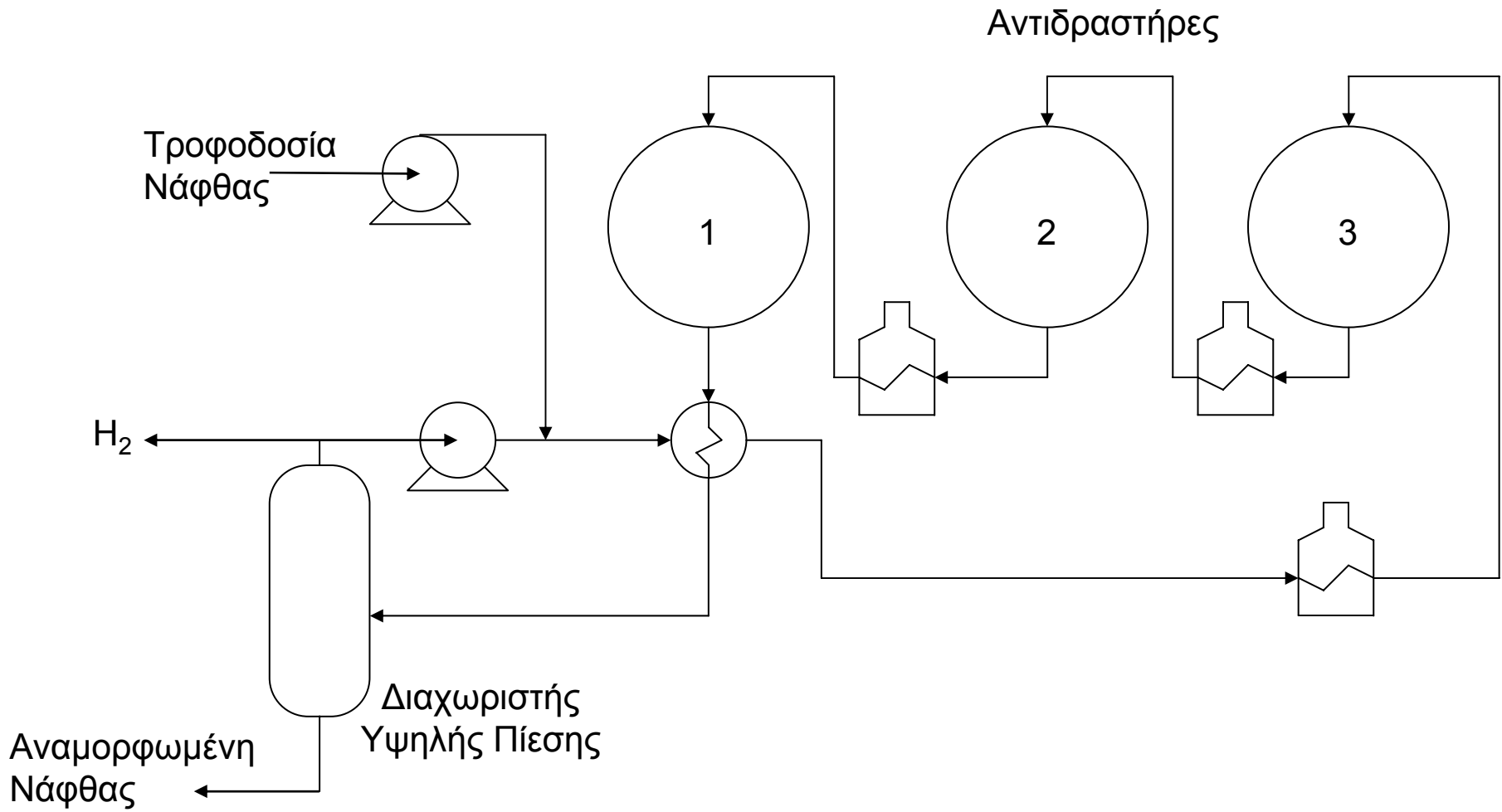


- Καταλυτική διεργασία μετατροπής παραφινών
 - Παραγωγή ναφθενικών και αρωματικών ενώσεων
- Εφαρμογή στη βαριά νάφθα
 - Η ελαφριά νάφθα αναμορφώνεται δύσκολα
- Μονάδες αναμόρφωσης υπάρχουν σε όλα σχεδόν τα διυλιστήρια
 - Απαραίτητη διεργασία για παραγωγή προϊόντων μεγάλης ζήτησης (βενζίνη, καύσιμα αεροπορίας)
- Αύξηση αριθμού οκτανίου
- Παραγωγή υδρογόνου

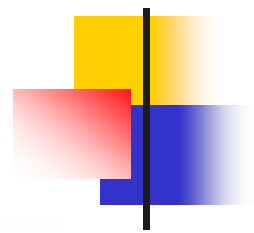


Προϊόντα	wt%
H ₂	2-3
C ₁ -C ₄	10-15
C ₅ + βενζίνη	82-88

Διάγραμμα Ροής Αναμόρφωσης Νάφθας



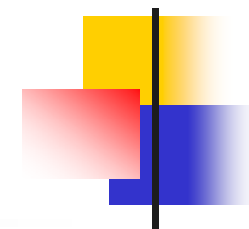
Αντιδράσεις Αναμόρφωσης Νάφθας



- Οι αντιδράσεις στοχεύουν στην μετατροπή των παραφινικών ενώσεων
 - Αφυδρογόνωση
 - Ισομερίωση
 - Αφυδρογονοκυκλίωση
 - Υδρογονοδιάσπαση
- Ενδόθερμη διεργασία

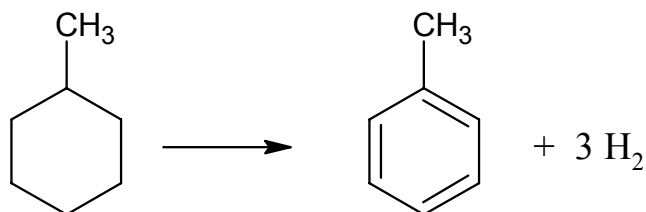
	Τροφοδοσία 1 (wt%)	Τροφοδοσία 2 (wt%)
Παραφίνες	45-55	30-50
Ναφθένια	30-40	3-10
Αρωματικά	5-10	45-60

Αντιδράσεις Αναμόρφωσης



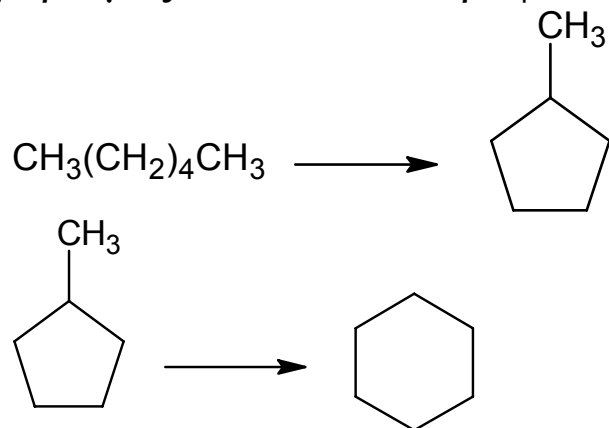
Αφυδρογόνωση

Αφυδρογόνωση ναφθενίων



Ισομερίωση

Ισομερισμός κανονικών παραφινών

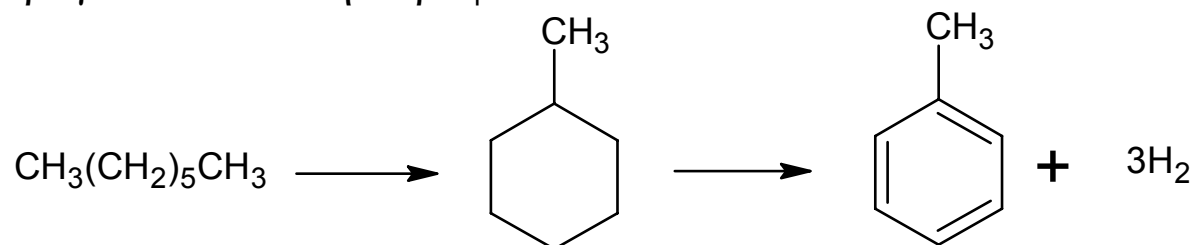


Αντιδράσεις Αναμόρφωσης



Αφυδρογονοκυκλίωση

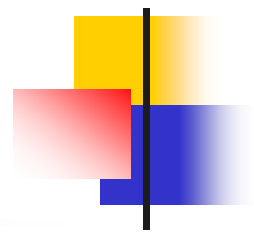
Αφυδρογονοκυκλίωση παραφινών



Υδρογονοδιάσπαση



Καταλύτες Αναμόρφωσης



- Καταλύτες διπλής δράσης (dual function catalysts)
 - Μεταλλικές θέσεις: Ευγενή μέταλλα (Pt)
 - Ευνοούν αντιδράσεις υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης
 - Όξινες θέσεις: αλούμινα
 - Προωθούν αντιδράσεις ισομερισμού, αφυδρογονοκυκλίωσης και υδρογονοδιάσπασης
- Ευγενή μέταλλα σε υπόστρωμα αλούμινας
 - Pt/SiO₂ ή Pt/SiO₂-Al₂O₃
- Ενεργότητα (activity) εξαρτάται από την αναλογία όξινων και μεταλλικών θέσεων, όγκο πόρων καταλύτη, περιεκτικότητα Pt και NaOCl
- Δηλητηρίαση από S, N και μέταλλα
 - Υδρογονοεπεξεργασία νάφθας επιβάλλεται
- Ενεργότητα μπορεί να ανακτηθεί από οξείδωση C σε υψηλή θερμοκρασία και χλωρίωση

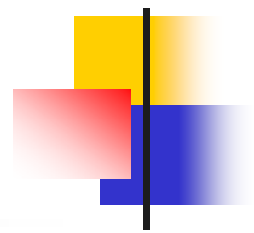
Αναγέννηση Καταλυτών Αναμόρφωσης

- Απενεργοποίηση μπορεί να είναι αναστρεπτή ή μη-αναστρεπτή
 - Αναστρεπτή απενεργοποίηση (εναπόθεση κοκ, συσσώρευση πλατίνας, δηλητηρίαση από CO, S, N)
 - Μη αναστρεπτή απενεργοποίηση (δηλητηρίαση από μέταλλα, ελάττωση ενεργής επιφάνειας)
- Στόχοι
 - Απομάκρυνση κοκ (decoking)
 - Απομάκρυνση S (1^η οξυγονο-χλωρίωση και απομάκρυνση S με H₂)
 - Επαναδιασπορά Pt (2^η χλωρίωση)
 - Χλωρίωση αλούμινας (2^η οξυγονοχλωρίωση)
 - Μείωση μεταλλικών οξειδίων (ελάττωση H₂)

Παράμετροι Λειτουργίας Αναμόρφωσης

- Ροή τροφοδοσίας
- Θερμοκρασία (490-530°C)
 - Αυξάνει αντιδράσεις αναμόρφωσης
 - Αυξάνει coking
- Πίεση (P_{H_2})
 - Μειώνει βοηθά αφυδρογόνωση και αφυδρογονοκυκλίωση
- Καταλύτης
 - Στάδιο ζωής
- Τροφοδοσία
 - Ποιότητα αργού πετρελαίου (εύρος σ.ζ.) => Ποιότητα Νάφθας

Προϊόν Αναμόρφωσης



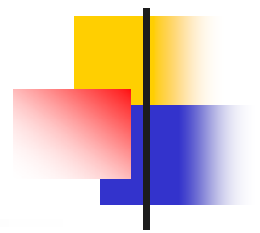
- Η τροφοδοσία περιορίζεται σε βαριά νάφθα (80-200°C)
- Το προϊόν έχει κατά 15-20°C υψηλότερο τελικό σημείο ζέσεως από την τροφοδοσία
 - Το τελικό σημείο ζέσεως της αναμορφωμένης νάφθας είναι κατά 20°C χαμηλότερο από τις προδιαγραφές της βενζίνης
- Αύξηση αριθμού οκτανίου

Προϊόντα	wt%
H ₂	2-3
C ₁ -C ₄	10-15
C ₅ + βενζίνη	82-88

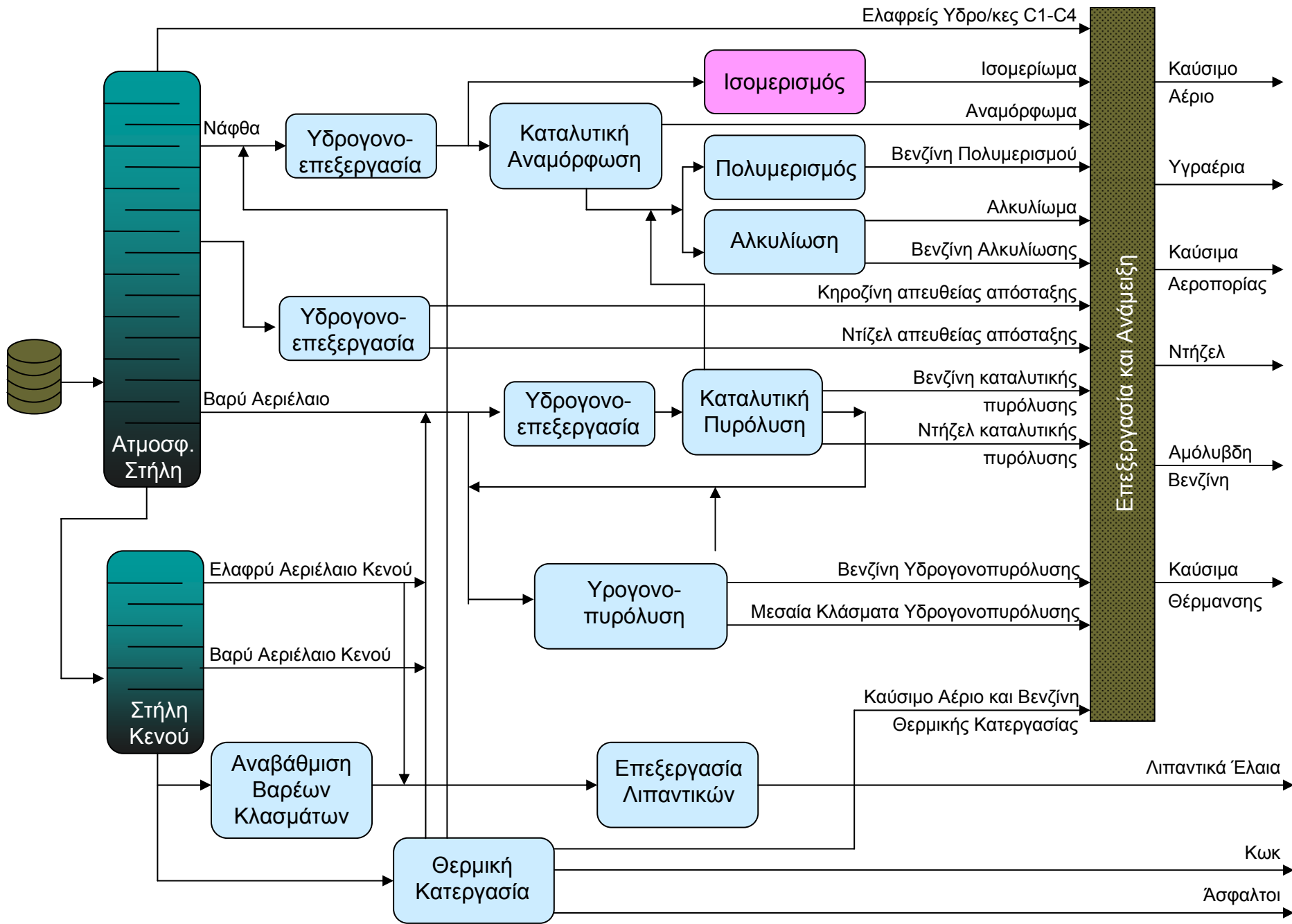


Ισομερείωση

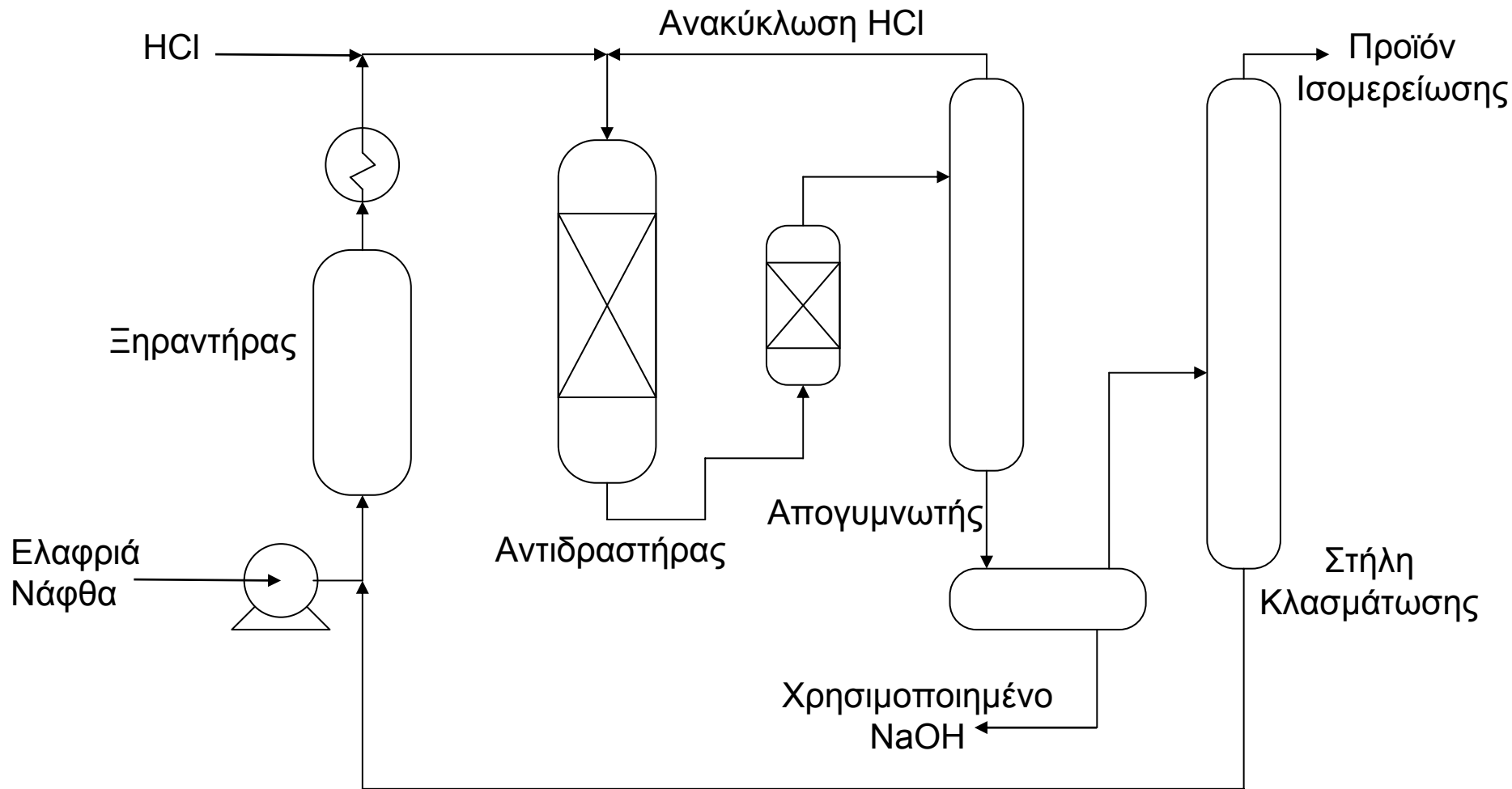
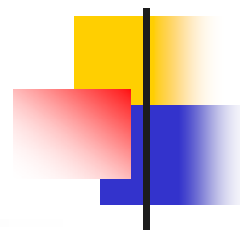
Ισομερείωση (Isomerization)



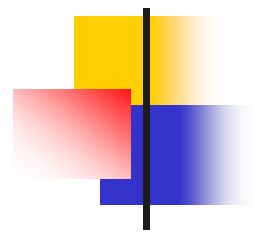
- Καταλυτική διεργασία μετατροπής παραφινών σε ισοπαραφίνες
- Εφαρμογή στην ελαφριά νάφθα
 - Που δεν αναμορφώνεται
- Παραγόμενο προϊόν
 - Υψηλής αντικροτικότητας
 - Δεν περιέχει αρωματικές ενώσεις



Διάγραμμα Ροής Ισομερείωσης

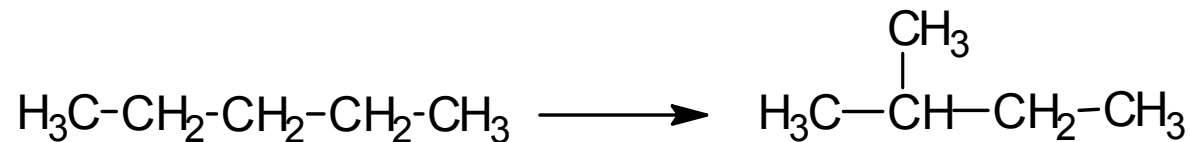
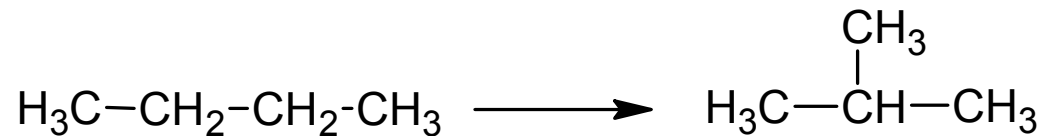


Αντιδράσεις Ισομερείωσης

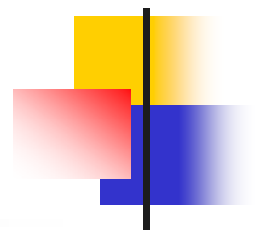


- Οι αντιδράσεις στοχεύουν στον ισομερισμό παραφινών
 - Κανονικό βουτάνιο (n-C₄) -> ισοβουτάνιο (για αλκυλίωση)
 - Κανονικό πεντάνιο, κανονικό εξάνιο -> ισοπαραφίνες (συστατικά βενζίνης)

Ισομερισμός κανονικών παραφινών



Καταλύτες Ισομερείωσης

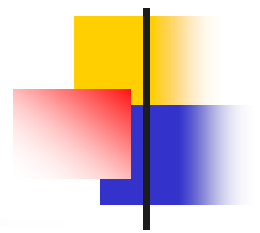


- Όξινοι καταλύτες
 - Αποτελούνται από AlCl_3 σε υπόστρωμα αλούμινας
 - AlCl_3 - Al_2O_3 ή Pt/SiO_2 - Al_2O_3
- Δηλητηριάζεται από S και H_2O
 - Υδρογονοεπεξεργασία νάφθας επιβάλλεται

Παράμετροι Λειτουργίας Ισομερείωσης

- Θερμοκρασία : 180-400°C
 - Ισορροπία αντιδράσεων ισομερείωσης παραφινών ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Πίεση : 20-30atm
- Τροφοδοσία: Ελαφριά Νάφθα
 - C₄-C₆

Προϊόν Ισομερείωσης

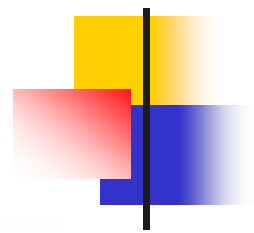


- Η τροφοδοσία περιορίζεται σε βουτάνιο + ελαφριά νάφθα (25-130°C)
- Το προϊόν περιέχει πάνω από 98% βενζίνη
- Αύξηση αριθμού οκτανίου
 - Κατά 10-15 μονάδες
- Ισομερίωση C5/C6 πλεονεκτεί της αναμόρφωσης
 - Μειώνει περιεκτικότητα βενζένιου στην βενζίνη
 - Αυξάνει ισοπαραφίνες
 - Μειώνει λειτουργικό κόστος

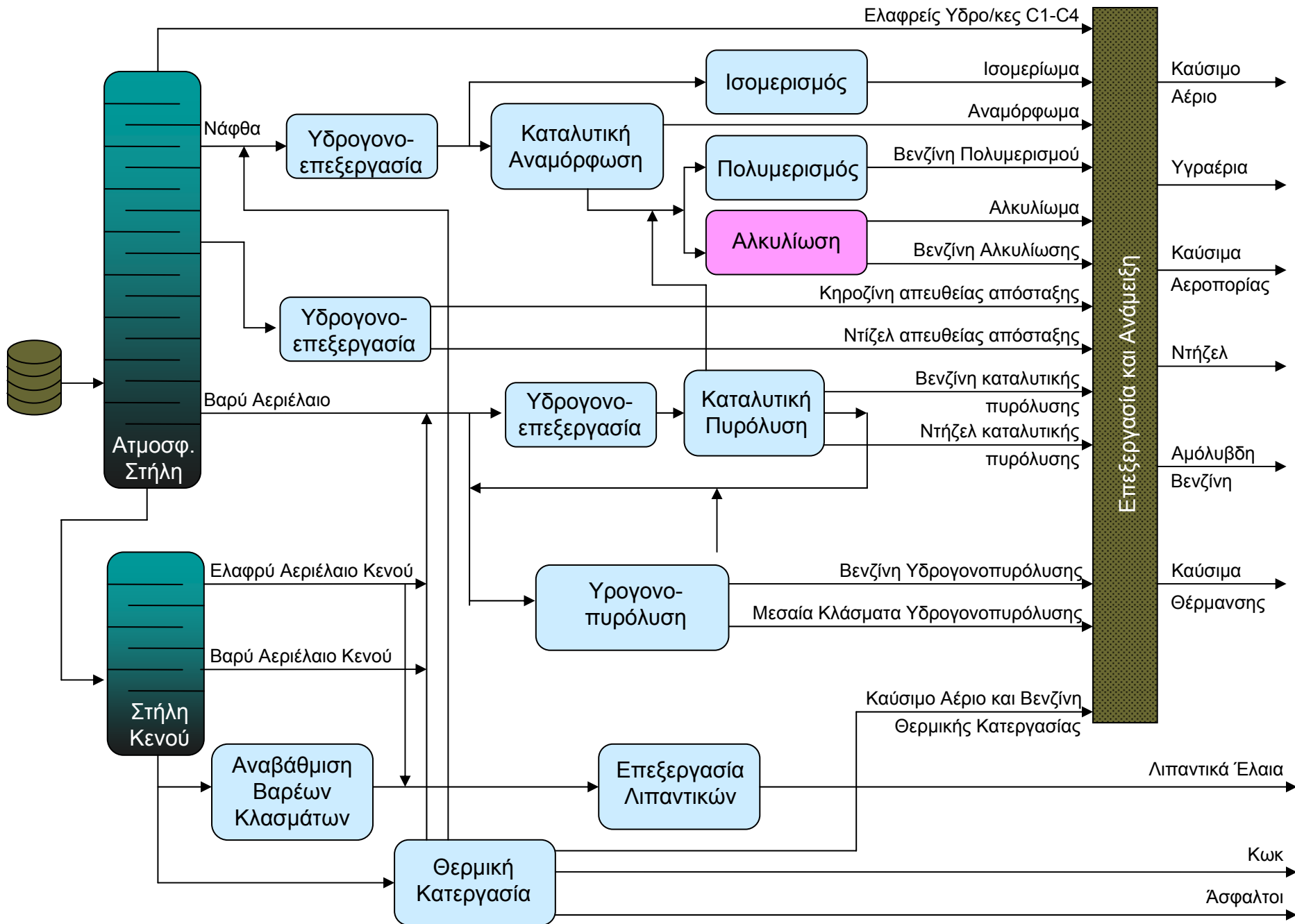


Αλκυλίωση

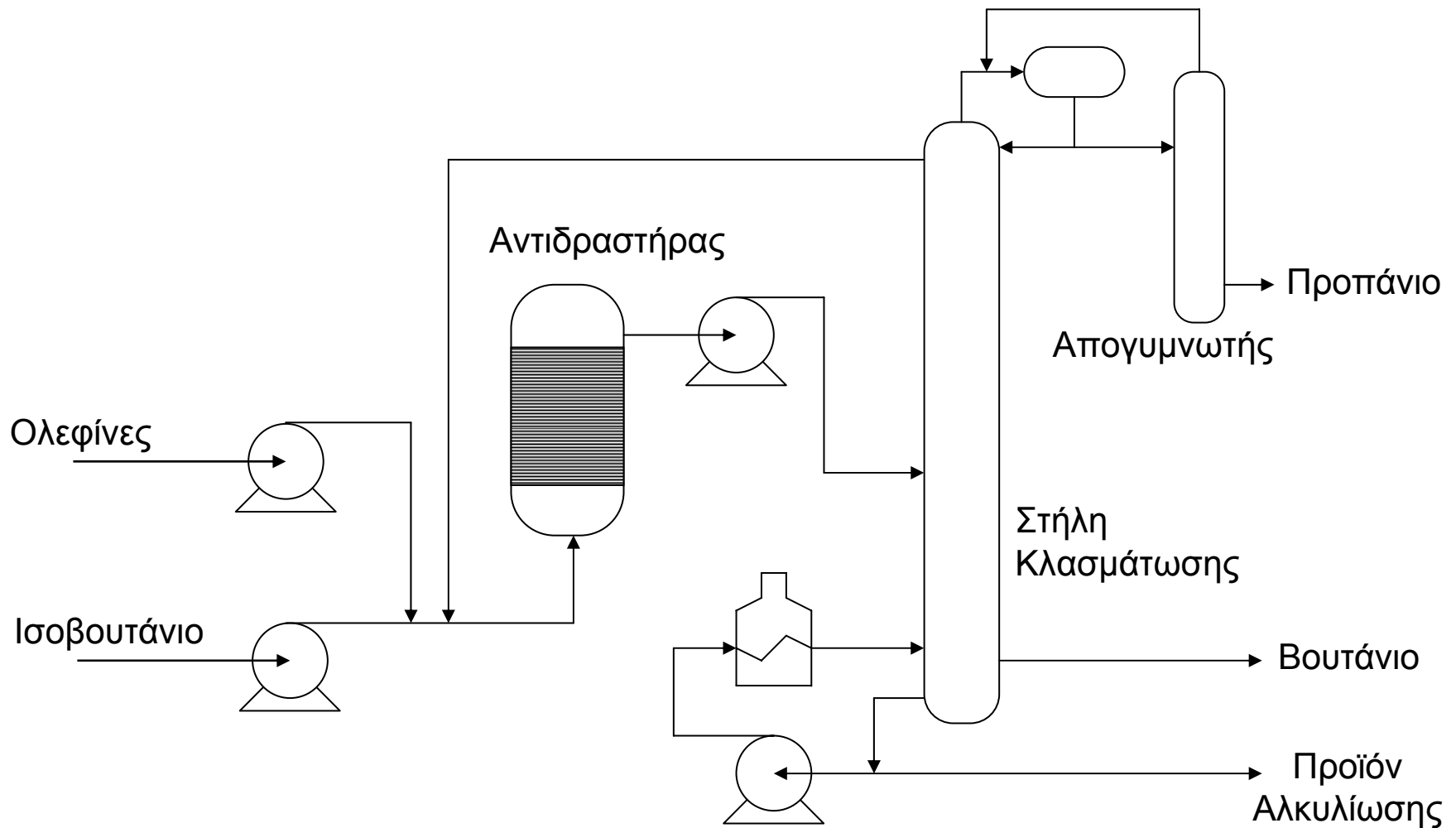
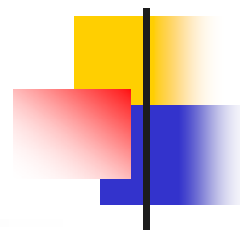
Αλκυλίωση (Alkylation)



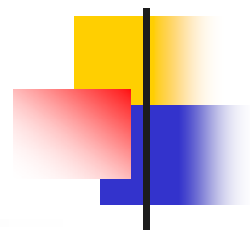
- Καταλυτική διεργασία χημικής μετατροπής
- Μετατροπή ολεφινών + ισοπαραφινών σε κομμωδείς ουσίες υψηλής αντικροτικότητας
 - Προπένια, βουτένια από μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης
 - Αποφεύγεται ο πολυμερισμός των ολεφινών (φυσική τάση των ολεφινών)
- Μετατροπή ολεφινών από συστατικό αερίων καύσης σε συστατικό βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίων
 - Ισχυρό οικονομικό κίνητρο



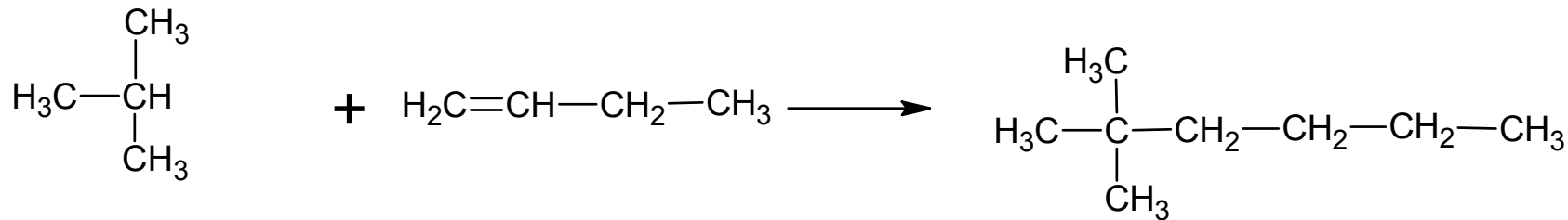
Διάγραμμα Ροής Αλκυλίωσης



Αντιδράσεις Αλκυλίωσης



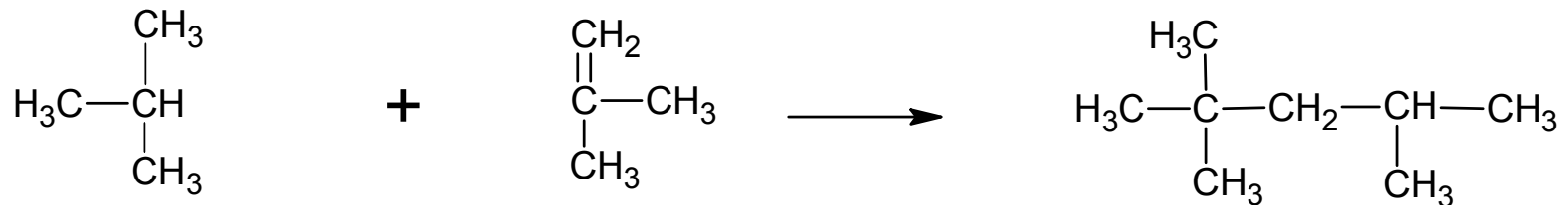
- Οι αντιδράσεις αλκυλίωσης στοχεύουν στην παραγωγή προϊόντος υψηλού αριθμού οκτανίων από ισοβουτάνιο και ολεφίνες
- Όξινες συνθήκες



Ισοβουτάνιο

Βουτυλένιο

Ισο-οκτάνιο

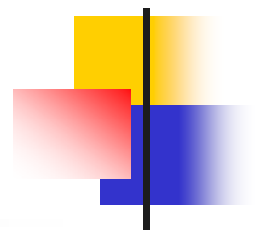


Ισοβουτάνιο

Βουτυλένιο

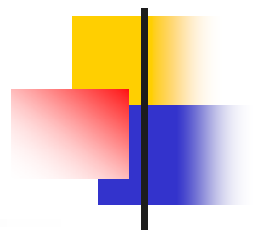
Ισο-οκτάνιο

Παράμετροι Λειτουργίας Αλκυλίωσης



- Θερμοκρασία : 5-50°C
 - Αλκυλίωση ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες
 - Σε μεγάλες θερμοκρασίες οι ολεφίνες πολυμερίζονται
- Πίεση : 200atm
- Καταλύτες
 - HF υποστηρίζει C₃ και C₅ ολεφίνες
 - H₂SO₄ αλκυλιώνει μόνο C₄ ολεφίνες (αλλά 10% τιμής HF)
- Τροφοδοσία: Ισοβουτάνιο/Ολεφίνες
 - min 4:1
 - Ολεφίνες: Από μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης, εξανθράκωσης
 - Ισοβουτάνιο: Από μονάδες καταλυτικής αναμόρφωσης, ισομερίωσης, καταλυτικής πυρόλυσης

Προϊόν Αλκυλίωσης

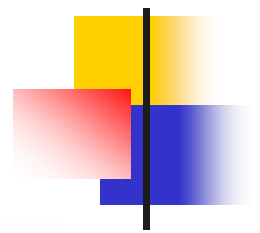


- Συμβάλει στην αύξηση παραγωγής βενζίνης από αέριους υδρ/κες
- Συστατικά υψηλής αντικροτικότητας
 - Προπάνιο
 - Βουτάνιο
 - Προϊόν αλκυλίωσης
- Μικρότερη πτητικότητα έναντι ολεφινών
- Παραφινικό προϊόν χωρίς ακόρεστους δεσμούς ή αρωματικές ενώσεις
- Υψηλή ποιότητα και σταθερότητα καύσης

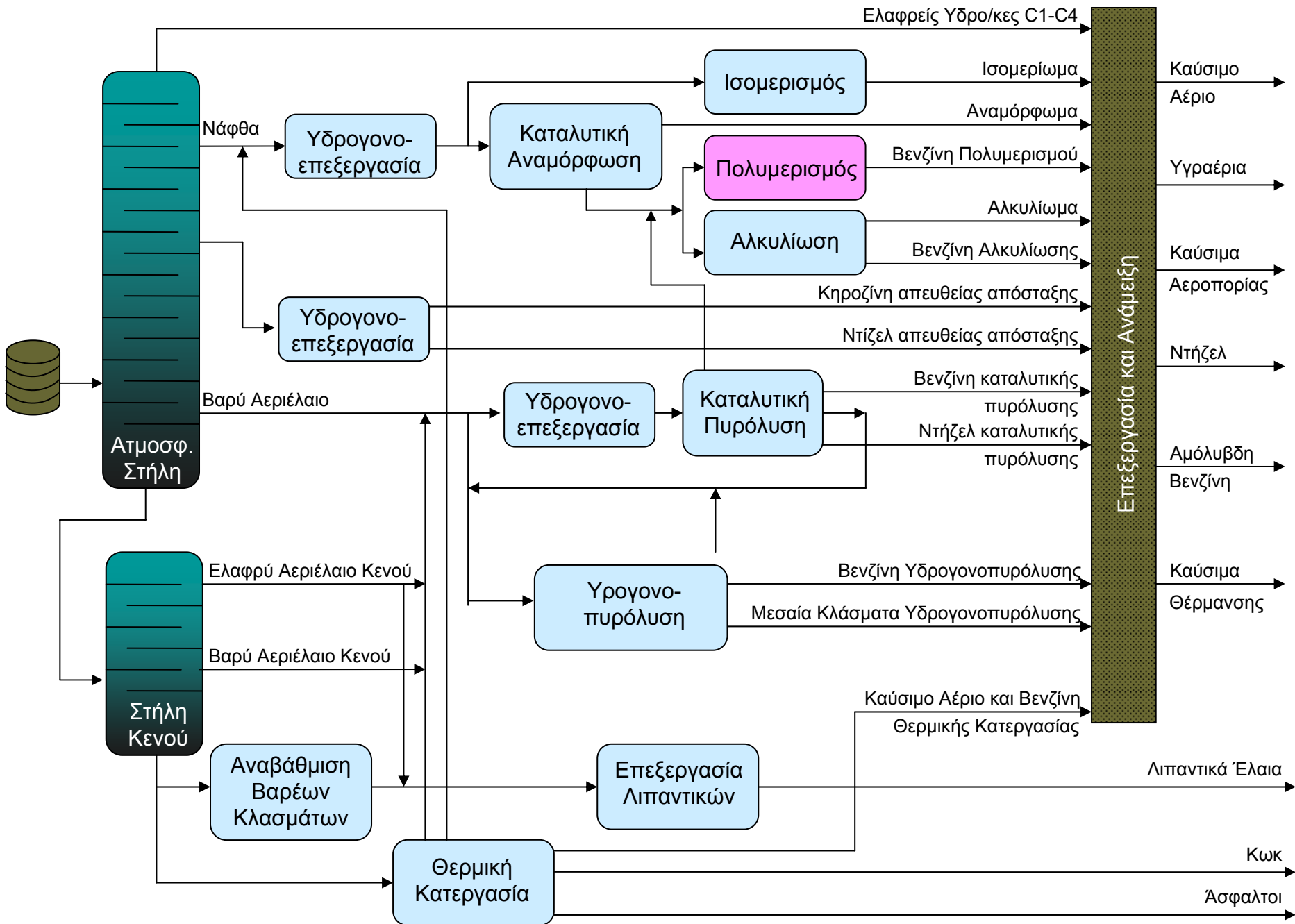


Πολυμερισμός

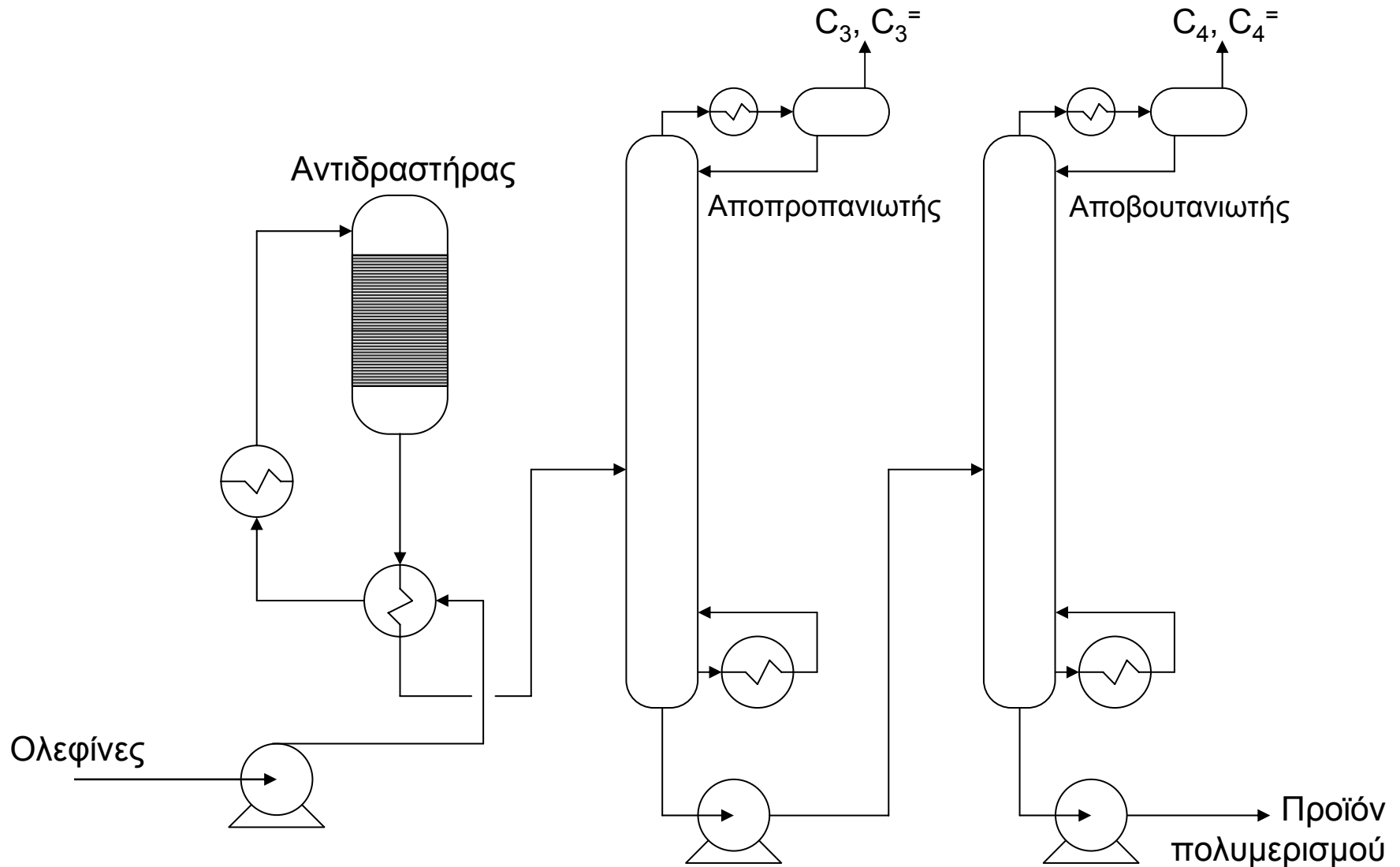
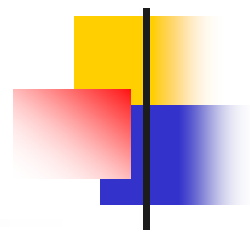
Πολυμερισμός (*Polymerization*)



- Καταλυτική διεργασία
- Μετατροπή αέριων ελαφριών ολεφινών σε **ΙΣΟ-ΟΚΤΕΝΙΟ**

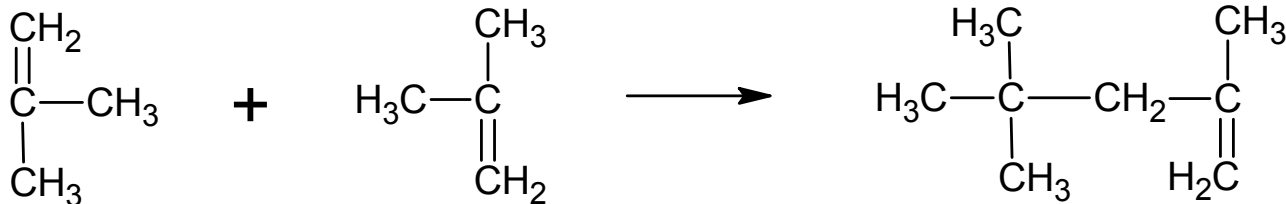


Διάγραμμα Ροής Πολυμερισμού



Αντιδράσεις Πολυμερισμού

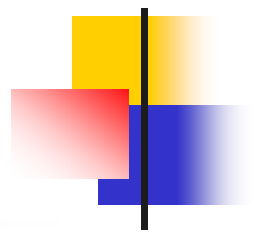
- Οι αντιδράσεις πολυμερισμού στοχεύουν στην παραγωγή ισο-οκτανίου από ελαφρές αέριες ολεφίνες
 - Προϊόν = ισο-οκτένιο + H₂ = ισο-οκτάνιο
- Ευκολία πολυμερισμού
 - Ισοβουτένιο > βουτένιο > προπένιο > αιθένιο
- Όξινες συνθήκες



Παράμετροι Λειτουργίας Πολυμερισμού

- Θερμοκρασία :
 - $<80^{\circ}\text{C}$ για καταλύτη H_2SO_4
 - 200°C για καταλύτη H_3PO_4
- Καταλύτες
 - H_2SO_4 ή H_3PO_4
- Τροφοδοσία: βουτάνιο/βουτένιο
 - Στην περίπτωση του H_3PO_4 έχει προθερμανθεί

Προϊόν Πολυμερισμού



- **Ισο-οκτένιο**
 - Στη συνέχεια υφίσταται υδρογόνωση προς ισο-οκτάνιο
- Συμβάλει στην αύξηση παραγωγής βενζίνης από ελαφρές αέριες ολεφίνες