

Τεχνολογίες Εκμετάλλευσης και Αξιοποίησης Υδρογονανθράκων

Μάθημα 6^ο

Καταλυτική Πυρόλυση

Θερμική Πυρόλυση

Ιξωδόλυση

Εξανθράκωση

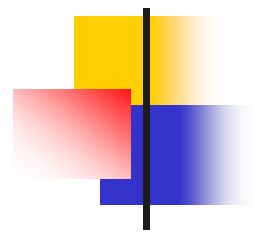
Γλύκανση

Παραγωγή Υδρογόνου

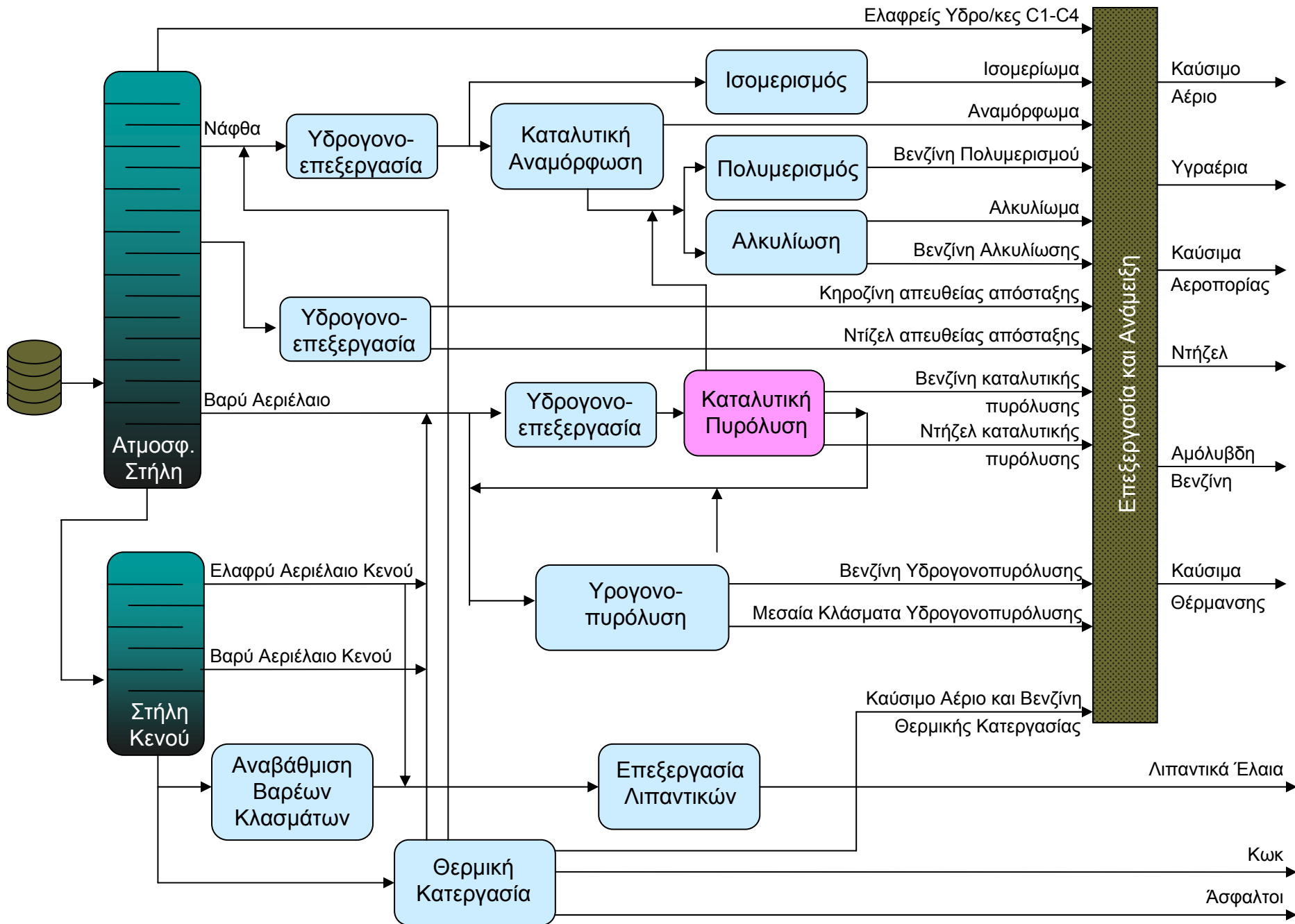
Ανάμιξη

Δρ. Στέλλα Μπεζεργιάννη

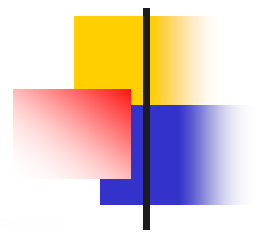
Καταλυτική Πυρόλυση



- Μονάδα «κλειδί» για ένα διυλιστήριο
 - Εξισορρόπηση των αναγκών της αγοράς σε ελαφριά και βαριά κλάσματα με την φυσική σύσταση του αργού πετρελαίου (πλειοψηφία βαριών κλασμάτων)
- Καταλυτική διεργασία πυρόλυσης αεριοελαίου σε ρευστοποιημένη κλίνη
 - Fluid Catalytic Cracking ή FCC
- Κύριο προϊόν βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου

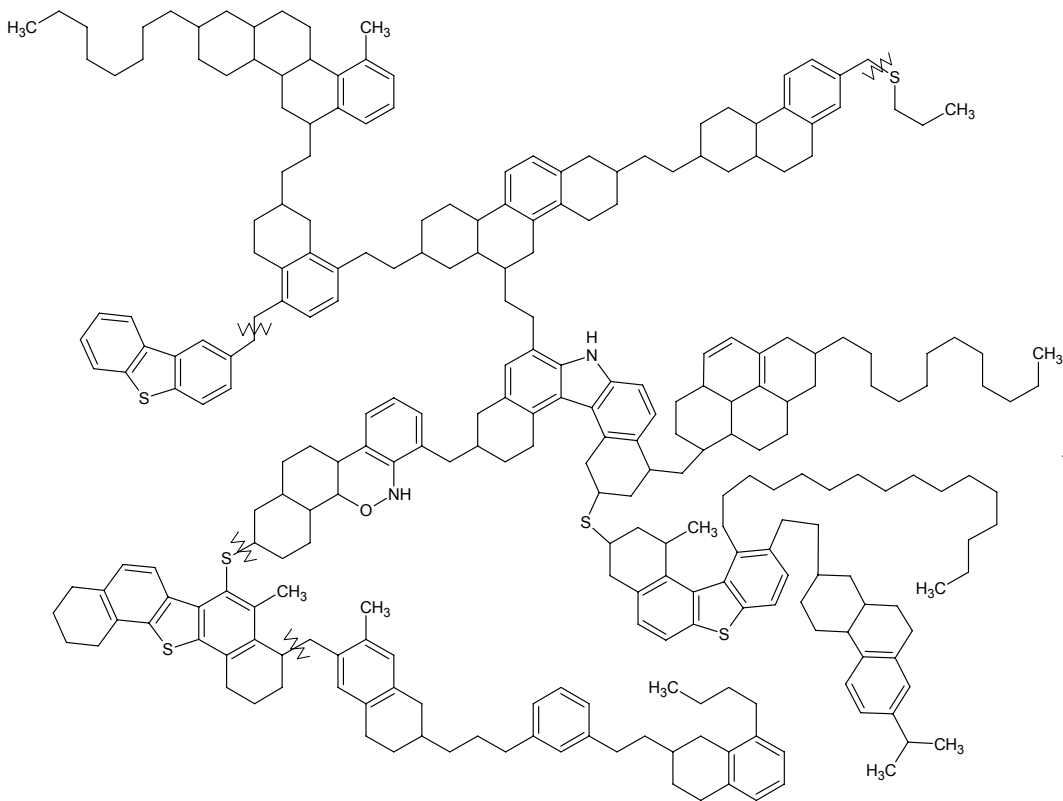
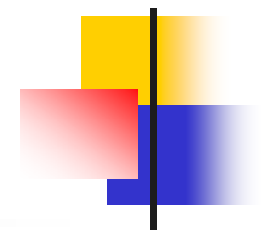


Καταλυτική Πυρόλυση



- Μετατροπή βαρέων κλασμάτων σε αέρια, βενζίνη και κοκ
- Τροφοδοσία 230 ... >560°C (C₁₈-C₃₅)
 - Ελαφρύ αερίελλαιο (230-340°C)
 - Βαρύ αερίελλαιο (340-560°C)
 - Υπόλειμμα στήλης κενού (>560°C)
 - Αερίελλαιο εξανθράκωσης (230-450°C)
- Προϊόντα
 - Αέρια (C₁-C₂)
 - Νάφθα, ελαφρύ και βαρύ cycle-oil
 - Αποδόσεις 70-80% σε προϊόντα <220°C)
 - Κωκ

Θερμική Διάσπαση Δεσμών

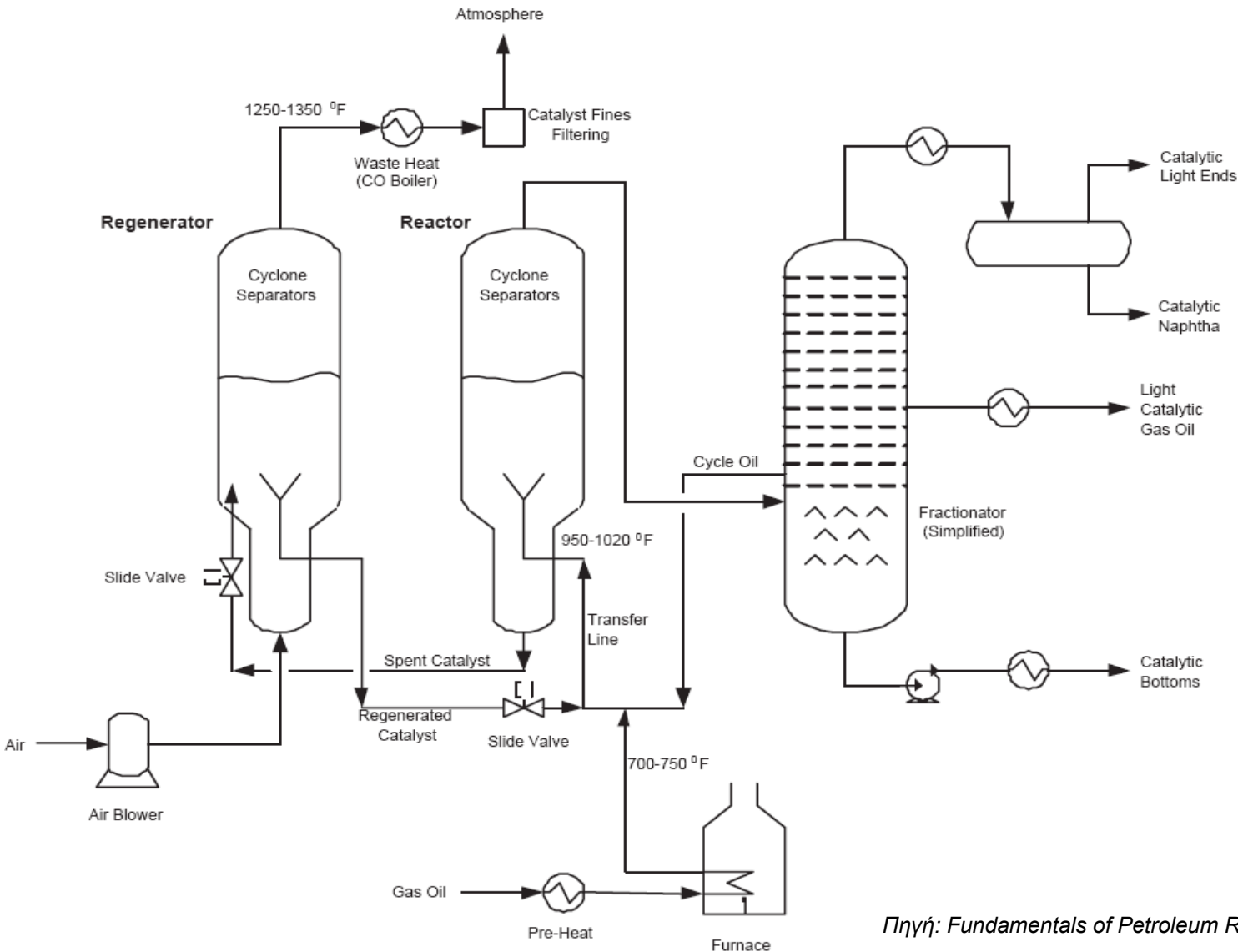
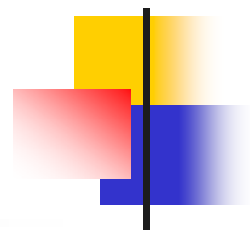


Η αρχική διάσπαση των πιο ασθενών δεσμών δημιουργεί ελεύθερες ρίζες.

Στη συνέχεια οι αντιδράσεις των ελεύθερων ριζών οδηγούν σε διάσπαση περισσότερων δεσμών.

Οι ελεύθερες ρίζες προσθέτονται στους αρωματικούς δακτυλίους και οδηγούν στο σχηματισμό κωκ.

Διάγραμμα Ροής FCC

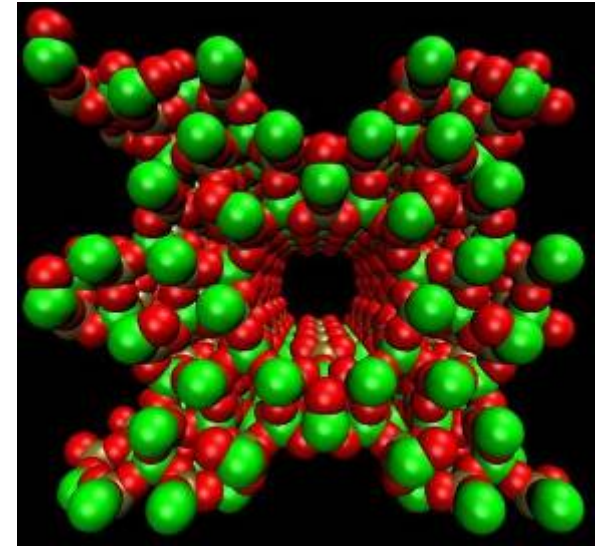


Πηγή: *Fundamentals of Petroleum Refining* (www.pdengineer.com)

© Στέλλα Μπεζεργιάννη 2009

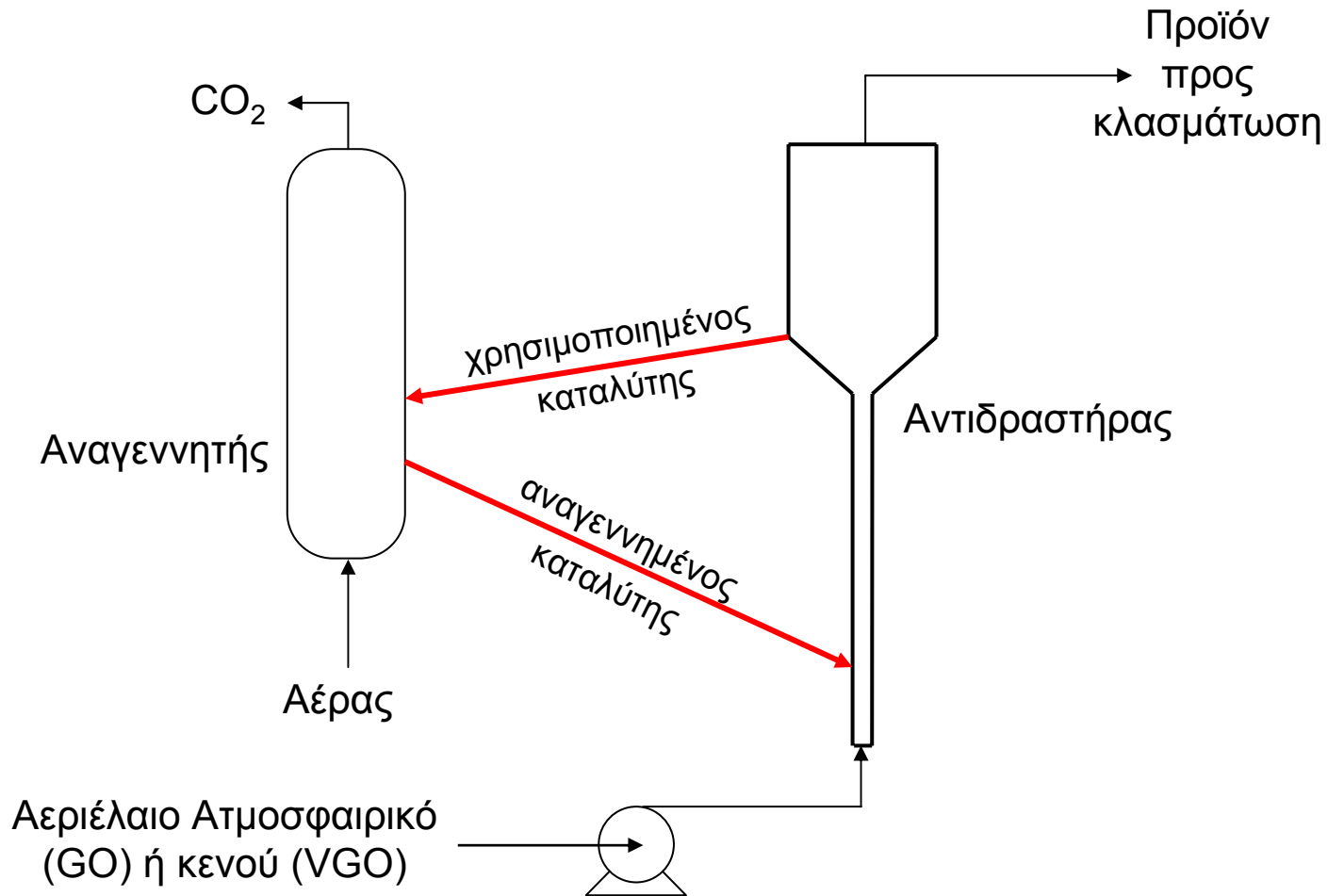
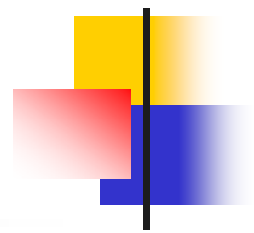
Καταλύτες FCC

- Αργιλοπυριτικές ενώσεις
 - $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
 - Ενεργοποιημένες με οξύ
- Συνεχής αναγέννηση καταλύτη
- Καταλύτης βρίσκεται σε αιώρηση με τη βοήθεια αέρα
 - Κυκλοφορία μεταξύ αντιδραστήρα και αναγεννητή
 - Υψηλοί ρυθμοί μεταφοράς μάζας και ενέργειας μεταξύ καταλύτη και αντιδρώντων => υψηλοί βαθμοί μετατροπής

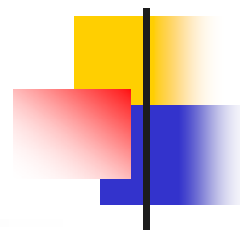


Πηγή: Scalable Informatics LLC

Συνεχής Αναγέννηση Καταλύτη

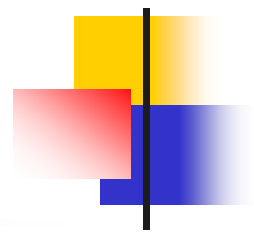


Ρευστοαίωρηση Καταλύτη



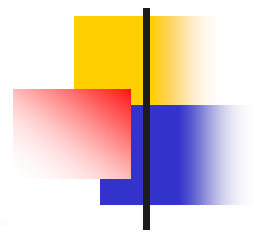
	Σταθερή Κλίνη (Fixed Bed)	Αρχική Ρευστοποίηση (Incipient Fluidization)	Ρευστοποίηση Πυκνής Φάσης (Dense-Phase Fluidization)	Ρευστοποίηση Αραιής-Φάσης (Dilute-Phase Fluidization)
Ταχύτητα Αερίου (ft/s,m/s)	<0.01, .003	0.01, .003	0.5-3, 15-91	>=6, 1.8
Πυκνότητα στερών σωματιδίων (lb/ft ³ ,g/cc)	>55, 0.9	55, 0.9	25-45, .4-.7	1-10, 0.016-.16

Ιδιότητες Ρευστοστερεών Κλινών



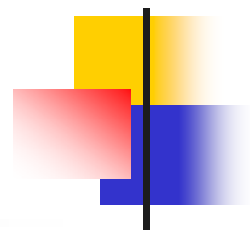
- Επιτρέπει τη χρήση λεπτών σωματιδίων με μεγάλη επιφάνεια
- Γίνεται καλή ανάμιξη των στερεών
- Η θερμοκρασία είναι ομοιόμορφη, ακόμη και όταν λαμβάνουν χώρα ενδόθερμες ή εξώθερμες αντιδράσεις
- Ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας είναι υψηλός
- Είναι δυνατή η συνεχής προσθήκη ή απομάκρυνση στερεών

Αντιδράσεις FCC



- Οι αντιδράσεις στοχεύουν στην μετατροπή διάσπαση μεγάλων μορίων σε μικρότερα
 - Υδρογόνωση ολεφινών
 - Αφυδρογονοκυκλίωση παραφινών
 - Διάσπαση παραφινών, ναφθενίων και πλευρικών αλυσίδων αρωματικών ενώσεων
 - Οι αρωματικοί δακτύλιοι δεν διασπώνται
- Σειρά δραστηριότητας
 - Ολεφίνες > αλκυλοβενζόλα > ναφθένια > πολυμεθυλο-αρωματικά > παραφίνες > αρωματικές ενώσεις

Αντιδράσεις FCC

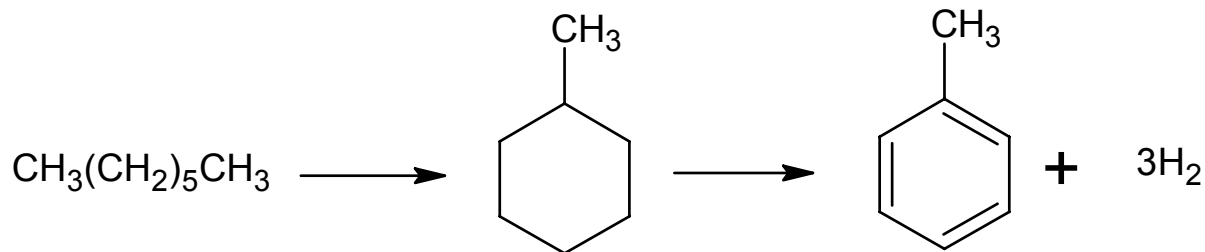


Υδρογόνωση

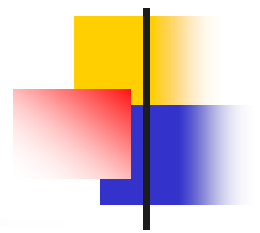
Υδρογόνωση ολεφινών



Αφυδρογονωκυκλίωση παραφινών

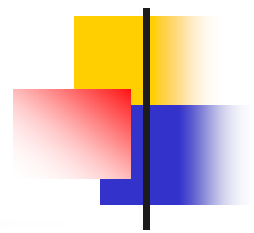


Παράμετροι Λειτουργίας FCC



- Θερμοκρασία : 500-540°C
 - Θερινοί μήνες μεγαλύτερες θερμοκρασίες
 - Παράγωγη βενζίνη
 - Χειμερινοί μήνες μικρότερες θερμοκρασίες
 - Παραγωγή ντίζελ
- Πίεση : 2-3 atm
- Catalyst/oil (wt/wt): 2 ... 5
- Χαρακτηριστικά τροφοδοσίας
 - Πυκνότητα, S, N, μέταλλα, αρωματικά

Προϊόν FCC

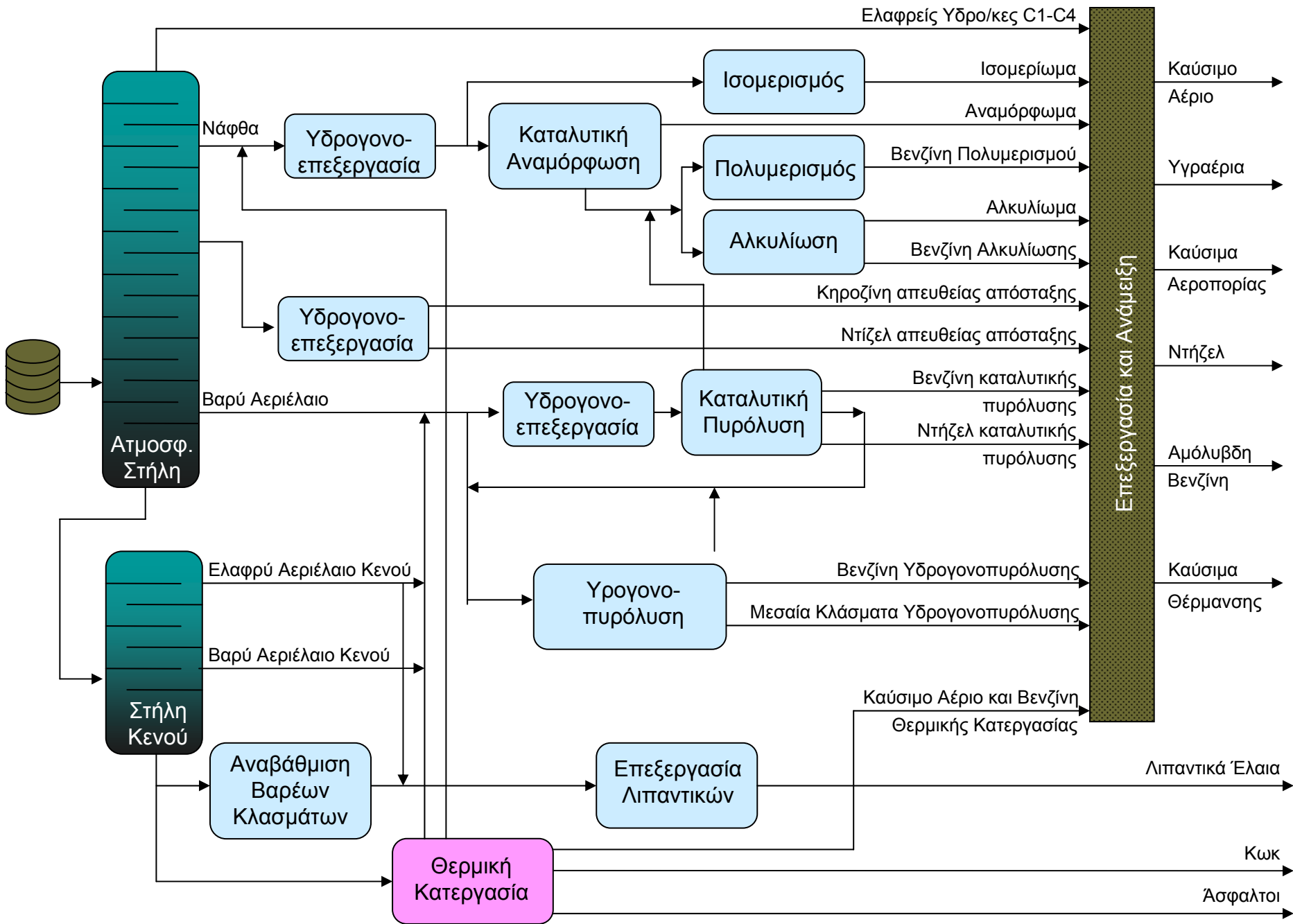


- Κύριο προϊόν βενζίνη
 - Αέρια (C₁-C₂)
 - Νάφθα, ελαφρύ και βαρύ cycle-oil
 - Αποδόσεις 70-80% σε προϊόντα <220°C)
 - Παραφίνες, ολεφίνες, ναφθένια και αρωματικές ενώσεις
 - Κωκ
- Ελαφρύ και βαρύ cycle oil
 - Παραγωγή μαζούτ
- Ελαφρύ cycle oil
 - Σ.Ζ. παρόμοια με ντίζελ
 - Κυρίως ενώσεις αρωματικές
 - Χαμηλός αριθμός κετανίου

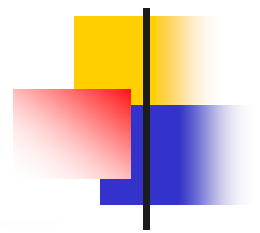
Προϊόντα	wt%
Αέρια	3-8
Νάφθα	14-27
Ελαφρύ Cycle Oil	14-20
Βαρύ Cycle Oil	35-55



Θερμική Πυρόλυση

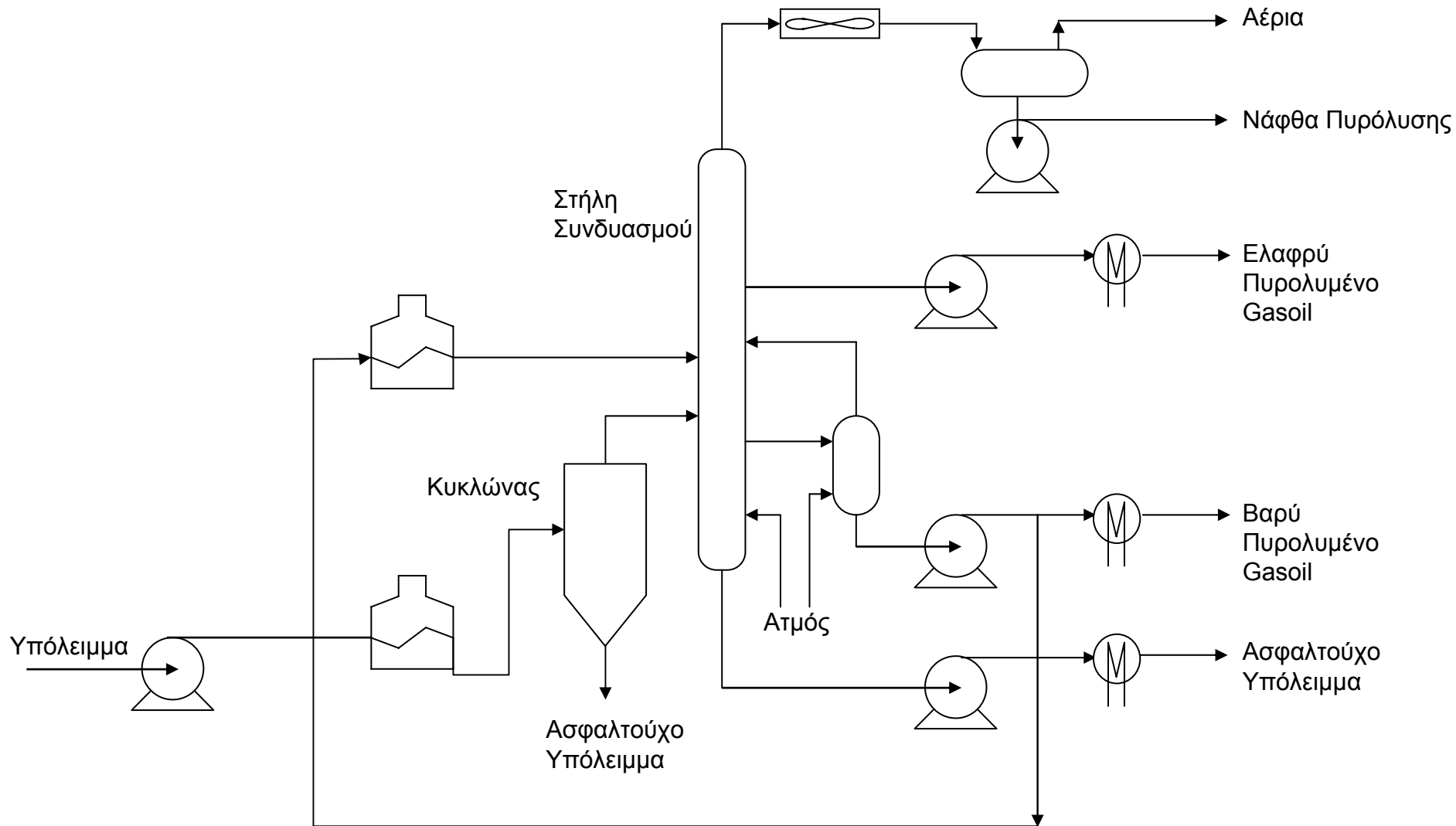


Θερμική Πυρόλυση

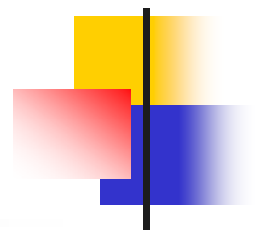


- Πρώτη διεργασία που χρησιμοποιήθηκε για αύξηση απόδοση αργού πετρελαίου
- Θερμική κατεργασία ατμοσφαιρικού υπολείμματος σε υψηλή πίεση
 - Thermal Cracking
- Μετατροπή μεγάλων μορίων σε μόρια της περιοχής της βενζίνης και του ντίζελ

Διάγραμμα Ροής Θερμικής Πυρόλυσης



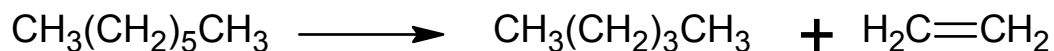
Αντιδράσεις Θερμικής Πυρόλυσης



- Οι αντιδράσεις στοχεύουν στην μετατροπή διάσπαση μεγάλων μορίων σε μικρότερα
 - Διάσπαση / σχάση
 - Αφυδρογόνωση παραφινών και ναφθενίων
 - Ισομερισμός ολεφινών
 - Πολυμερισμός ολεφινών
 - Αφυδρογόνωση ολεφινών
- Σειρά δραστηριότητας
 - Παραφίνες > ναφθένια > αρωματικά
 - Για παραφίνες, όσο μεγαλύτερο το μήκος της αλυσίδας, τόσο ευκολότερη η πυρόλυση
 - Για ναφθένια και αρωματικά με παραφινική πλευρική αλυσίδα, η ευκολία διάσπασης εξαρτάται από την πλευρική αλυσίδα

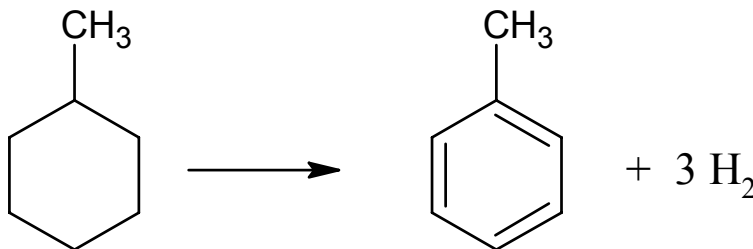
Αντιδράσεις Θερμικής Πυρόλυσης

Διάσπαση

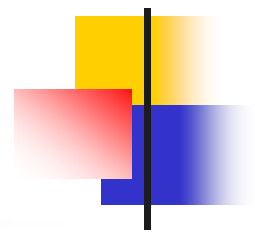


Αφυδρογόνωση

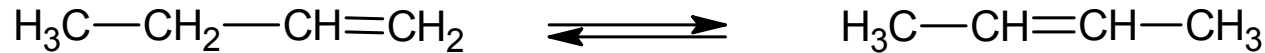
Αφυδρογόνωση παραφινών και ναφθενίων



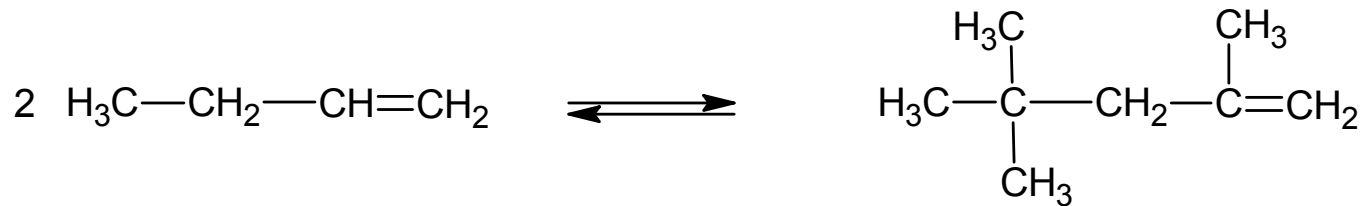
Αντιδράσεις Θερμικής Πυρόλυσης



Ισομερισμός ολεφινών



Πολυμερισμός ολεφινών



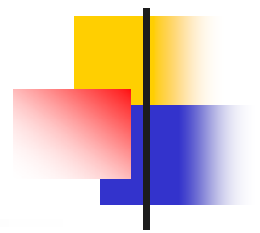
Περαιτέρω αφυδρογόνωση ολεφινών



Παράμετροι Λειτουργίας Θερμικής Πυρόλυσης

- Θερμοκρασία : 450-500°C
- Πίεση : 10-15atm

Προϊόν Θερμικής Πυρόλυσης

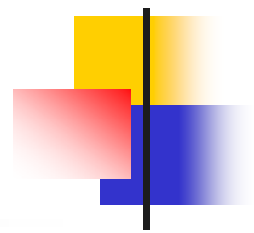


- Κύριο προϊόν βενζίνη
 - Αέρια (C_1 - C_2)
 - Νάφθα, ελαφρύ και βαρύ πυρολυμένο αερίελλαιο (gas-oil)
 - Βαρύ ασφαλτούχο υπόλειμμα
- Προϊόντα έχουν υψηλή περιεκτικότητα ολεφινών
 - Τάση για πολυμερισμό
 - Ολεφίνες κατευθύνονται προς μονάδα αλκυλίωσης
- Προϊόντα θερμικής πυρόλυσης θεωρούνται χαμηλής ποιότητας



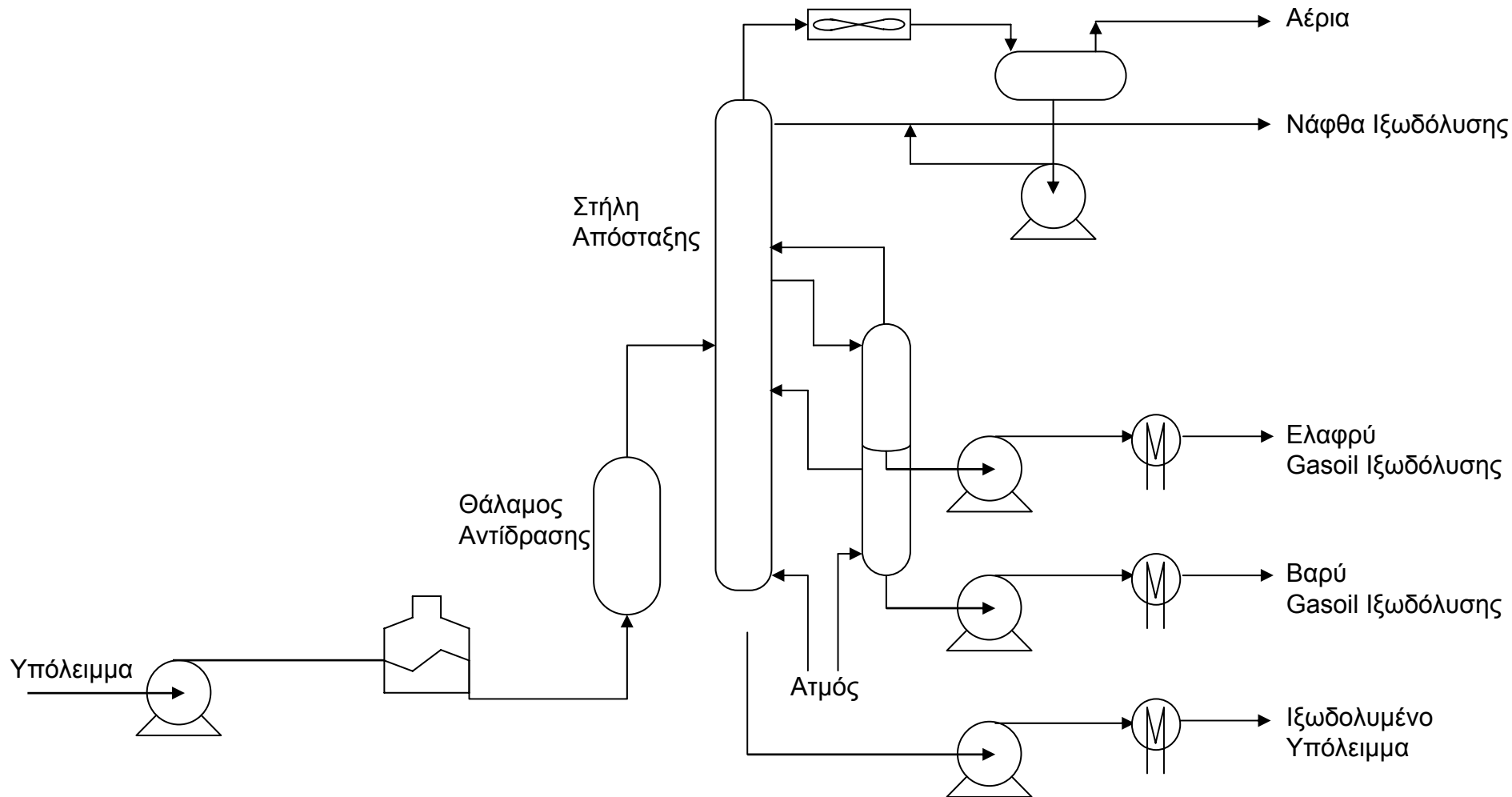
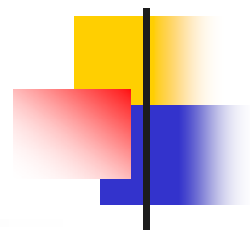
Ιξωδόλυση

Ιξωδόλυση (*Visbreaking*)

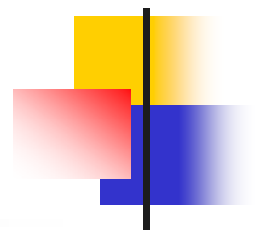


- Ήπια μορφή θερμικής πυρόλυσης
- Στόχος η ελάττωση του ιξώδους βαρεών υπολειμμάτων της ατμοσφαιρικής απόσταξης και απόσταξης υπό κενό
 - Παραγωγή μαζούτ χωρίς την ανάμιξη μεγάλων ποσοτήτων μεσαίων κλασμάτων
 - Προδιαγραφές μαζούτ

Διάγραμμα Ροής Ιξωδόλυσης

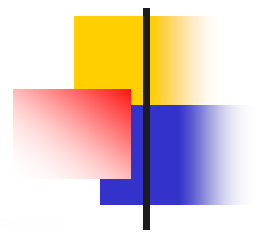


Παράμετροι Λειτουργίας Ιξωδόλυσης



- Θερμοκρασία : ~500°C
- Πίεση : ~20 atm
- Μονάδα απαιτεί συντήρηση (shut-down) κάθε 3-9 μήνες
 - Για καθαρισμό των σωληνώσεων του φούρνου

Προϊόν Ιξωδόλυσης

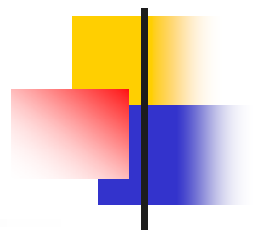


- Οι αποδόσεις των προϊόντων εξαρτώνται από το είδος της τροφοδοσίας
 - Συνήθως 18-30% της τροφοδοσίας μετατρέπεται
 - Από 370°C⁺ σε 370°C⁻
- Κυρίως βαριά προϊόντα
 - Νάφθα : 4-8%
 - Αεριέλαιο (gas-oil) : 12-15%
 - Βαρύ ασφαλτούχο υπόλειμμα
- Τα ελαφρά προϊόντα είναι χαμηλής ποιότητας
 - Υψηλή περιεκτικότητα ολεφινών



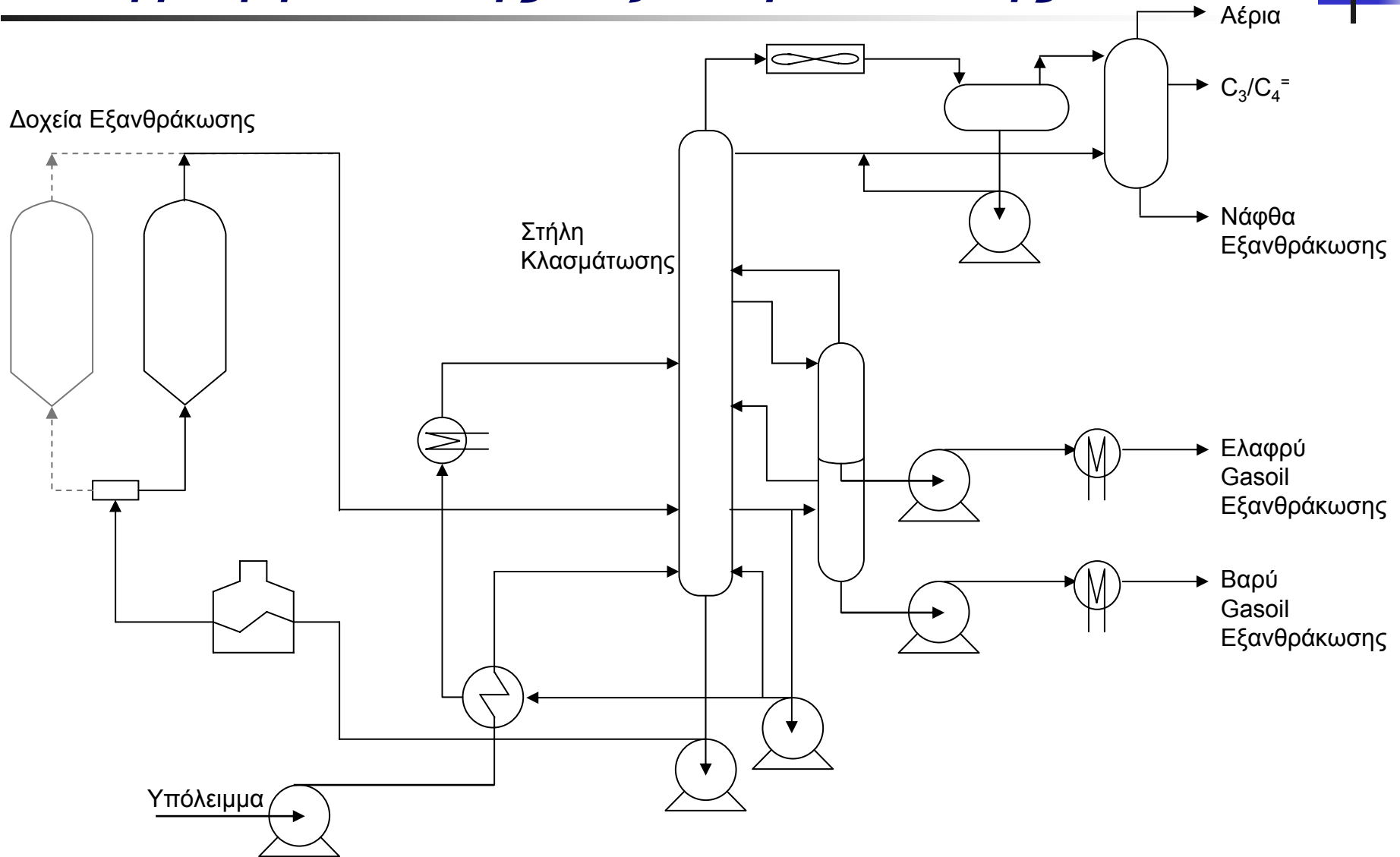
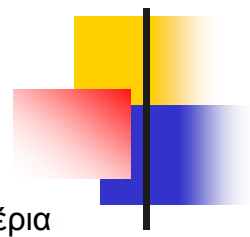
Εξανθράκωση

Εξανθράκωση



- Διεργασία θερμικής επεξεργασίας για διάσπαση υπολειμμάτων απόσταξης σε «λευκά προϊόντα» και κωκ
- Σημαντική διεργασία
 - Ιδιαίτερα για διυλιστήρια που απευθύνονται σε αγορές περιορισμένες σε μαζούτ
- Μεγαλύτερο κόστος από μονάδα ιξωδόλυσης

Διάγραμμα Ροής Εξανθράκωσης



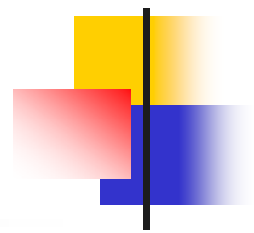
Παράμετροι Λειτουργίας Εξανθράκωσης

- Θερμοκρασία : ~500°C
- Πίεση : 1-7 atm
- Ταχύτητα χώρου (LHSV)
 - Όταν ελαττώνεται αποφεύγεται η εναπόθεση κωκ στις σωληνώσεις του φούρνου
 - Μεγαλύτερος χρόνος παραμονής από αυτούς στη μονάδα ιξωδόλυσης

Online video για καύση σε φούρνο

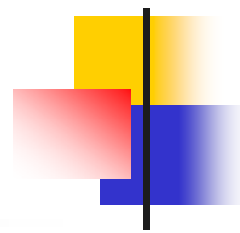
<http://resources.schoolscience.co.uk/Exxonmobil/infobank/4/2index.htm?furnace.html>

Προϊόν Εξανθράκωσης



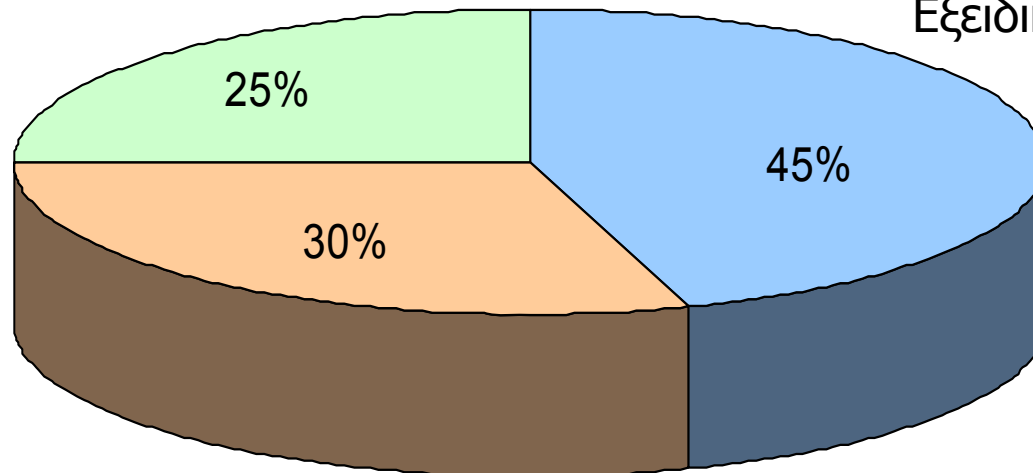
- Οι αποδόσεις των προϊόντων εξαρτώνται από το είδος της τροφοδοσίας (αργό πετρέλαιο)
- Καθαρή απόδοση καθαρού προϊόντος 60-70%
 - Αέρια : 7-10%
 - Νάφθα : 9-20%
 - Αεριέλαιο (gas-oil) : 42-51%
 - Κωκ: 25-40%
- Τα ελαφρά προϊόντα είναι χαμηλής ποιότητας
 - Υψηλή περιεκτικότητα ολεφινών
 - Ολεφίνες κατευθύνονται προς μονάδα αλκυλίωσης

Χρήση Κωκ*



Καύσιμη ύλη:
Τσιμεντοβιομηχανία
Παραγωγή ενέργειας

Άλλες χρήσεις:
Χημικά
Εξειδικευμένα καύσιμα



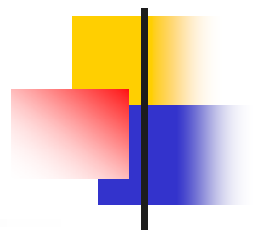
Θερμική κατεργασία:
TiO₂ (χρώματα, κεραμικά, ημιαγωγούς)
Εξαρτήματα γραφίτη
Ηλεκτρόδια

* Εξαιρείται το κωκ καταλυτικής πυρόλυσης



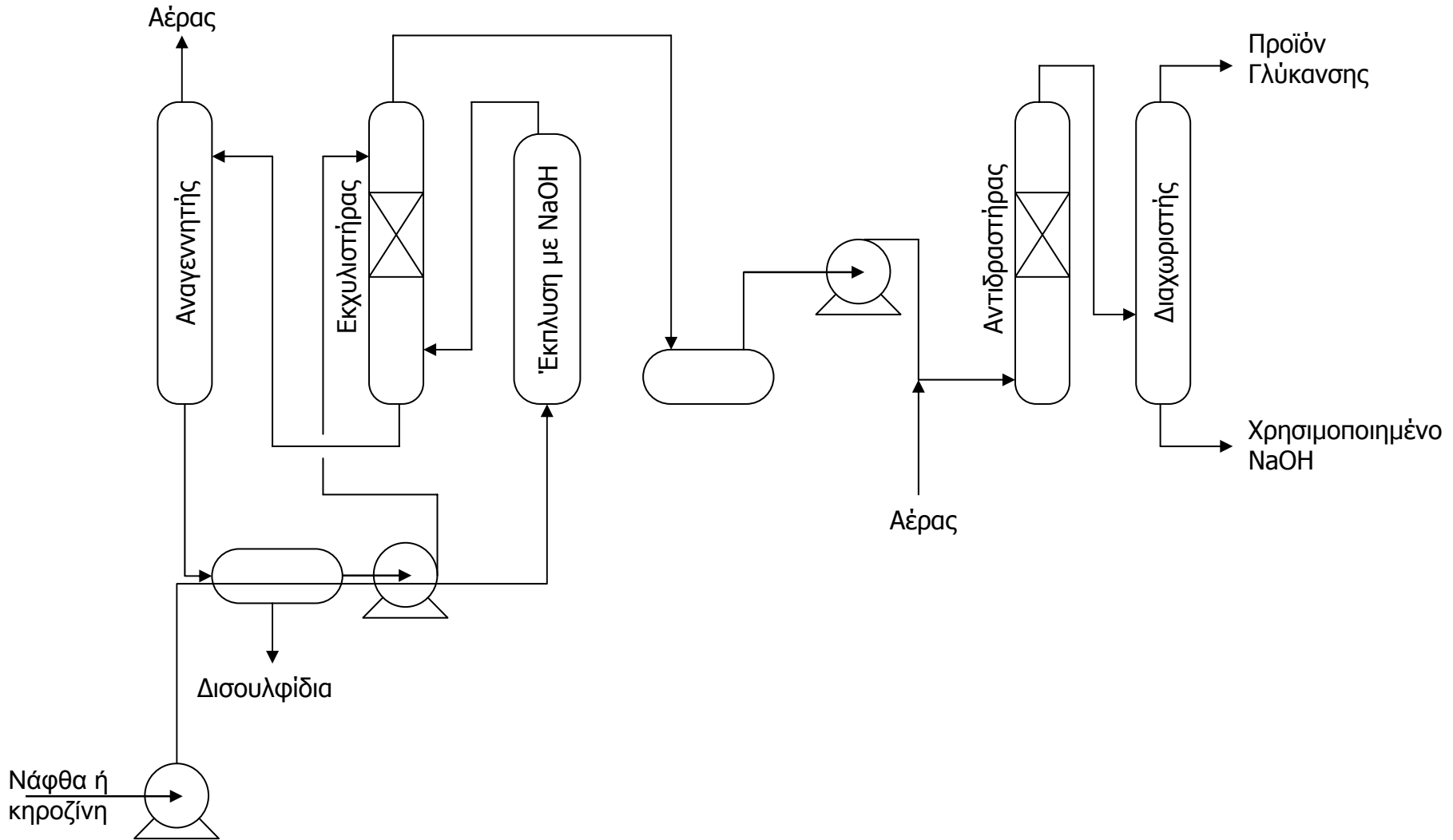
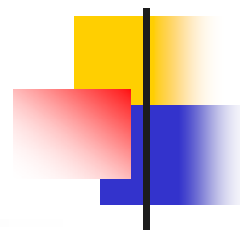
Γλύκανση

Γλύκανση

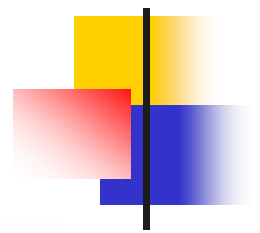


- Διεργασία εξευγενισμού τελικού προϊόντος
- Στόχος η ελάττωση της περιεκτικότητας των μερκαπτανών (RSH)
 - Περιέχονται σε ελαφρά προϊόντα (βενζίνη, κηροζίνη)
 - Προκαλούν δυσοσμία και διάβρωση

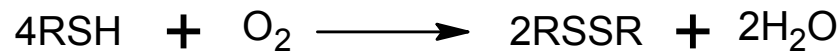
Διεργασία Γλύκανσης Mercox



Αντιδράσεις Γλύκανσης



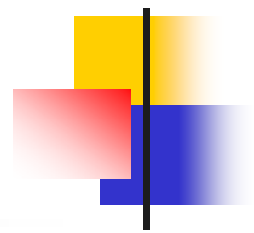
- Οι αντιδράσεις στοχεύουν στην μετατροπή μερκαπτανών σε δισουλφίδια





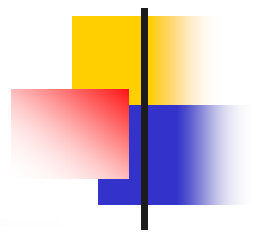
Παραγωγή Υδρογόνου

Υδρογόνο

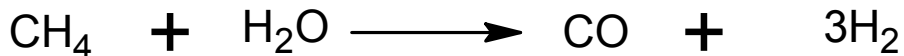


- Πολλές διεργασίες απαιτούν H₂
 - Υδρογονοεπεξεργασία (HDS, HDN), υδρογονοπυρόλυση (HDC) κτλ
- Η προσθήκη υδρογόνου προσφέρει σταθερά προϊόντα
 - Δεν παρουσιάζουν τάση για σχηματισμό κομμωδών ουσιών
- Η παραγωγή υδρογόνου από μονάδα καταλυτικής αναμόρφωσης δεν επαρκεί
 - Υδρογόνο καταλυτικής αναμόρφωσης δεν είναι υψηλής καθαρότητας

Παραγωγή H_2



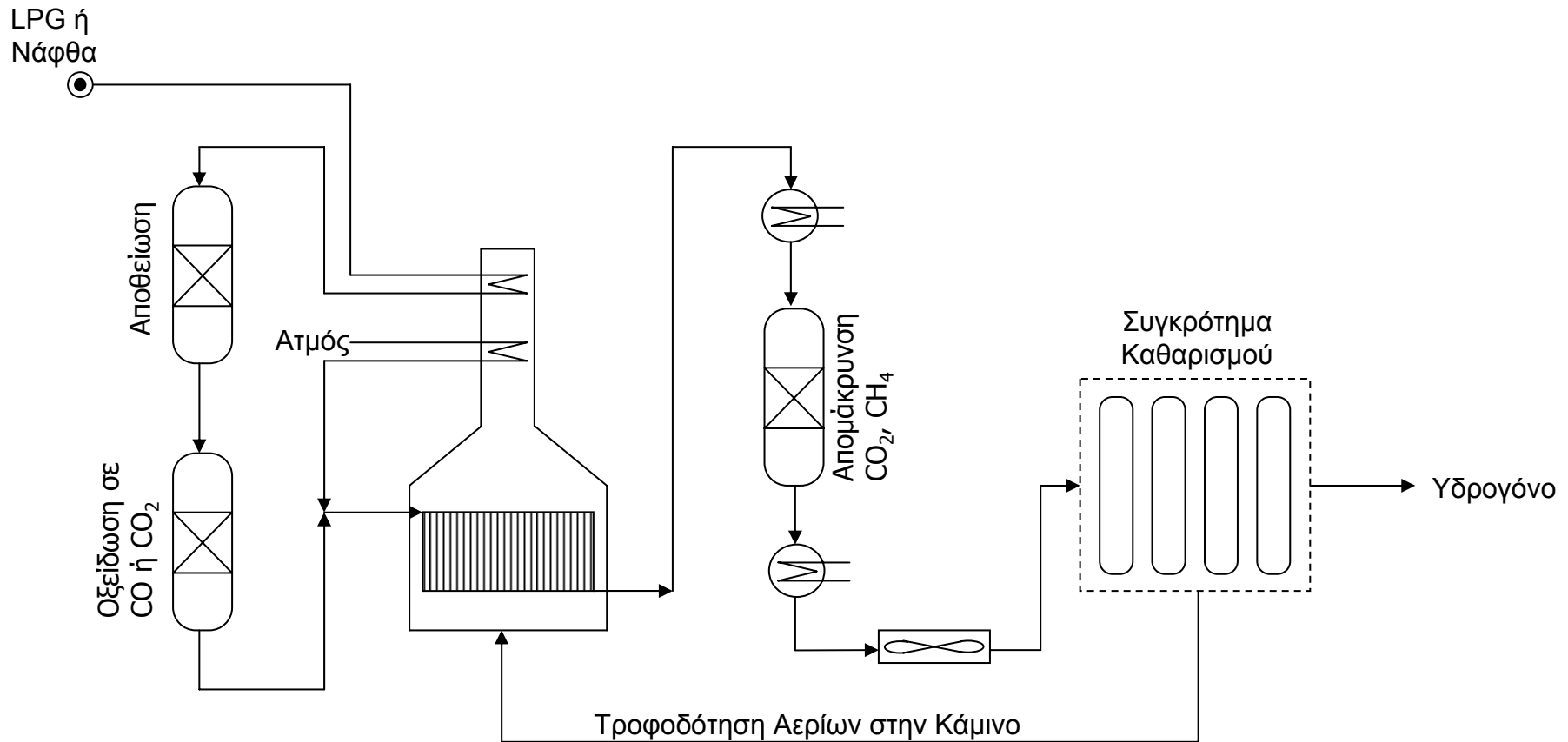
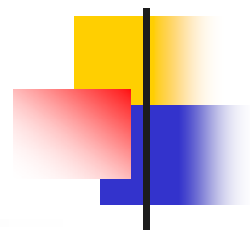
- Στηρίζεται στην σχέση ελαφρών υδρ/κων (υγραερίων ή νάφθας)



Ή γενικά:

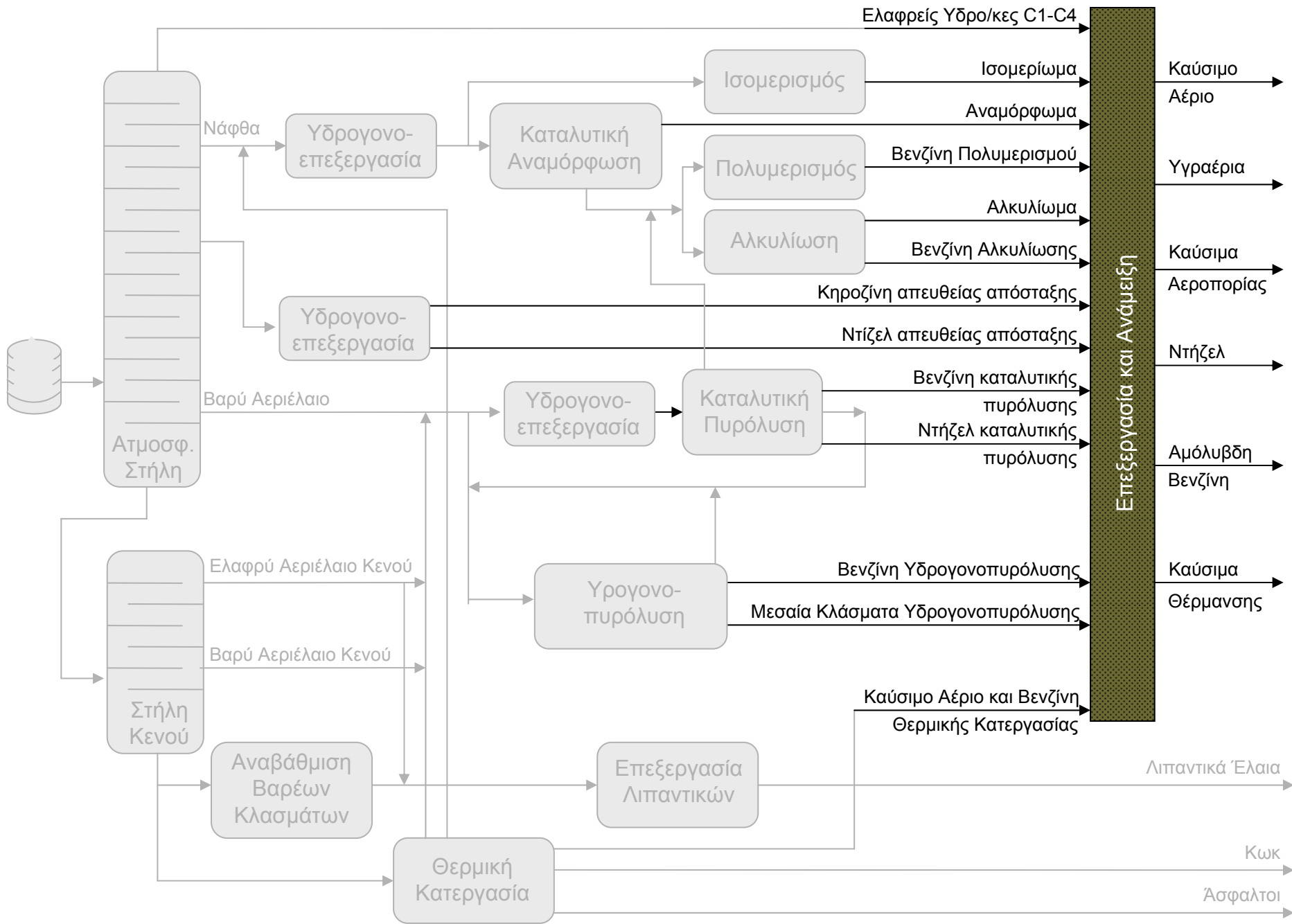


Διάγραμμα Ροής Υδρογόνου

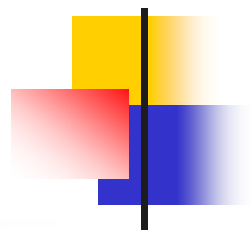




Ανάμιξη

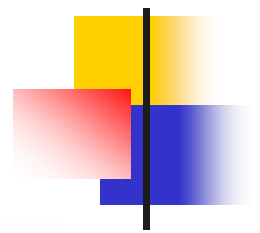


Ανάμιξη Προϊόντων Διυλιστηρίου



- Απαιτείται ανάμιξη δύο τουλάχιστον ρευμάτων για παραγωγή ενός τελικού προϊόντος
 - Βασίζεται στις ιδιότητες των ρευμάτων και του τελικού προϊόντος ανάμιξης
- Η ανάμιξη (blending) αποτελεί την πιο καίρια διεργασία παραγωγής του τελικού προϊόντος
 - Εξασφάλιση απαιτούμενης ποσότητας και ποιότητας τελικών προϊόντων
- Πολυπλοκότητα αυξάνει από διεργασίες μετατροπής

Προγραμματισμός Ανάμιξης



- Η ανάμιξη στοχεύει
 - Ικανοποίηση προδιαγραφών
 - Διατήρηση ποιότητας προϊόντος
 - Εξασφάλιση απαιτούμενου όγκου παραγόμενου προϊόντος
 - Χρήση όλων των προϊόντων διυλιστηρίου
- Μοντέλα και υπολογιστικά πακέτα
 - Προγράμματα βελτιστοποίησης
 - Δυνατότητα χρήσης ενός ρεύματος σε δύο ή περισσότερα τελικά προϊόντα
 - Μη γραμμικές σχέσεις ανάμιξης
 - Offline και online blending