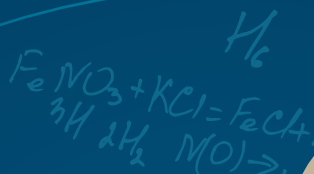


PROGRADNIKI

# #Chemia ToPraca



**ORLEN**  
FUNDACJA



## Adnotacja prawna

Niniejszy poradnik został opracowany na potrzeby konkursu #Chemia-ToPraca i ma charakter wyłącznie informacyjny oraz edukacyjny w zakresie niezbędnym do udziału w konkursie.

Treści merytoryczne zawarte w poradniku powstały na podstawie wewnętrznych materiałów własności ORLEN S.A., ogólnodostępnych materiałów branżowych oraz materiałów własnych Organizatora. Projekt, jego koncepcja oraz zawartość merytoryczna stanowią własność Fundacji ORLEN oraz ORLEN S.A. Projekty graficzne, układ publikacji oraz identyfikacja wizualna stanowią autorskie opracowanie i są chronione prawem autorskim.

Poradnik został przygotowany wyłącznie na potrzeby konkursu #Chemia-ToPraca i nie jest przeznaczony do wykorzystania w procesie nauczania, przygotowania do egzaminów, testów, sprawdzianów ani innych form weryfikacji wiedzy poza konkursem.

Zabrania się jakiegokolwiek kopiowania, powielania, modyfikowania, udostępniania, publikowania lub rozpowszechniania treści poradnika – w całości lub w części – bez uprzedniej pisemnej zgody właścicieli praw autorskich.

# SPIS TREŚCI

<b>ROZDZIAŁ 1: Nośniki energii pierwotnej</b>	<b>4</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Rodzaje nośników energii pierwotnej</li><li>• Zużycie energii a rozwój gospodarczy</li></ul>	
<b>ROZDZIAŁ 2: Ropa naftowa - szczególny nośnik energii</b>	<b>7</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Pochodzenie ropy naftowej</li></ul>	
<b>ROZDZIAŁ 3: Właściwości ropy naftowej</b>	<b>10</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• <b>Skład chemiczny</b><ul style="list-style-type: none"><li>» Skład elementarny</li><li>» Skład węglowodorowy</li></ul></li><li>• <b>Właściwości fizyczne</b><ul style="list-style-type: none"><li>» Właściwości reologiczne</li><li>» Właściwości termiczne</li></ul></li><li>• <b>Ocena jakości surowca</b></li></ul>	
<b>ROZDZIAŁ 4: Typy rafinerii i procesy rafineryjne</b>	<b>21</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• <b>Podstawowe procesy rafineryjne</b></li><li>• <b>Destylacja</b><ul style="list-style-type: none"><li>» Cel destylacji</li><li>» Destylacja rurowo-wieżowa</li><li>» Destylacja próżniowa</li></ul></li><li>• <b>Kraking termiczny</b><ul style="list-style-type: none"><li>» Rozwój metod krakingu termicznego</li></ul></li><li>• <b>Kraking katalityczny</b><ul style="list-style-type: none"><li>» Wstęp</li><li>» Istota procesu krakingu katalitycznego</li><li>» Liczba Conradsona</li><li>» Warianty technologiczne przemysłowego procesu krakingu</li></ul></li><li>• <b>Izomeryzacja benzyny lekkiej</b><ul style="list-style-type: none"><li>» Cel izomeryzacji</li><li>» Podstawowe reakcje</li><li>» Mechanizm izomeryzacji</li><li>» Ogólne zasady realizacji procesu izomeryzacji</li><li>» Charakterystyka produktów izomeryzacji</li></ul></li><li>• <b>Odsiarczanie gazów rafineryjnych</b><ul style="list-style-type: none"><li>» Wstęp</li><li>» Opis procesu</li><li>» Przebieg procesu</li></ul></li></ul>	
<b>ROZDZIAŁ 5: Bezpieczeństwo pracy w rafinerii</b>	<b>38</b>

# ROZDZIAŁ 1

## NOŚNIKI ENERGII PIERWOTNEJ

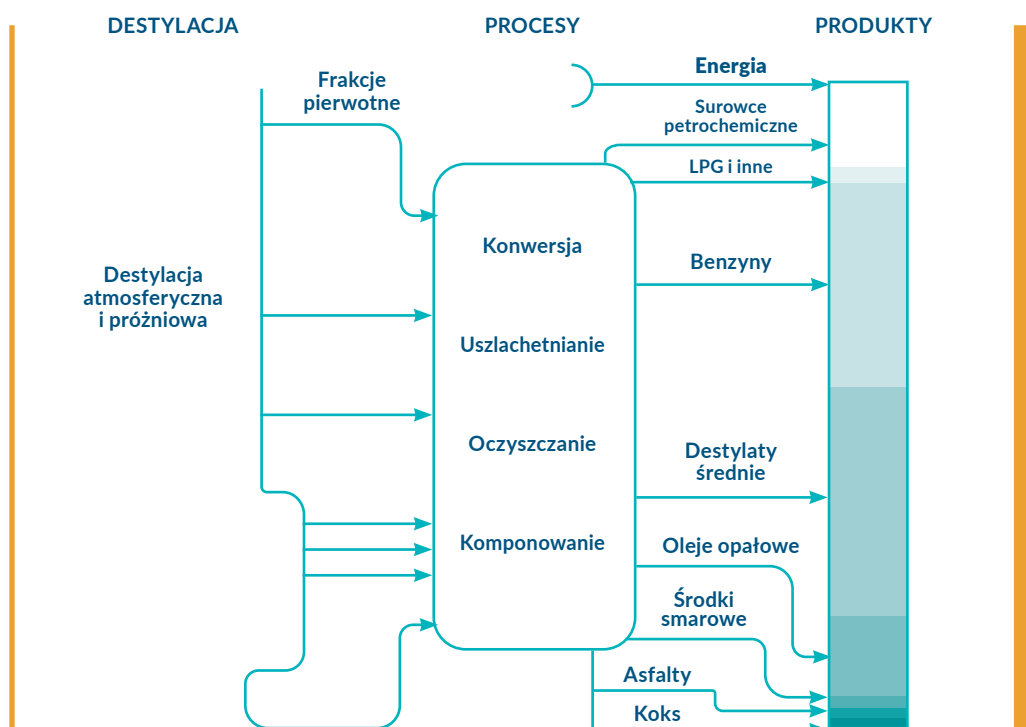
### Rodzaje nośników energii pierwotnej

Kopalne nośniki energii są naturalnymi paliwami powstałymi z materii organicznej obumarłych organizmów w wyniku reakcji biochemicznych, chemicznych i geochemicznych. W skali globalnej pierwotnymi nośnikami energii są paliwa kopalne: ropa naftowa, gaz ziemny i węgiel oraz energia jądrowa i energia wodna. Wykorzystuje się je w mniejszym lub w większym stopniu we wszystkich regionach świata. Lokalnie korzysta się również z innych, często odnawialnych źródeł energii. Należą do nich m.in.: biomasa, odpady gospodarcze i przemysłowe, źródła geotermalne, słońce, wiatr, pływy i fale mórz i oceanów oraz energia cieplna rozproszona. Znaczenie gospodarcze poszczególnych nośników energii może być różne i zależeć od wielu czynników, ale w głównej mierze od zasobów własnych danego organizmu administracyjnego. Poniżej podano cechy znaczeniowe poszczególnych nośników energii pierwotnej.

**Ropa naftowa** - w grupie pierwotnych nośników energii jest surowcem o największym wpływie na bezpieczeństwo energetyczne i gospodarcze poszczególnych krajów i regionów. O jej znaczeniu świadczy fakt, że obecnie jest ona prawie wyłącznym surowcem do produkcji paliw płynnych stosowanych do napędu niezależnych środków transportu.



rys. 1



Uproszczone schemat blokowy przetwarzania ropy naftowej

Cechy fizyczne i chemiczne ropy umożliwiają łatwe jej wydobycie, transport i magazynowanie, a także elastyczne przetwórstwo rafineryjne oraz sterowanie ilością, różnorodnością i jakością produktów. Obecnie stosowane technologie przetwarzania ropy naftowej umożliwiają uzyskanie produktów o bardzo dużej czystości i małej szkodliwości ekologicznej.

Ropę naftową poddaje się destylacji, a uzyskane frakcje pierwotne przetwarza w procesach konwersji, uszlachetniania i oczyszczania w celu uzyskania produktów w odpowiedniej ilości i jakości (rys. 1).

Podstawowymi produktami handlowymi są paliwa płynne: gaz płynny, benzyna silnikowa, paliwa lotnicze, oleje napędowe, oleje grzewcze i oleje opałowe. Paliwa płynne stanowią ok. 80% produktów rafinerii. Produkty niepaliwowe to: środki smarowe, woski naftowe, asfalty, surowce petrochemiczne i inne, wytwarzane w mniejszych ilościach.

Bardzo istotnymi produktami uzyskiwanymi w przeróbce ropy naftowej są surowce petrochemiczne. Średnio, w skali światowej, stanowią one ok. 7% m/m wszystkich produktów, a w ich skład wchodzi węglowodory od  $C_2$  do  $C_{10+}$  z grupy węglowodorów nasyconych, nienasyconych i aromatycznych. Wytwarza się je w procesach pirolizy lekkich frakcji naftowych oraz wydziela z produktów destylacji, krakingu, reformingu, alkilacji, polimeryzacji i izomeryzacji.

Surowce petrochemiczne stanowią materiał wyjściowy do produkcji wielu artykułów codziennego użytku, takich jak nawozy sztuczne, środki ochrony roślin, detergenty, farby i lakiery, włókna syntetyczne, tworzywa sztuczne, barwniki, kauczuk syntetyczny, materiały wybuchowe, rozpuszczalniki i wiele innych.

Z wyliczeń specjalistów wynika, że przy obecnym tempie eksploatacji, zasoby ropy naftowej mogą ulec wyczerpaniu w ciągu najbliższych 40 lat.

## Zużycie energii a rozwój gospodarczy

**Gaz ziemny** - jest paliwem kopalnym „ekologicznie czystym”. „Spośród wszystkich paliw tego typu, podczas spalania, emituje do atmosfery najmniej dwutlenku węgla ( $CO_2$ ), związków siarki, tlenków azotu, sadzy i innych zanieczyszczeń powietrza. Gaz ziemny w ponad 90% przypadków używa się jako paliwo przemysłowe, komunalne, energetyczne, a ostatnio również samochodowe. Stanowi on także surowiec do produkcji wodoru oraz półproduktów petrochemicznych. Zasoby tego surowca przy obecnym tempie eksploatacji wystarczą maksymalnie na 60 lat.

**Węgiel** - występuje w ilościach kilkakrotnie większych niż węglowodorowe nośniki energii. Jego zasoby wystarczą na pokrycie potrzeb energetycznych

w ciągu ponad 200 lat. Używany jest w ciepłownictwie i elektroenergetyce. Do potentatów węglowych należą: USA, kraje b. ZSRR, Chiny, Indie. Ostatnio znaczenie węgla jako surowca karbochemicznego zmalało i jest raczej symboliczne. Natomiast nadal stosuje się go do produkcji koksu hutniczego.

**Energia jądrowa** - produkuje się ją w krajach o wysokim stopniu rozwoju technicznego, ubogich w paliwa kopalne, np. w Europie Zachodniej. W tej części świata wytwarza się głównie energię elektryczną, a ciepło zrzutowe powstające przy jej produkcji używa się do ogrzewania hal produkcyjnych, mieszkań i stawów hodowlanych. Przemysł energetyki jądrowej nie emituje do atmosfery takich zanieczyszczeń, jak CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, NO, pyły, ale stwarza niebezpieczeństwo skażenia nuklidami promieniotwórczymi dużych obszarów w przypadku awarii. Uzyskanie przyzwolenia społecznego na uruchomienie elektrowni jądrowej jest czasem trudne, o czym przekonano się m.in. w Polsce.

**Energia wodna** - wykorzystuje się ją w regionach o odpowiednich zasobach potencjalnych wód. Największy stopień wykorzystania wód jest w Ameryce Środkowej i Południowej. Koszt jednostkowy energii jest tu mały, opory społeczne nieznaczne, degradacja środowiska niewielka. Perspektywy rozwojowe są jednak ograniczone.

**Odnawialne źródła energii** - za najważniejszą uznaje się energię biomasy, a w dalszej kolejności wiatru, słońca i morza.

## ROZDZIAŁ 2

### ROPA NAFTOWA - SZCZEGÓLNY NOŚNIK ENERGII

#### Pochodzenie ropy naftowej

Ropa naftowa powstała z tej samej materii organicznej co gaz ziemny, bituminy (woski ziemne, asfalty, asfaltyty), pirobituminy i węgle sapropelowe (kenel, boghed). Najstarsze złoża węglowodorów naftowych (kondensatów gazowych) odkryto w 1962 r. w okolicach Irkucka (Rosja). Gigantyczne pole naftowe „Markowo” zawiera w formacjach prekambryjskich skał osadowych (piaskowce, łupki) węglowodory  $C_1$ - $C_6$ . Wiek tych „depozytów” określa się na ok. 950 mln lat.

Występowanie węgla organicznego oraz węglowodorów w skałach osadowych **prekambriu** stwierdzono również w wielu innych basenach sedymentacyjnych Eurazji, Afryki i Australii. „Materiałem” wyjściowym, z którego powstały węglowodory datowane na okres prekambryjski, były archabakterie, glony, pierwsze grzyby, sinice, pierścienice i jamochłony.

W **okresie kambryjskim ery paleozoicznej** (600-490 mln lat temu) nastąpił znaczący rozwój życia na ziemi. Pojawiły się organizmy wielokomórkowe oraz wielka różnorodność grzybów, bakterii, glonów, krasnorostów, bezkręgowców, a także pierwsze zwierzęta o szkielecie mineralnym. Z tego okresu pochodzi większa część złóż ropy naftowej i gazu. Liczba złóż ropy naftowej w skałach osadowych ery paleozoicznej (600-220 mln lat temu) jest pokaźna, jednak w większości są to złoża mniejsze, o zasobach szacowanych na ok. 15% zasobów światowych.

Liczebność i wielkość złóż ropy naftowej uległa zwielokrotnieniu w **okresie jurajskim ery mezozoicznej** (180 mln lat temu) i utrzymywała się na bardzo wysokim poziomie aż do końca okresu trzeciorzędu (1 mln lat temu). Przyjmuje się, że w skałach osadowych tego okresu jest zawarte ponad 50% światowych zasobów ropy naftowej i gazu.

Przyjęcie założenia, że naturalne paliwa węglowodorowe powstały w wyniku przemian biochemicznych, chemicznych i geochemicznych materii organicznej pochodzącej z obumartych organizmów roślinnych i zwierzęcych wskazuje, że prekursorami paliw były żywe organizmy.

Jakkolwiek biochemia organizmów żywych jest bardzo skomplikowana, to jednak składniki stanowiące budulec organizmów żywych są dość proste i jest ich niewiele. Należą do nich: proteiny, węglowodany (skrobia, celuloza), lipidy (woski, tłuszcze, olejki eteryczne, terpeny, steroidy, węglowodory), glikozydy,

taniny, żywice, lignina, pigmenty roślinne i zwierzęce. W roślinach dominują węglowodany, a w wyższych formach występują również znaczące ilości ligniny. Zwierzęta zawierają głównie proteiny. Organizmy morskie, spory i igły niektórych drzew zawierają także duże ilości lipidów.

Lipidy są składnikami odpornymi na degradację w środowisku redukcyjnym. Najbardziej stabilne składniki - węglowodory - mogą przechodzić do ropy naftowej w formie, w jakiej występowały w organizmach żywych i stanowią tzw. biomarkery. Naturalne prekursorzy paliw węglowodorowych są zbudowane z niewielu pierwiastków: podstawowe to węgiel, wodór, siarka, azot i tlen; rzadziej występujące: chlor, magnez, żelazo, nikiel i wanad. W tabeli nr 1 podano średni skład elementarny prekursorów paliw w porównaniu ze składem elementarnym ropy naftowej.

### Średni skład elementarny prekursorów paliw i ropy naftowej

Składniki	Skład elementarny, % m/m				
	C	H	S	N	O
<b>Proteiny</b>	53	7	1	17	22
<b>Węglowodany</b>	44	6	-	-	50
<b>Lipidy</b>	76	12	-	-	12
<b>Lignina</b>	63	5	0,1	0,3	31,6
<b>Ropa naftowa</b>	85	13	1	0,5	0,5



tab. 1

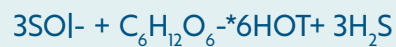
Materia organiczna obumarłych organizmów podlega wielu przemianom mikrobiologicznym, fizycznym i chemicznym. Następuje to po jej nagromadzeniu w określonym miejscu (zagłębienia terenu, zatoki akwenów wodnych, mokradła) i unieruchomieniu np. przez zalanie wodą, błotem lub przykrycie warstwą ziemi. W zależności od stopnia szczelności pokrycia, we wnętrzu kumulowanej materii organicznej panują warunki aerobowe lub anaerobowe.

W stadium początkowym, gdy materiał organiczny znajduje się na głębokości 0-1 m poniżej poziomu terenu (ppt), zachodzą reakcje aerobowe. Modelową reakcją tego okresu jest aerobowa destrukcja heksozy. Gdy materiał organiczny zostanie przykryty grubszą warstwą nadkładu zmniejsza się koncentracja tlenu i rozpoczyna stadium pleśnienia, w którym m.in. zachodzą reakcje hydrolizy biopolimerów, takich jak celuloza lub proteiny. Lipidy, żywice i lignina nie ulegają przemianom na tym etapie.

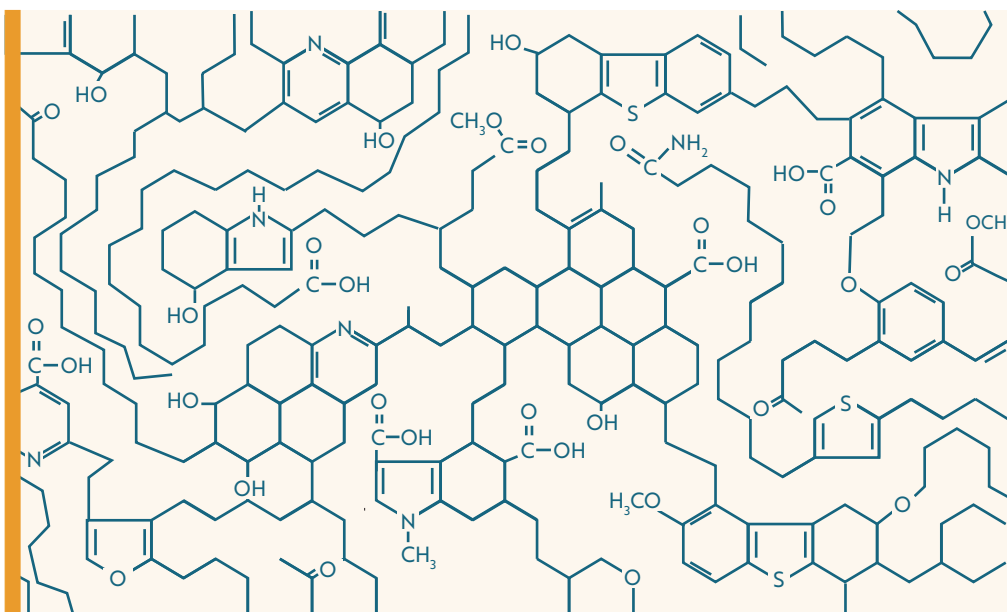
**Rozkład anaerobowy** ma miejsce wówczas, gdy depozyty organiczne są przykryte warstwą nadkładu o grubości przynajmniej 2-10 m. Tlen potrzebny do metabolizmu bakterie czerpią wówczas ze składników depozytu. Destrukcja heksozy zachodzi w tym przypadku odmiennie, z wytworzeniem biometanu.



Inne ważne reakcje tego etapu to depolimeryzacja polisacharydów i reakcje węglowodanów prostych z siarczanami.



Lipidy w warunkach beztlenowych ulegają hydrolizie z wytworzeniem odpowiednich kwasów tłuszczowych. Pod koniec rozkładu anaerobowego wyjściowa substancja organiczna stanowi „organiczną zupę” kwasów huminowych jako produktów łagodnej dekompozycji lipidów, celulozy i ligniny oraz niezmiennych wosków, żywic i węglowodorów. Ta mieszanina w warunkach DIAGENEZY (50-60°C) może polimeryzować do nierozpuszczalnej, wysokomolekularnej substancji zwanej KEROGENEM. Fragment hipotetycznej cząsteczki kerogenu pokazano na rys. 2.



Fragment hipotetycznej cząsteczki kerogenu



rys. 2

## ROZDZIAŁ 3

### WŁAŚCIWOŚCI ROPY NAFTOWEJ

#### Skład chemiczny

##### Skład elementarny

Konwencjonalna ropa naftowa (pompowana w warunkach klimatu umiarkowanego) w większości składa się z wodoru i węgla o stosunku atomowym H/C ~ 1,85. Inne pierwiastki, jak: siarka, azot i tlen stanowią zwykle mniej niż 3% m/m jej zawartości. W większości rodzajów ropy notuje się również śladowe ilości fosforu, arsenu, selenu oraz metali ciężkich, takich jak V, Ni, Fe, Co, Cu, Hg. W tabeli nr 2 podano średni skład elementarny konwencjonalnej ropy naftowej w porównaniu z kerogenem omówionym w poprzednim rozdziale.



tab. 2

Zawartość pierwiastka, % m/m	Ropa naftowa	Kerogen
C	84,5	79
H	13,0	6
S	1,5	5
N	0,5	
O	0,5	8

Z zestawionych danych wynika, że przemiana kerogenu w ropę naftową wiąże się ze znacznym wzbogaceniem materiału organicznego w wodór oraz kilkukrotnym zmniejszeniem zawartości heteroatomów (S, N, O). Te rodzaje ropy naftowej, które pochodzą ze starszych epok geologicznych są zwykle bogatsze w wodór, a znacznie uboższe w heteroatomy niż rodzaje ropy młodszej. Wahania w zawartości węgla pierwiastkowego w obrębie gatunków konwencjonalnych ocenia się na 83,0-87,0% m/m, a wodoru na 10,0-14,0% m/m.

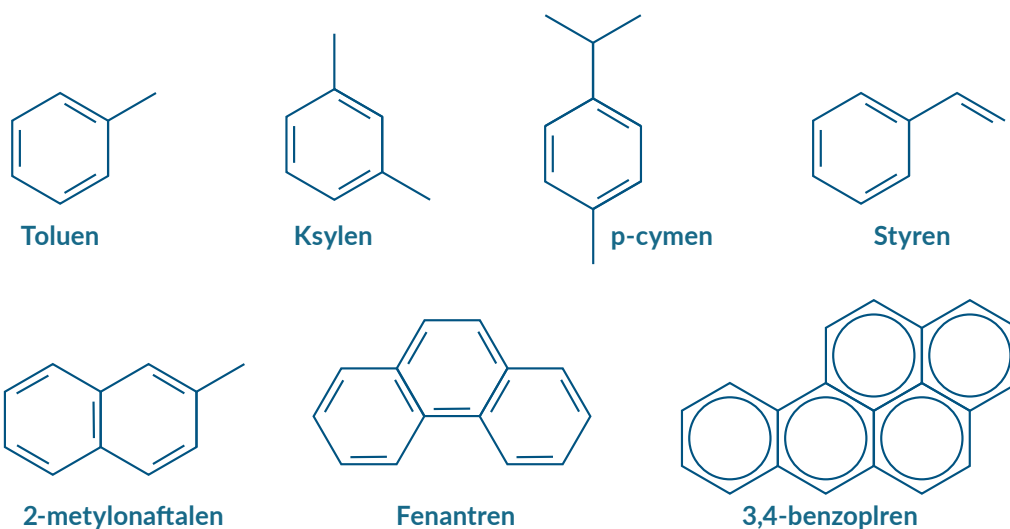
##### Skład węglowodorowy

Węglowodory parafinowe ( $C_nH_{2n+2}$ ) są drugą po naftenach grupą węglowodorów występujących w dużych ilościach w ropie naftowej. Dominują we frakcjach benzynowych i stanowią podstawową grupę węglowodorów najstarszych gatunków ropy. Parafiny o prostym łańcuchu zwane n-parafinami tworzą szereg homologiczny w którym następny człon powstaje poprzez dodanie do poprzedniego grupy  $-CH_2-$ . Przyjmuje się, że ropa naftowa zawiera węglowodory n-parafinowe o liczbie atomów węgla w cząsteczce od 1 do 60. Węglowodory n-parafinowe są mało reaktywne, nie stwarzają zatem większego zagrożenia dla środowiska przyrodniczego. Oczyszczone z innych grup węglowodorów i związków heteroorganicznych znajdują zastosowanie w medycynie, kosmetyce i w przemyśle spożywczym.

**Węglowodory cykloparafinowe** (naftenowe) występują w ropie naftowej w największych ilościach. Oprócz monocyklonaftenów w ropie naftowej występują dicyklo-nafteny  $C_8$  i  $C_9$ , tricyklo-(adamantany), tetra-, penta- i heksacyklo-nafteny. Zawartość naftenów wielopierścieniowych we frakcjach olejowych jest dość znaczna. Ropa naftowa zawiera średnio ok. 50% m/m naftenów, a ich ilość rośnie wraz z temperaturą wrzenia. W tej grupie węglowodorów w największych ilościach występują metylo-cyklopentan i metylocykloheksan; w wielu przypadkach jest to aż 2% m/m ropy.

**Węglowodory aromatyczne** (areny) mogą powstawać w reakcjach odwodornienia terpenów i cykloparafin zachodzących w stadiach katogenezy i metamorfizmu ropy naftowej. Węglowodory aromatyczne zawierają przynajmniej jeden pierścień benzenowy (rys. 3). Jest to płaski 6-węglowy pierścień zawierający naprzemiennie podwójne i pojedyncze wiązania z sąsiednimi atomami węgla. Ropa naftowa rzadko zawiera więcej niż 15% m/m węglowodorów aromatycznych.

Przykłady węglowodorów aromatycznych występujących w ropie naftowej



rys. 3

**Składniki niewęglowodorowe** to te, które zawierają w cząsteczce atomy siarki, azotu lub tlenu, połączenia metaloorganiczne oraz sole nieorganiczne. Odrębnie są zwykle rozpatrywane substancje żywiczno-asfaltowe, które w składzie molekularnym zawierają kilka heteroatomów oraz takie metale, jak wanad, nikiel, żelazo czy magnez. Połączenia siarkowe występują praktycznie we wszystkich rodzajach ropy naftowej. Podstawowe rodzaje połączeń siarkowych to: siarka elementarna, siarkowodór, merkaptany, siarczki i disiarczki, tiofeny, benzo- i naftotiofeny.

**Pierwiastki śladowe** (metale) występują w ropie naftowej w śladowych ilościach, lecz ich obecność stwarza znacznie większe problemy niż wynikałoby to z ich zawartości. Wanad, nikiel, miedź czy żelazo występujące w ropie są przyczyną utrudnień realizacji procesów rafineryjnych, korozji turbin energetycznych, zniszczeń urządzeń wymiany ciepła. Natomiast sód, potas, magnez powodują tworzenie się „wiecznych” emulsji.

## Właściwości fizyczne

Znajomość właściwości reologicznych, termicznych, elektrycznych i optycznych umożliwia bezpieczne posługiwanie się i wykorzystanie produktów naftowych. W przypadku wycieków ułatwia przewidywanie zachowania się rozlewisk ropy naftowej w środowisku przyrodniczym oraz umożliwia wybór optymalnej metody oczyszczania środowiska gruntowo-wodnego.

## Właściwości reologiczne

**Gęstość** jest jednym z istotniejszych parametrów charakteryzujących ropę naftową. Była podstawą kilku systemów klasyfikacji ropy. Spotykane na światowym rynku gatunki ropy mają zwykle gęstość w przedziale 0,8-1,0 g/cm<sup>3</sup>. Gęstość jest funkcją składu chemicznego ropy. Zwiększenie zawartości węglowodorów parafinowych w ropie skutkuje zmniejszeniem gęstości, a większa zawartość węglowodorów aromatycznych jej zwiększeniem. Gęstość zależy również w prosty sposób od zawartości siarki, azotu i asfaltenów. Większa zawartość tych składników wiąże się z większą gęstością.

Popularną jednostką ciężaru właściwego powszechnie stosowaną w przemyśle naftowym jest stopień API (ang. American Petroleum Institute). Jest to skala bazująca na pomiarze gęstości cieczy w temp. 60°F (15,6°C) i porównaniu uzyskanej wartości z gęstością wody w tej temperaturze. Wzór przeliczeniowy ma postać: °API = 141,5/SG - 131,5



$$SG - \text{Gęstość relatywna} - SG = \frac{\rho \text{ ropy}}{\rho \text{ referencyjny}}$$

Gęstość gatunków ropy naftowej spotykanych na świecie mieści się w zasadzie w przedziale 0,800-1000 g/cm<sup>3</sup> i obejmuje cztery podstawowe kategorie:

- lekkie < 0,825 g/cm<sup>3</sup>
- średnie między 0,825 g/cm<sup>3</sup> a 0,875 g/cm<sup>3</sup>
- ciężkie między 0,875 g/cm<sup>3</sup> a 1,000 g/cm<sup>3</sup>
- ekstra ciężkie > 1,000 g/cm<sup>3</sup>

**Lepkość** jest najistotniejszym parametrem decydującym o mobilności ropy naftowej zarówno w trakcie transportu (rurociągowego), przepompowywania, jak i migracji po przedostaniu się do środowiska gruntowo-wodnego. Zmiana lepkości wraz z temperaturą ma szczególne znaczenie w wyliczaniu spadku ciśnienia w rurociągach naftowych i orurowaniu rafinerii, a także przy projektowaniu pomp i wymienników ciepła. Wraz ze wzrostem temperatury lepkość się zmniejsza, jednakże nie w taki sam sposób dla wszystkich rodzajów. Surowce o mniejszej gęstości (większym udziale węglowodorów parafinowych) charakteryzują się

mniejszą lepkością i mniejszą zmianą lepkości wraz z temperaturą. Frakcje wrzące w niższej temperaturze, jak np. paliwa silnikowe, mają mniejszą lepkość niż oleje opałowe czy oleje smarowe.

Najpopularniejszą jednostką lepkości jest  $\text{mm}^2/\text{s}$ , ale stosowane są też stopnie Englera ( $^{\circ}\text{E}$ ) czy sekundy Saybolta (SSU).

**Napięcie powierzchniowe** na granicy ciecz-gaz i ciecz-ciecz jest funkcją temperatury, masy cząsteczkowej cieczy, budowy chemicznej związku, obecności połączeń polarnych lub powierzchniowo czynnych. Węglowodory parafinowe rozgałęzione mają najmniejsze napięcie powierzchniowe względem powietrza, a węglowodory aromatyczne największe. Większej masie cząsteczkowej i lepkości towarzyszy większe napięcie powierzchniowe, wzrostowi temperatury jego zmniejszenie. Z produktów naftowych najmniejsze wartości napięcia powierzchniowego względem powietrza wykazują benzyny, największe zaś oleje smarowe. Napięcie powierzchniowe na granicy dwóch cieczy zmienia się zgodnie z różnicą polarności, stąd zmniejsza się ze wzrostem ich wzajemnej rozpuszczalności. W granicznym przypadku nieograniczonej wzajemnej rozpuszczalności wynosi 0. Niepolarne produkty naftowe mają względem powietrza małe wartości napięcia powierzchniowego, zaś względem wody duże. Obecność substancji polarnych w produktach naftowych zwiększa napięcie powierzchniowe, a związków powierzchniowo czynnych zmniejsza.

### Właściwości termiczne

**Temperatura krzepnięcia** i topnienia (płynięcia) jest parametrem jakościowym ropy handlowej i zmienia się w szerokim zakresie od  $-60^{\circ}\text{C}$  do  $+30^{\circ}\text{C}$ . Temperatura płynięcia zależy od składu ropy. Niepodstawione i symetryczne węglowodory pierścieniowe (areny, nafteny) mają wyższą temperaturę topnienia niż ich parafinowe analogi. W szeregach homologicznych temperatura topnienia rośnie ze zwiększeniem masy cząsteczkowej. Wszystkie asymetryczne węglowodory krystalizują bardzo trudno. Symetryczne izoparafiny krystalizują w temperaturach wyższych niż odpowiadające im węglowodory n-parafinowe. Węglowodory pierścieniowe i izoparafinowe o takiej samej masie cząsteczkowej mają bardzo zróżnicowaną temperaturę topnienia, na co duży wpływ ma położenie podstawnika. Izomery strukturalne węglowodorów o tej samej liczbie węgla w łańcuchu wykazują różne temperatury krzepnięcia np. dodekan  $-96^{\circ}\text{C}$ , 2-metylundekane  $-46^{\circ}\text{C}$ , 5-metylundekane  $-75^{\circ}\text{C}$ .

Znane w kraju rodzaje ropy naftowej charakteryzują się temperaturami płynięcia: Ural  $-16^{\circ}\text{C}$ , Brent  $-12^{\circ}\text{C}$ , Dębno (BMB)  $-12^{\circ}\text{C}$ , Rozewie  $-24^{\circ}\text{C}$ .

Temperatura płynięcia ma istotne znaczenie w projektowaniu i funkcjonowaniu rurociągów, pomp, separatorów, zbiorników magazynowych.

**Lotność ropy** naftowej jest najistotniejszym parametrem technologicznym informującym o wydajności poszczególnych frakcji oraz jest jednym z istotniejszych parametrów środowiskowych, pozwalającym wnioskować o dystrybucji uwolnionej do środowiska ropy naftowej między poszczególne fazy. Istnieją trzy parametry jakościowej oceny ropy naftowej związane z lotnością: skład frakcyjny, zawartość węglowodorów gazowych ( $C_1$ - $C_4$ ) i prężność par wg Reida. Ze względów bezpieczeństwa oznacza się zwykle jeszcze temperaturę zapłonu. Temperatura wrzenia rośnie w każdym z szeregów homologicznych wraz z masą cząsteczkową. Izoalkany mają niższą temperaturę wrzenia niż ich odpowiedniki n-parafinowe i aromatyczne.

Istotnym parametrem charakteryzującym ropę naftową, utworzonym sztucznie dla obliczeń inżynierskich jest wyznaczenie skorygowanych temperatur wrzenia - TBP (ang. true boiling points). Destylacja TBP polega na rozfrakcjonowaniu próbki ropy naftowej na 50 lub więcej frakcji o bardzo wąskim zakresie wrzenia. Przy odpowiednio dużej liczbie frakcji można założyć, że każda z nich jest indywidualum o temperaturze wrzenia równej średniej arytmetycznej początku i końca wrzenia. Ropy naftowe zwykle określane są jednak na podstawie innych właściwości niż TBP, jak liczba oktanowa, ciśnienie par (RVP), masa cząsteczkowa, PONA, zawartość siarki, punkt anilinowy, lepkość, zawartość asfaltenów.

Ropa oferowana na rynkach naftowych ma temperaturę początku destylacji 25-30°C, a końca 520-560°C. Frakcje wrzące w zakresie 30-360°C są zwykle destylowane pod ciśnieniem atmosferycznym, a pozostałe - wrzące do 560°C, pod ciśnieniem zmniejszonym do ok. 30-50 Tr. Podział ropy naftowej na frakcje zależy od surowca i programu produkcyjnego rafinerii. Najczęściej ropa naftowa dzielona jest na następujące surowe frakcje:

- benzyna lekka, do 80°C,
- benzyna ciężka, 80-200°C,
- paliwo lotnicze, 150-250°C,
- olej napędowy, 180-360°C,
- destylaty próżniowe (lekki, średni, ciężki), 360-550°C,
- pozostałość próżniowa > 550°C.

**Koks Conradsona** jest parametrem jakościowym ropy naftowej opisującym skłonność surowca do polimeryzacji po ogrzaniu do wyższej temperatury w specjalnym urządzeniu bez dostępu powietrza. Koreluje on z innymi właściwościami takimi jak lepkość, zawartość asfaltenów, zawartość azotu, zawartość siarki stosunek C/H. Większe wartości wymienionych parametrów zapowiadają większą wydajność pozostałości koksowej. Ropa konwencjonalna spotykana obecnie na rynku naftowym charakteryzuje się wartościami liczby Conradsona od dziesiątych części do kilku procent.

**Ciepło właściwe** jest bardzo istotnym parametrem inżynierskim w praktyce rafinerijnej, gdyż procesy ogrzewania i chłodzenia odgrywają tu pierwszoplanową rolę. Prace empiryczne doprowadziły do opracowania wzoru umożliwiającego obliczenie ciepła właściwego z niewielu danych wyjściowych:

$$c = \frac{\Delta Q}{m\Delta T} = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$

Gdzie  $c$  – ciepło właściwe,  $\Delta Q$  – dostarczone ciepło,  $m$  – masa ciała,  $\Delta T$  – różnica temperatur.

## Ocena jakości ropy naftowej

Intensywny rozwój przemysłu rafinerijnego pod koniec ubiegłego wieku skłonił geologów, handlowców i technologów do podjęcia prób opracowania metod oceny jakości i przydatności pozyskiwanej ropy. Dążono przy tym do nadania określonym surowcom nazw lub symboli literowo-liczbowych charakteryzujących jakość lub/i przydatność technologiczną danej ropy.

### Przykłady stosowanych klasyfikacji

Klasyfikacja oparta na gęstości dzieliła ropę naftową na 3 klasy:

- gatunki lekkie  $d < 0,878 \text{ g/cm}^3$ ,
- średnie  $0,884 > d > 0,878 \text{ g/cm}^3$ ,
- ciężkie  $d > 0,884 \text{ g/cm}^3$ .

Każda z klas dzieliła się na 3 podklasy w zależności od zawartości żywic.

**Klasyfikacja chemiczna** była oparta na zawartości węglowodorów parafinowych i naftenowych w określonych destylatach.

**Klasyfikacja geologiczna** miała za podstawę wskaźnik dojrzałości ropy CPI (ang. Carbon Preference Index). Ponieważ zawartość węglowodorów o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce maleje z wiekiem ropy, stąd starsze gatunki ropy mają wskaźnik CPI mniejszy.

**W klasyfikacji technologicznej** ropę dzielono na trzy klasy w zależności od zawartości siarki:

- I ropa niskosiarkowa  $< 0,5\% \text{ m/m S}$ ,
- II ropa siarkowa  $2,0 > S > 0,5\% \text{ m/m}$ ,
- III ropa wysokosiarkowa  $S > 2,0\% \text{ m/m}$ .

Poszczególne klasy dzielono na typy w zależności od wydajności frakcji olejowych, typy na grupy, grupy na podgrupy, a te na rodzaje. Klasyfikacja ta została opracowana w byłym ZSRR i trzeba było mieć dużą wprawę, aby rozszyfrować symbole, jakimi każda ropa była oznaczana.



## ROZDZIAŁ 3

### METODY ANALITYCZNE I OCENA SUROWCA

Ropa naftowa charakteryzuje się zmiennymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi, odzwierciedlającymi odmienność jej pochodzenia. Pod względem fizycznym różni się kolorem, zapachem, płynnością. Pod względem chemicznym stanowi zróżnicowane, złożone, wieloskładnikowe mieszaniny związków organicznych o szerokim zakresie mas cząsteczkowych oraz związków nieorganicznych, występujących w znacznie mniejszych ilościach.

#### Oznaczanie podstawowych właściwości fizycznych i fizykochemicznych

Do podstawowych właściwości fizycznych zalicza się: gęstość, lepkość, barwę, zapach; to pierwsze parametry służące do oceny jakości ropy naftowej. Do charakterystyki jakości ropy naftowej i produktów jej przerobu wykorzystuje się również inne własności fizyczne jak: temperatura wrzenia, współczynnik załamania światła, masa cząsteczkowa, napięcie powierzchniowe.

Obecnie do oceny jakości surowca, kontroli procesowej i jakości użytkowej produktów stosuje się wiele parametrów obejmujących:

- określenie podstawowych właściwości fizycznych (gęstość, lepkość, zakres temperatury wrzenia, temperatura płynięcia, kolor, współczynnik załamania światła),
- określenie umownych parametrów charakteryzujących zachowanie się ropy naftowej w określonych warunkach procesów technologicznych lub produktów podczas eksploatacji (np. liczba oktanowa, liczba cetanowa),
- charakterystykę chemiczną (skład elementarny, zawartość metali, ilość kwasowych i zasadowych połączeń, składniki grupowe, indywidualia chemiczne, grupy funkcyjne, parametry strukturalne),
- określenie zawartości zanieczyszczeń (woda, stałe zanieczyszczenia, popiół).

Analizy: elementarna i grup funkcyjnych są podstawowymi elementami analizy chemicznej związków organicznych. W odniesieniu do materiałów naftowych najistotniejsze znaczenie ma określenie zawartości heteroatomów i metali. Związki organiczne, zawierające siarkę, azot, chlor, metale są niepożądanymi składnikami ropy naftowej, gdyż są truciznami katalizatorów, mogą również powodować korozję urządzeń.

Znajomość gęstości, „p” ropy i innych próbek naftowych - określającej masę jednostki objętości substancji - jest bardzo istotna ze względu na potrzebę przeliczania objętości na masę i odwrotnie, oraz przeliczania objętości w temperaturze pomiaru na objętość w temperaturze przyjętej za standardową.

Jest ona wypadkową składu próbek, np. większą gęstością charakteryzuje się ropa naftowa zawierająca więcej węglowodorów aromatycznych oraz związków siarki, azotu, asfaltenów i pozostałości koksowej. W praktyce oznacza się zwykle gęstość względną, dt. Jest to wielkość bezwymiarowa, określająca stosunek gęstości produktu naftowego w temperaturze  $t_2$  do gęstości wody destylowanej w temperaturze  $f$ . Jako temperaturę odniesienia dla wody przyjmuje się  $4^{\circ}\text{C}$ , a dla węglowodorów  $20^{\circ}\text{C}$ . W krajach anglosaskich temperatura odniesienia produktu naftowego i wody jest jednakowa i wynosi  $60^{\circ}\text{F}$ .

W międzynarodowym obrocie produktami naftowymi na ogół stosuje się jednostki 100-stopniowej skali API. Między API a gęstością względną istnieje zależność  $^{\circ}\text{API} = [141,5 / \rho_{\text{rel}}] - 131,5$

$$\text{API} = \frac{141,5}{\text{SG}} - 131,5$$

Gdzie: SG – gęstość relatywna

Pomiar gęstości wykonuje się za pomocą aerometru, piknometru lub rurki oscylacyjnej. Do wyznaczenia gęstości API pozostałości atmosferycznej stosowano również metody spektroskopowe: NIR, Ramana i IR.

Lepkość jest miarą tarcia wewnętrznego cieczy, tj. oporu przepływu cieczy. Zależy ona od jej składu oraz warunków zewnętrznych, takich jak ciśnienie i temperatura. Charakteryzuje ona zachowanie się ropy i produktów naftowych podczas transportu, procesów technologicznych oraz eksploatacji. Rozróżnia się lepkość dynamiczną  $\mu$  i kinematyczną  $\nu$ .

Pomiaru lepkości dokonuje się najczęściej przy użyciu kapilary. Oznaczenia lepkości można też dokonać, wykorzystując zanikanie drgań ciała stałego w badanej cieczy. Lepkość kinematyczną można również określić na podstawie zależności matematycznych uwzględniających takie makroskopowe dane, jak masa cząsteczkowa, gęstość API, normalna temperatura wrzenia czy skład chemiczny (zawartość wosków, żywic i asfaltenów), a także z danych retencyjnych w chromatografii GC.

Do oznaczania średniej masy cząsteczkowej stosuje się m.in. metody, w których uwzględnia się przesunięcia charakterystycznych temperatur: wrzenia (ebulioskopia), krzepnięcia (krioskopia) oraz zmiany prężności par i ciśnienia roztworów próbek naftowych w określonych rozpuszczalnikach, np. osmometrię (ang. Vapor Pressure Osmometry - VPO).



Bardzo istotne znaczenie w charakterystyce właściwości technologicznych i użytkowych substancji naftowych mają parametry określające zachowanie się tych substancji w niskiej i wysokiej temperaturze. Do oznaczenia tych parametrów wykorzystuje się pomiary zmian fizycznych i chemicznych podczas procesów termicznych, którym są poddawane próbki naftowe. Należą do nich destylacja i oznaczenia: temperatury zapłonu, prężności par nasyconych, temperatury płynięcia, pozostałości po koksovaniu. Parametry te, jak i wiele innych właściwości użytkowych - swoistych dla określonych produktów naftowych - oznacza się w warunkach ściśle określonych normami.

### Destylacja

Proces destylacji stosuje się do rozdzielania układów zawierających bardzo dużo składników o zbliżonej temperaturze wrzenia na frakcje o określonym jej zakresie. Uzyskane w ten sposób dane, czyli tzw. skład frakcyjny jest podstawowym elementem charakterystyki surowej ropy naftowej i produktów naftowych oraz podstawą kontroli procesowej w rafinerii. Skład frakcyjny surowców rafineryjnych jest podstawą do prognozowania uzysków poszczególnych frakcji w procesie destylacji przemysłowej i oceny ekonomicznej przeróbki ropy naftowej. Skład frakcyjny umożliwia także ocenę właściwości eksploatacyjnych benzyny, a także jest ważnym wskaźnikiem jakości olejów napędowych i smarowych. Rozdzielanie destylacyjne próbek stosuje się również w celu uzyskiwania określonych frakcji do dalszej szczegółowej analizy.

W analityce naftowej odróżnia się proces tzw. destylacji fizycznej (konwencjonalnej) od destylacji symulowanej tzw. SimDist. Pierwszy z nich polega na przeprowadzeniu destylacji ropy naftowej pod ciśnieniem atmosferycznym, a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem wg warunków opisanych w normach. Drugi jest wykonywany przy użyciu chromatografu gazowego. Więcej o destylacji znajdziesz w kolejnym rozdziale.

### Ocena jakości surowca

Surowiec stosowany w rafinerii wymaga przebadania, opisu i dokumentacji zarówno pod względem oceny typowych właściwości, jak i składu chemicznego.

Typowa charakterystyka ropy naftowej obejmuje:

- podstawowe dane o surowej ropie naftowej,
- informacje o frakcji benzynowej,
- charakterystykę (wstępną) frakcji paliwa lotniczego,
- dane o frakcji oleju napędowego,
- charakterystykę pozostałości poddestylacyjnej.

W większości, rodzaje ropy występujące na rynku są surowcem odpowiednim do produkcji paliw, chociaż niektóre z nich najbardziej nadają się do produkcji środków smarowych (duża zawartość parafin i naftenów w destylatach próżniowych gwarantująca wysoki wskaźnik lepkości). Ropy wysokoasfaltowe (pow. 5% asfaltenów) są z reguły dobrymi surowcami do produkcji asfaltów.

Ropa krajowa BMB ma lepszą charakterystykę ogólną niż importowana (Ural), gdyż zawiera kilkakrotnie mniej siarki, mniej asfaltenów - z czym wiąże się mała podatność tego surowca na koksowania. Mniejsza jest też lepkość i gęstość ropy BMB, większa jest natomiast zawartość parafiny.

Przedstawione w tabeli nr 3 dane wskazują, że ropa ze złoża BMB jest ropą typowo paliwową. Wydajność frakcji benzynowej (C5 - 180°C) wynosi ponad 25% m/m, a frakcji oleju napędowego (230-360°C) 28% m/m. Łącznie frakcje paliwowe (do 360°C) w przypadku tej ropy stanowią prawie 2/3 surowca. Pozostałość (pow. 550°C) stanowi niecałe 11% m/m.

Wydajność, % m/m	Ropa naftowa	
	Ural	BMB
C1 - C4 gazy węglowodorowe	1,56	0,6
C5 - 65°C, benzyna lekka	3,09	9,4
65 - 150°C, benzyna średnia	11,2	9,8
150 - 180°C, benzyna ciężka	2,84	6,4
180 - 230°C, frakcja naftowa	8,19	12,0
230 - 360°C, frakcja oleju napędowego	24,17	28,2
360 - 520°C, destylat próżniowy	29,43	17,9
520 - 550°C, ciężki destylat próżniowy	12,87	5,0
pow. 550°C, pozostałość próżniowa (guadron)	15,65	10,7



tab. 3

Frakcje paliwowe uzyskane z ropy Ural (do 360°C) stanowią ok. 55% m/m, pozostałość - pow. 550°C - ok. 23% m/m. Uzyskane w wyniku destylacji atmosferycznej i próżniowej frakcje są kierowane do kolejnych etapów procesu (tabela nr 4) w celu uzyskania produktów widłowych.



tab. 4

Frakcja	Wykorzystanie
Gaz suchy, C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	zużywany do celów opałowych i surowiec petrochemiczny
Gaz płynny, C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> (LPG)	produkt handlowy, wsad do alkilacji jako izobutan i butyleny, do produkcji eterów jako izobutylen, do pirolizy jako lekki komponent benzyn
Benzyna lekka, C <sub>5</sub> - 65°C	wsad do izomeryzacji, komponent benzyny silnikowej i surowiec petrochemiczny
Benzyna średnia, 65 - 150°C	wsad na reforming
Benzyna ciężka, 150 - 180°C	komponent benzyn samochodowych i paliw lotniczych
Frakcja naftowa, 180 - 230°C	komponent paliw lotniczych i olejów napędowych
Frakcja oleju napędowego, 230 - 360°C	komponent olejów napędowych i lekkich olejów opałowych
Destylat próżniowy, 360 - 520°C	wsad do krakingu katalitycznego (FCC) lub do hydrokrakingu, do produkcji olejów smarowych
Ciężki destylat próżniowy, 520 - 550°C	wsad na FCC lub do hydrokrakingu
pow. 550°C, pozostałość próżniowa (quadron)	ciężki olej opałowy, surowiec do produkcji asfaltów, wsad do procesów visbreakingu, hydrokrakingu, koksovania, zgazowania, otrzymywania brightstocku

Tabela nr 4 - Typowe wykorzystanie frakcji z destylacji pierwotnej

## ROZDZIAŁ 4

### TYPY RAFINERII I PROCESY RAFINERYJNE

Na podstawie podanych wyżej kryteriów rafinerie dzieli się na 3 zasadnicze typy:

1. **Rafinerie proste** (ang. Skimming or Topping) skonfigurowane w ten sposób, że głównym procesem przetwórczym jest destylacja ropy realizowana po to, aby oddzielić frakcje lekkie od pozostałości. W tym typie rafinerii występuje zwykle też kolumna próżniowa, której zadaniem jest minimalizacja ilości ciężkiej pozostałości. Strumienie produktów są indywidualnie stabilizowane poprzez stripping dla uzyskania komponentów destylacji pierwotnej. Niestety, w tym typie rafinerii zanieczyszczenia nie są usuwane z produktów, dlatego zwykle są one uszlachetniane w innych jednostkach produkcyjnych nowszego typu.
2. **Rafinerie prowadzące procesy wodorowe** (ang. Hydroskimming), o bardziej kompleksowej konfiguracji wynikającej z włączenia do schematu produkcyjnego reformingu i hydrorafinacji. Reforming prowadzi się w celu podwyższenia liczby oktanowej benzyny i dostarczenia wodoru do hydrorafinacji innych produktów. Uzyskuje się lepszą jakość produktów, gdyż następuje usunięcie siarki, azotu i innych zanieczyszczeń. W procesie hydrorafinacji mogą być produkowane wysokiej jakości paliwa dieslowe i paliwa lotnicze. W rafineriach tego typu wytwarzane są jednak także produkty gorszej jakości, niespełniające wymogów stawianych komponentom finalnym. Muszą one być zatem sprzedane jako produkty pośrednie do bardziej nowoczesnych przetwórni.
3. **Rafinerie z procesami konwersji**, które umożliwiają przetworzenie gorszej jakości produktów pośrednich do pełnowartościowych komponentów produktów finalnych. Podstawowymi procesami konwersji są kraking katalityczny i hydrokraking. Pozostałości podestylacyjne są też często przetwarzane w takich procesach, jak visbreaking, koksowanie czy hydrokraking. Wiele frakcji lekkich wymaga również przetworzenia w celu uzyskania nowoczesnych komponentów paliw. Rafinerie z procesami konwersji to najlepszy typ rafinerii produkujących nowoczesne, ekologicznie akceptowalne paliwa z danego rodzaju ropy.

### Podstawowe procesy rafineryjne

Pozyskanie produktów handlowych o odpowiedniej jakości obejmuje realizację ciągu procesów technologicznych, w skład których wchodzi:

- **procesy przeróbki zachowawczej**
  - » destylacja atmosferyczna,
  - » destylacja próżniowa,
- **procesy konwersji produktów pierwotnych**
  - » kraking termiczny,
  - » kraking katalityczny,
  - » hydrokraking,

- **procesy ulepszania produktów**
  - » reforming katalityczny,
  - » izomeryzacja,
  - » alkilacja,
  - » polimeryzacja,
  - » wytwarzanie tlenowych komponentów paliw (eterów),
- **procesy oczyszczania produktów**
  - » hydrowyafinacja,
  - » rafinacja rozpuszczalnikowa,
  - » rafinacja chemiczna,
  - » rafinacja adsorpcyjna,
- **komponowanie produktów.**

## Destylacja

### Cel destylacji

Destylacja jest pierwszym etapem przetwarzania ropy naftowej w produkty handlowe. Poprzedza procesy konwersji: kraking termiczny, kraking katalityczny, hydrokraking; procesy uszlachetniania: reforming, alkilowanie, izomeryzację oraz procesy oczyszczania komponentów produktów handlowych. Zdolność przetwórcza rafinerii jest określana zdolnością przerobową instalacji destylacji atmosferycznej.

Cały kompleks destylacji składa się z urządzeń do odsalania ropy, instalacji destylacji atmosferycznej oraz instalacji destylacji próżniowej. Ropę najpierw przepuszcza się przez urządzenia do odsalania w celu usunięcia soli, cząstek stałych i wody. Odsolona ropa, po przejściu przez wymienniki ciepła i piec rurowy, wchodzi do kolumny atmosferycznej, na której szczycie są odbierane gazy węglowodorowe i benzyna lekka, a jako frakcje boczne: benzyna ciężka, nafta i olej napędowy. Pozostałość atmosferyczna ma zwykle temperaturę wrzenia powyżej 360°C.

Część lub całość pozostałości atmosferycznej rozdziela się dalej na lekki olej próżniowy, ciężki destylat próżniowy oraz pozostałość próżniową (gudron). Temperatura wrzenia ciężkiego oleju próżniowego nie przekracza zwykle 550-560°C.

Ten rodzaj destylacji próżniowej zwany jest destylacją próżniową typu paliwowego. Inny wariant destylacji próżniowej polega na rozdzieleniu mazutu na trzy lub cztery frakcje olejowe i pozostałość próżniową (gudron). Materiały te stanowią surowce do wytwarzania baz olejów smarowych: lekkiego, średniego, ciężkiego i brightstocku.

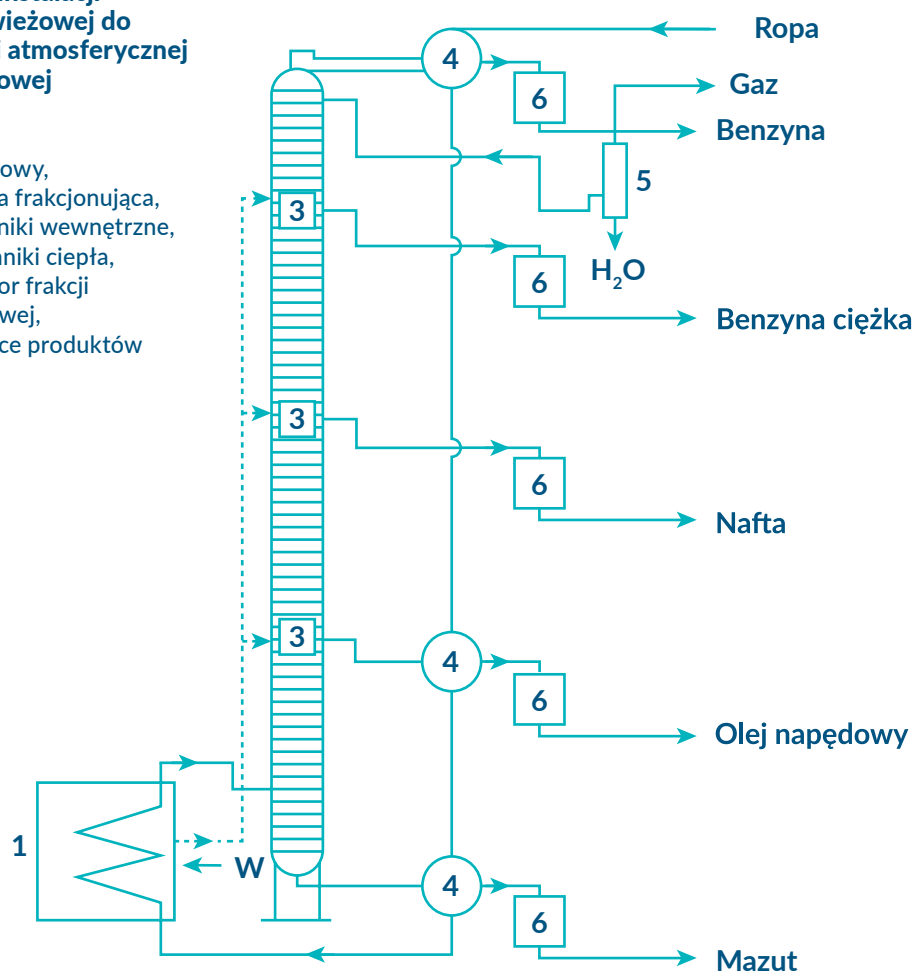
## Destylacja rurowo-wieżowa

Destylacja rurowo-wieżowa została opracowana w USA w latach 20. XX wieku i może występować w wersji jedno-, dwu- lub trójstopniowej. Jej istota polega na tym, że ropę naftową ogrzewa się w piecu rurowym do wysokiej temperatury i wprowadza do komory ewaporacyjnej wieży. Górna część wieży stanowi kolumnę rektyfikacyjną, a dolna część kolumnę odpędową. W części rektyfikacyjnej na różnych wysokościach odbiera się frakcje w zależności od temperatury wrzenia. Na półkę szczytową wieży tłoczy się zimną frakcję skroplin (zimne orosienie); część tej frakcji stanowi destylat szczytowy. Wieże wyposażone są w półki, na których pary stykają się z cieczą; następuje wymiana ciepła i masy między fazami, co skutkuje zmianą składu obu faz. Odbierane produkty są preparowane. Mazut będący pozostałością z kolumny atmosferycznej może stanowić wsad do destylacji próżniowej w celu uzyskania bazowych olejów smarowych lub wsadu krakingowego. Na rysunku 4 podano schemat typowej dla okresu międzywojennego instalacji do destylacji atmosferycznej ropy naftowej w rafineriach krajowych.

### Schemat instalacji rurowo-wieżowej do destylacji atmosferycznej ropy naftowej

#### Legenda:

1. piec rurowy,
2. kolumna frakcjonująca,
3. przepalniki wewnętrzne,
4. wymienniki ciepła,
5. separator frakcji szczytowej,
6. chłodnice produktów



rys. 4

Pierwszą na terenie Polski, jednostopniową instalację uruchomiono w 1928 r. w rafinerii Vacuum Oil Corp. w Czechowicach. Po wojnie instalacje rurowo-wieżowe

wybudowano we wszystkich polskich rafineriach. Uruchomiona w 1964 r. w MZRiP w Płocku instalacja rurowo-wieżowa DRW-I umożliwiła przedestylowanie w części atmosferycznej 2,4 mln ton ropy naftowej w ciągu roku. Miała ona jednak wiele wad, do których można zaliczyć:

1. nieostry rozdział frakcji,
2. dużą energochłonność,
3. stosunkowo płytkie oddestylowanie (gudron + olej zaciemniony + sropy > 25% m/m),
4. dużą penetrację gudronu.

Kolejne instalacje DRW II, DRW III, DRW IV umożliwiły zwiększenie mocy przerobowej do ponad 12 mln ton/rok w 1989 r. oraz polepszenie jakości produktów. Aktualnie, wraz z wybudowaną w 1999 roku DRW VI, zainstalowana w PKN ORLEN S.A. moc przetwórcza wynosi ok. 22 mln t/rok.

Współczesny układ destylacyjny składa się z urządzeń do odsalania wsadu, instalacji do destylacji atmosferycznej i instalacji do destylacji próżniowej.

### Destylacja próżniowa

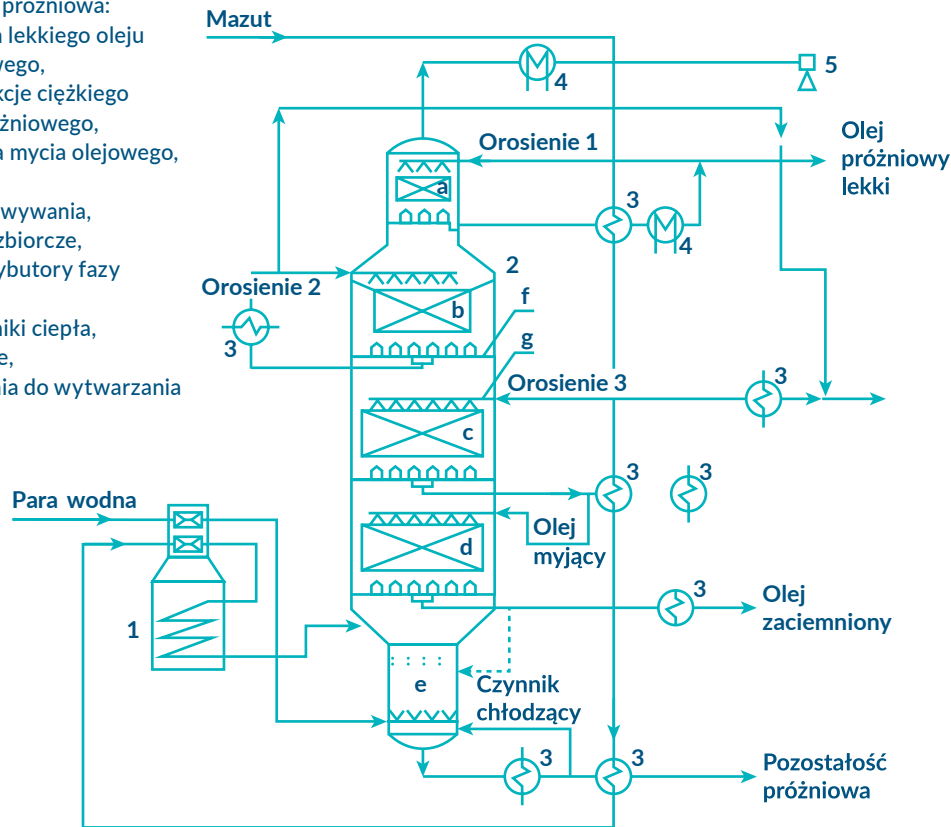
Celem destylacji próżniowej jest rozdzielenie w sposób zachowawczy pozostałości atmosferycznej na frakcje możliwe do przetworzenia na komponenty wysokowartościowych produktów naftowych.

W najczęściej stosowanej obecnie opcji surowiec rozdestylowuje się pod próżnią na frakcje lekkiego i ciężkiego oleju próżniowego oraz pozostałość próżniową. Uzyskane destylaty stanowią surowce do procesów: krakingu katalitycznego (FCC), hydrokrakingu (HK) i hydroodsiarczania (HDS). Pozostałość próżniową wykorzystuje się w wieloraki sposób zależny od konfiguracji danej rafinerii: do wytwarzania asfaltów, brightstocku, koksu naftowego, ciężkiego oleju opałowego (visbreakatu) czy niskosiarkowego oleju opałowego. W innej wersji procesowej, pozostałość atmosferyczną rozdziela się na destylaty próżniowe: lekki, średni i ciężki, będące surowcami wyjściowymi do produkcji środków smarowych. W obu przypadkach jako pierwszą frakcję można wydzielić próżniowy olej napędowy. Temperatura destylacji próżniowej jest limitowana krakingiem termicznym wsadu, który może zachodzić już w rurach pieca. Skutkuje to wytwarzaniem niekondensowalnych gazów obciążających kolumnę. Aby temu zapobiec, obniża się ciśnienie w strefie ewaporacji oraz zmniejsza spadek ciśnienia pomiędzy strefą ewaporacji a szczytem kolumny. Jakość frakcjonowania ma drugorzędne znaczenie dla uzyskania wsadu do krakingu katalitycznego, więc nie poświęca się jej większej uwagi. Dużego znaczenia nabiera natomiast gospodarka cieplna kolumn, dlatego są one wyposażone w 2 lub 3 układy cyrkulacji orosienia obiegowego przekazującego ciepło destylatów surowcowi wchodzącemu do kolumny (rys. 5).

Schemat układu inżektorów próżniowych

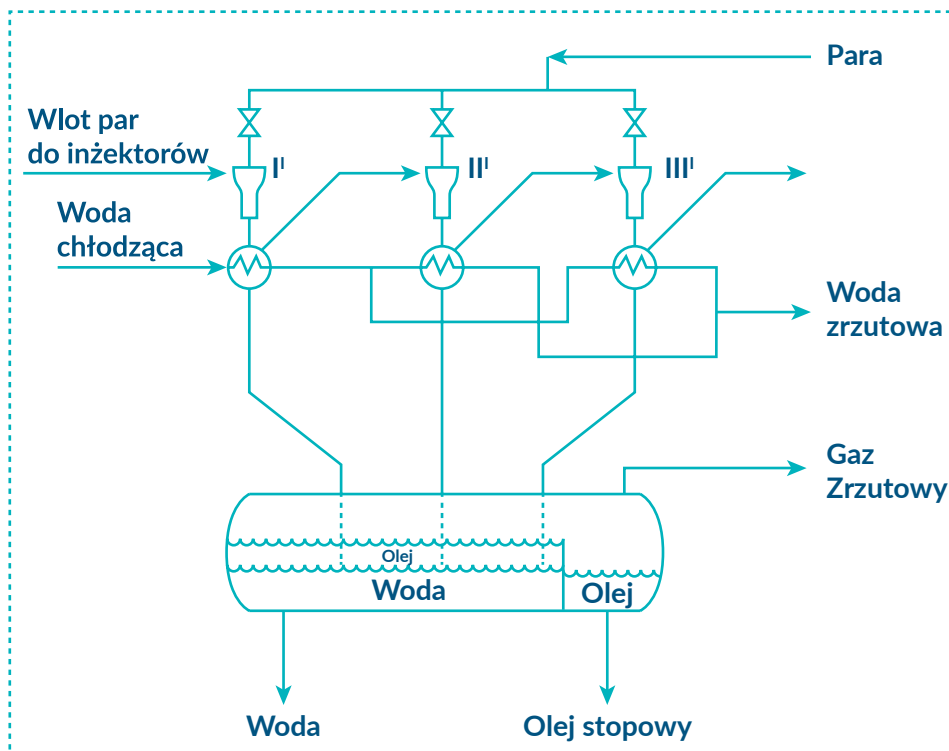
Legenda:

1. piec rurowy,
2. kolumna próżniowa:
  - a - sekcja lekkiego oleju próżniowego,
  - b i c - sekcje ciężkiego oleju próżniowego,
  - d - sekcja mycia olejowego,
  - e - sekcja przepakowywania,
  - f - półki zbiorcze,
  - g - dystrybutory fazy ciekłej
3. wymienniki ciepła,
4. chłodnice,
5. urządzenia do wytwarzania próżni



rys. 5

Schemat typowej instalacji próżniowej do otrzymywania surowca krakingowego.



## Kraking termiczny

### Rozwój metod krakingu termicznego

Procesy krakingu frakcji naftowych mają równie długą historię jak procesy rafinacji destylatów. Ich pierwotnym celem było zwiększenie wydajności frakcji naftowej, z której uzyskiwano naftę świetlną. Intensyfikacja procesów konwersji po 1910 r. była związana z rosnącym zapotrzebowaniem na paliwa płynne (benzynę i olej napędowy) stosowane do napędu pojazdów samochodowych.

Za pierwszy z procesów krakingu termicznego można uznać proces destylacji do koksu realizowany w wielu rafineriach w latach 1865-1910. W procesie tym, po oddestylowaniu produktów lekkich, materiał nadal ogrzewano w kotle, w wyniku czego następował kraking termiczny pozostałości poddestylacyjnej, dając w efekcie destylat produktów krakingu i koks.

Wynalezienie silnika wewnętrznego spalania, a następnie zainstalowanie go przez Henry'ego Forda w samochodzie skłoniło producentów samochodów do prób wykorzystania zbędnej dotąd benzyny do jego napędu. Pozytywny wynik tych eksperymentów wpłynął na dynamiczny wzrost produkcji samochodów i zapotrzebowania na benzynę. Wychodząc naprzeciw potrzebom rynku, W. Burton opracował w latach 1913-1920 proces krakingu termicznego pozostałości poddestylacyjnej. Wydajność destylatów w tym procesie wynosiła 70% m/m, z czego połowę stanowiła frakcja benzynowa. W latach 1922-1935 opracowano kilka kolejnych rozwiązań procesu krakingu termicznego cięższych produktów naftowych jak procesy: Crossa, Dubbsa i inne. Próby ekonomicznego wykorzystania pozostałości poddestylacyjnych wpłynęły na rozwój metod koksowania. Pierwsze instalacje opóźnionego koksowania uruchomiono w 1928 r., koksowania ciągłego w 1952 r., a flexicoking w 1975 r.

W procesach koksowania oprócz koksu naftowego otrzymywano destylat olejowy, tani komponent oleju opałowego. Ulepszoną formę ciężkiego oleju opałowego można było otrzymać z pozostałości poddestylacyjnych w procesie visbreakingu wprowadzonym do przemysłu rafineryjnego już w 1930 r.

Stosowane obecnie metody destrukcyjnej przeróbki ropy naftowej mają ten sam pierwotnie założony cel - zwiększenie wydajności frakcji paliwowych z przetwarzanej ropy naftowej. Ze względu na sposób dochodzenia do tego celu realizowane procesy można podzielić następująco:

- kraking termiczny,
  - » visbreaking,
  - » koksowanie,
- kraking katalityczny,
- hydrokraking.

Celem krakingu termicznego jest uszlachetnianie frakcji pozostałościowych metodą visbreakingu lub koksowania dla uzyskania ekologicznie akceptowalnych paliw lub surowców do krakingu katalitycznego.

## Kraking katalityczny

### Wstęp

Kraking katalityczny odgrywa w przetwórstwie ropy naftowej pierwszoplanową rolę od wczesnych lat XX wieku i jest ściśle związany z motoryzacją. Rozwój tego sektora stawiał wymagania dotyczące zarówno ilości wprowadzanej na rynek benzyny, jak i jej jakości.

Benzyna z destylacji pierwotnej stanowiła ok. 20% wsadu do destylacji, a jej liczba oktanowa nie przekraczała 50 jednostek. Wystarczało to do napędu niewielkiej liczby samochodów w silnikach, w których stopień sprężenia był niewiele większy od 4, a uzyskiwana moc wynosiła mniej niż 15 kM na jednolitrowy cylinder.

Włączony w schemat przeróbki rafineryjnej proces krakingu termicznego zaowocował wzrostem wydajności frakcji benzynowej do ok. 40% w przeliczeniu na wsad do destylacji, a liczba oktanowa paliwa dochodziła do 75 jednostek. Dalsze wymagania ilościowe i jakościowe dotyczące benzyny doprowadziły do rozwoju wielu katalitycznych procesów destrukcyjnych i procesów uszlachetniania produktów pierwotnych. Wprowadzenie do przemysłu rafineryjnego procesu krakingu katalitycznego w złożu fluidalnym katalizatora (FCC) umożliwiło zwiększenie wydajności frakcji benzynowej do 50% m/m wsadu, przy czym jej liczba oktanowa dochodziła do 100 jednostek. Stopień sprężenia mieszanki takiego paliwa w cylindrze wzrósł w 1960 r. do 9,5, a moc możliwa do uzyskania z jednolitrowego cylindra dochodziła do 48 kM.

Pierwszą instalację przemysłową krakingu katalitycznego uruchomiono w 1936 r. wg opracowania Houdry. Stosowano tu jako katalizator naturalny glinokrzemian w złożu stacjonarnym. Metoda zyskała akceptację przemysłu rafineryjnego, bo w 1943 r. pracowało 75 takich instalacji, przetwarzając 45 mln t oleju próżniowego we frakcje paliw niżej wrzących (LPG, benzyna, olej napędowy).

### Istota procesu krakingu katalitycznego

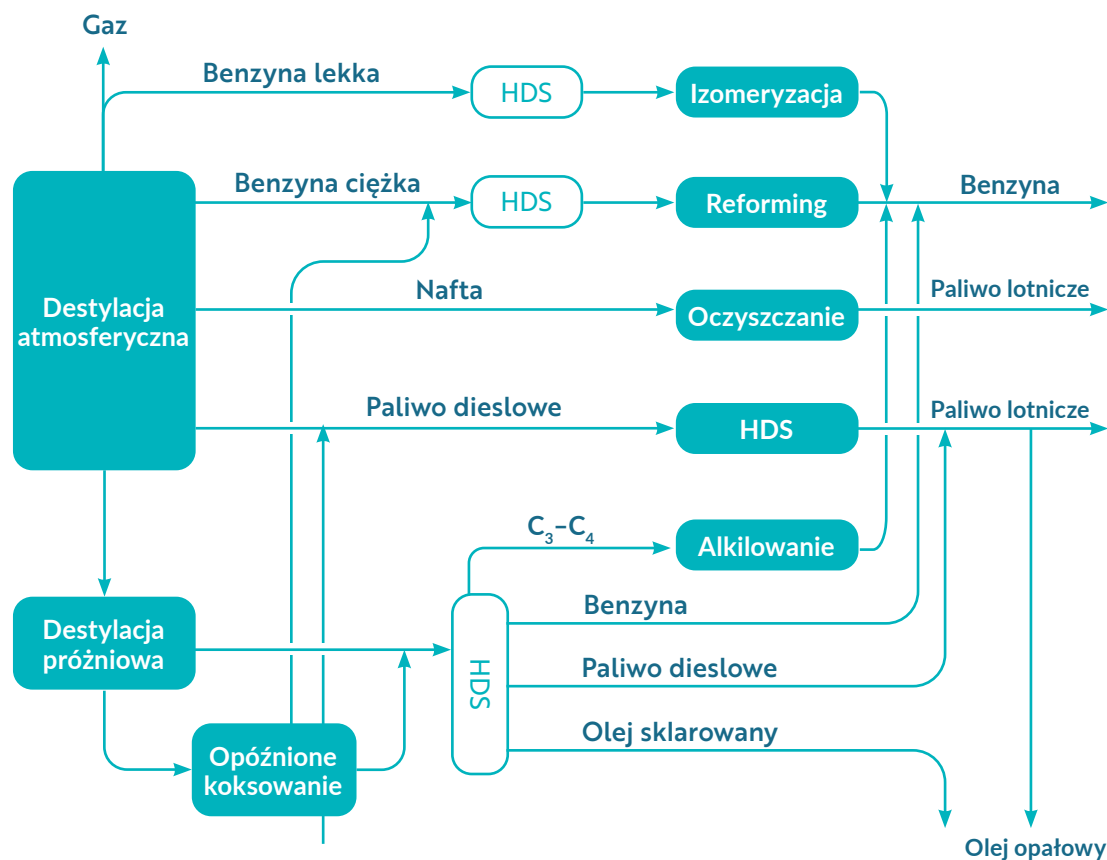
Stacjonarne złożo katalizatora zostało najpierw uzupełnione złożem ruchomym, suspensoidalnym i fluidalnym (początek lat 50. XX w.), a następnie, praktycznie wyeliminowane z przemysłu jako zbyt uciążliwe i odpadotwórcze. W obecnych instalacjach krakingu katalitycznego wykorzystuje się prawie wyłącznie proces prowadzony w złożu fluidalnym katalizatora - FCC (ang. Fluid Catalytic Cracking).

Z posiadanych przez nas danych dotyczących rozwoju metod krakingu katalitycznego w porównaniu z procesami konwersji termicznej (krakingu termicznego, visbreakingu, koksowania) i reformingu w ciągu ostatnich lat wynika, że metodami krakingu katalitycznego przetwarza się największą ilość surowca. Jest to obecnie w skali światowej ponad 800 mln t surowca w ciągu roku. Największą dynamikę wzrostu odnotowano w latach 1990-1995. Zdolność przerobowa instalacji krakingu katalitycznego w Polsce wynosi obecnie ok. 1,5 mln ton/rok.

Opracowanie i stosowanie na wielką skalę w przemyśle rafineryjnym procesu krakingu katalitycznego jest jednym z największych osiągnięć technologii i inżynierii chemicznej. Miejsce krakingu katalitycznego w schemacie przerobczym nowoczesnej rafinerii wraz z orientacyjną wydajnością produktów w odniesieniu do wsadu surowca naftowego podano na rys. 6. Z zamieszczonych danych wynika znaczący wpływ tego procesu na produkcję zarówno benzyny silnikowej, jak i oleju napędowego.

Procesy krakingu katalitycznego, zarówno destylatów olejowych (FCC), jak i pozostałości podestylacyjnych (RFCC, ang. Residual Fluid Catalytic Cracking), są ekonomicznymi metodami konwersji wysokowrzących frakcji olejowych i pozostałości do niższej cząsteczkowych, bardziej wartościowych i potrzebnych produktów.

Uproszczony schemat blokowy rafinerii



rys. 6

Surowcami w procesie FCC są destylaty próżniowe wrzące w zakresie 350-560°C, nieraz z dodatkiem destylatów próżniowych z procesów koksowania, visbreakingu, deasfaltyzacji i destylacji atmosferycznej.

Surowcami są też mieszaniny kilku komponentów, np.:

- mieszanina destylatów próżniowych z DRW,
- odsiarczone destylaty produktów hydrokrakingu,
- odsiarczone destylaty próżniowe z przeróbki wodorowej gudronu,
- ekstrakty furfurołowe z rafinacji rozpuszczalnikowej olejów smarowych.

Przydatność surowca można ocenić poprzez wykonanie kilku prostych oznaczeń: gęstości, zakresu temperatury wrzenia, lepkości, koksu Conradsona, punktu anilinowego.

Mała gęstość przy takim samym zakresie temperatury wrzenia sugeruje, że surowiec ma charakter parafinowy, duża oznacza surowiec aromatyczny odporny na kraking i małą wydajność frakcji benzynowej o dużej liczbie oktanowej. Podobne wnioski można wyciągnąć, oznaczając punkt anilinowy.

**Liczba Conradsona** jest wskaźnikiem obecności składników wielkocząsteczkowych, asfaltenów i metali (V i Ni). Duża liczba Conradsona to więcej koksu na katalizatorze, wyższa temperatura regeneracji i większe zużycie katalizatora. Zakres temperatury wrzenia i lepkość wpływają na atomizację i szybkość odparowania surowca. Wysoka temperatura końca destylacji i duża lepkość to większa wydajność koksu i zachwiany bilans termiczny procesu.

Proces FCC jest prowadzony w sposób ciągły, a surowiec kontaktuje się w ciągu kilku sekund ze sfluidyzowanym strumieniem świeżo zregenerowanego katalizatora. W temperaturze 500-550°C i pod ciśnieniem 0,1-0,3 MPa (1-3 at) następuje odparowanie surowca i jego kraking. Po reakcji katalizator oddziela się od par węglowodorów, a po przeparuowaniu przechodzi on do regeneratora, gdzie następuje jego regeneracja poprzez wypalenie koksu. Temperaturę regeneracji katalizatora utrzymuje się na poziomie 600-700°C poprzez odpowiednie dozowanie powietrza i pary wodnej. Zregenerowany katalizator jest zawracany do procesu. Produkty reakcji wchodzi do głównej wieży frakcjonującej, gdzie są rozdzielane na frakcje: gaz suchy, propylen/propan, butylen/butan, benzyna lekka, benzyna ciężka, olej napędowy, olej sklarowany, ciężki olej cyrkulacyjny.

### **Warianty technologiczne przemysłowego procesu krakingu**

W procesie krakingu destylatu próżniowego stosuje się trzy warianty warunków pracy katalizatora obejmujące:

1. maksymalizację wydajności benzyny,
2. maksymalizację wydajności destylatów średnich,
3. maksymalizację wydajności gazu płynnego (LPG).

W pierwszym wariantcie temperaturę reakcji utrzymuje się w przedziale 520-540°C, katalizator jest wysoce aktywny, stosuje się duży stosunek ilości katalizatora do surowca, nie prowadzi się recyrkulacji.

W wariantcie drugim warunki temperaturowe są łagodniejsze (390-510°C), katalizator ma mniejszą aktywność, a stosunek katalizator : surowiec jest mniejszy. Stosuje się recyrkulację surowca, gdyż w jednym przejściu stopień konwersji jest niski. Recyrkulacji poddaje się olej nieskonwertowany, wrzący powyżej temperatury wrzenia produktów, czyli pozostałość z wieży frakcjonującej. W tych warunkach uzyskuje się destylaty średnie z dużą wydajnością.

W wariantcie trzecim celem jest uzyskanie maksymalnie dużej ilości węglowodorów  $C_3$  i  $C_4$ , szczególnie propylenu i butylenów stosowanych do produkcji eterów i alkilatów. Proces prowadzi się w temperaturze 540-570°C na katalizatorze, którego aktywność jest wzmacniana dodatkiem zeolitu ZSM-5. Prawidłowemu biegowi procesu zagraża krawing termiczny i transfer wodoru, który w tak wysokiej temperaturze może występować.

Benzyna uzyskana na katalizatorze zawierającym REY w wariantcie (maksymalizacji LPG) charakteryzuje się największą zawartością węglowodorów aromatycznych, najmniejszą za to zawartością olefin. Jej liczba oktanowa (LOB i LOM) jest największa. Katalizatory HY powodują tworzenie znacznie większych ilości olefin w benzynie niż katalizatory REY, np.: 55,7% w przypadku katalizatora HY, a tylko 36,4% w przypadku katalizatora REY.

W wariantcie maksymalizacji wydajności benzyny zawartość węglowodorów aromatycznych w benzynie jest znacząco mniejsza na katalizatorze HY niż na katalizatorze REY (14,5% w porównaniu z 21,5%).

## Izomeryzacja benzyny lekkiej

### Cel izomeryzacji

Benzyna lekka wrząca w zakresie 30-75°C zawiera węglowodory parafinowe  $C_4$ - $C_6$  jako składniki podstawowe oraz pewną ilość cykloparafin (cykloheksan, cyklopentan i metylocyklopentan). Stosunek węglowodorów izoparafinowych do n-parafinowych jest niekorzystny, stąd niska liczba oktanowa tej frakcji (LOB ok. 70).

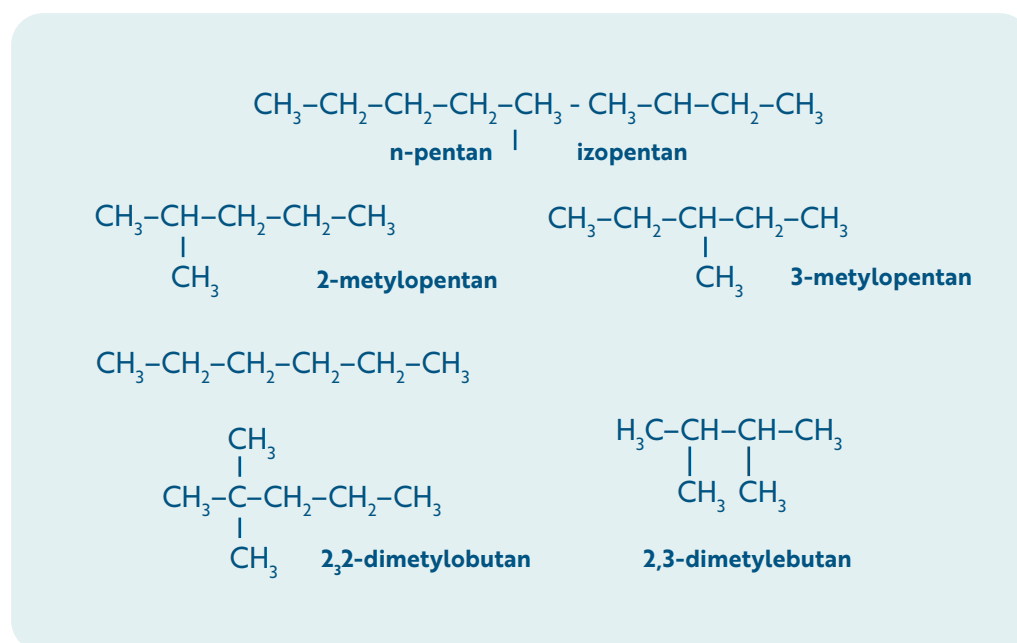
Izomeryzacja takiego surowca prowadzi do zmiany proporcji węglowodorów izoparafinowych do n-parafinowych na korzyść tych pierwszych, co powoduje wyraźny wzrost liczby oktanowej tego komponentu, a tym samym jego wartości handlowej. Wart odnotowania jest również fakt, że czułość węglowodorów

izoparafinowych (LOB-LOM) jest bardzo mała w porównaniu z czułością węglowodorów aromatycznych. Te ostatnie są podstawowymi składnikami komponentów pochodzących z procesów reformingu i krakingu katalitycznego.

Celem izomeryzacji lekkich frakcji benzynowych jest uzyskanie z niskooktanowych n-parafin izomerów rozgałęzionych o dużych liczbach oktanowych. Celem izomeryzacji może być również uzyskanie z n-butanu izobutanu będącego surowcem w procesie alkilowania olefin i produkcji MTBE.

### Podstawowe reakcje

Reakcje podstawowych składników surowca: n-pentanu i n-heksanu przebiegają według niżej podanych równań:



Pentan izomeryzuje do izopentanu (równ. 1) o dużej liczbie oktanowej LOB ok. 92 jednostki, w warunkach reakcji nie tworzy się natomiast neopentan. n-Heksan daje dwa rodzaje izomerów: z jednym podstawnikiem metylowym: 2-metylopentan i 3-metylopentan (równ. 1a) o stosunkowo małych liczbach oktanowych LOB ok. 74, oraz z dwoma podstawnikami metylowymi: 2,2-dimetylobutan i 2,3-dimetylobutan (równ. 1b) o dużych liczbach oktanowych 92 i 100 jednostek. Zarówno izopentan, jak i dimetylopentany są końcowymi produktami izomeryzacji, natomiast metylopentany oddziela się zwykle od produktu i zwraca do procesu w celu pogłębienia konwersji.

Obecne w surowcu węglowodory naftenowe poddaje się izomeryzacji lub/i decyklizacji, a benzen ulega uwodornieniu. Udział reakcji krakingu jest zwykle niewielki.

### Mechanizm izomeryzacji

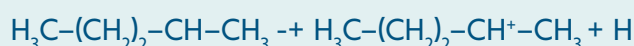
Reakcje izomeryzacji są łagodnie egzotermiczne ( $\Delta H$  od  $-4$  do  $-20$  kJ/mol) i biegną bez zmiany liczby moli. Sprzyjać im będzie niska temperatura, stąd trudne zadanie doboru katalizatora o dużej aktywności w niskiej temperaturze. Z uwagi na mechanizm reakcji katalizator powinien mieć bardzo wyraźną funkcję kwasową, aby promować tworzenie i izomeryzację jonów karbonyowych. W praktyce stosuje się obecnie dwa rodzaje katalizatorów różniące się składem, kwasowością i mechanizmem działania, a co za tym idzie - warunkami pracy:

1. Bifunkcyjny katalizator platynowy, mocno kwasowy, osadzony na chlorowanym tlenku glinu ( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cl}$ ), dla którego optymalna temperatura pracy wynosi  $120-180^\circ\text{C}$ , a ciśnienie  $2-3$  MPa ( $20-30$  at). Katalizator jest bardzo czuły na trucizny zawarte w surowcu, szczególnie metale ciężkie Pb, As, Cu i wodę. Z tego względu surowiec przed wprowadzeniem do reaktora izomeryzacji poddaje się hydrowyafinacji i odwodnieniu. Omawiany katalizator jest uciążliwy w użytkowaniu z uwagi na dużą korozyjność.
2. Bifunkcyjny katalizator zeolitowy, mniej kwasowy, o wyższej optymalnej temperaturze pracy  $250-270^\circ\text{C}$  i podobnym optymalnym ciśnieniu, ale nieczuły na trucizny i zawilgocenie surowca, niepowodujący też korozji instalacji.

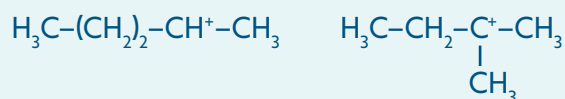
Mechanizmy reakcji są w przypadku obu katalizatorów odmienne.

Dla katalizatora mocno kwasowego -  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cl})$  (przewaga funkcji kwasowej) można wyróżnić 3 etapy:

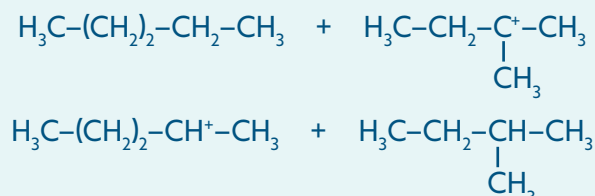
1. Utworzenie jonu karbonyowego poprzez oderwanie od cząsteczki węglowodoru jonu wodorkowego  $\text{H}^-$



2. Przegrupowanie karbokationu  $2^\circ$  do bardziej stabilnego karbokationu  $3^\circ$

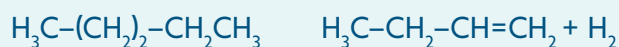


3. Utworzenie węglowodoru izoparafinowego poprzez transfer jonu wodorkowego z kolejnej cząsteczki węglowodoru n-parafinowego surowca do karbokationu

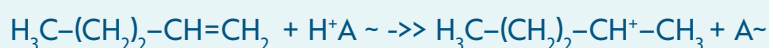


Platyna w tym katalizatorze zapobiega tworzeniu koksu poprzez uwodornienie prekursorów koksu w chwili osadzania się ich na powierzchni katalizatora. W przypadku katalizatora mniej kwasowego Pt/zeolit (zwykle o przewadze funkcji uwodorniającej) reakcja biegnie w pięciu etapach:

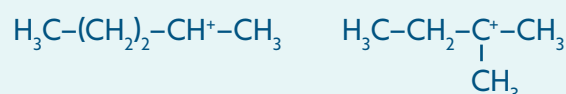
1. Odwodornienie węglowodoru n-parafinowego



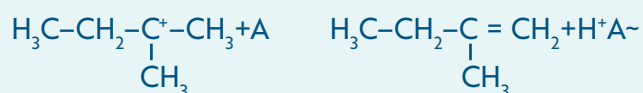
2. Utworzenie karbokationu



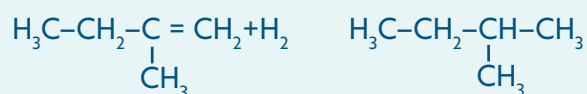
3. Przegrupowanie karbokationu 2° do karbokationu 3°



4. Przegrupowanie karbokationu 2° do karbokationu 3°



5. Uwodornienie węglowodoru izoolefinowego



W tym typie katalizatora platyna pełni typowe funkcje uwodornienia/odwodornienia. Reakcjami ubocznymi w procesie izomeryzacji są reakcje krakingu i koksowania, a zakres tych reakcji zależy od wzajemnego stosunku liczby centrów metalicznych do liczby centrów kwasowych. Podobnie, proporcje funkcji uwodorniającej do kwasowej wywierają znaczący wpływ na aktywność, stabilność i selektywność katalizatora.

### Ogólne zasady realizacji procesu izomeryzacji

Surowcami mogą być frakcje benzyny lekkiej (głównie C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>) z destylacji pierwotnej, reformingu, hydrokrakingu lub mieszanina wymienionych. Surowiec nie powinien zawierać więcej niż 2% m/m benzenu oraz mniej niż 4% m/m cykloheksanu i węglowodorów C<sub>7</sub> + (łącznie). Przed wprowadzeniem do sekcji izomeryzacji surowiec wymaga rafinacji wodorowej.



Na rynku są dostępne dwa rodzaje katalizatorów przemysłowych:

- AXEN/PROCATALYSE. S.A.
  - » IS 612 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: chlorowany w reaktorze izomeryzacji,
  - » IS 632 Pt/Mordenit: niechlorowany,
  - » IS 612A Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cl): chlorowany w produkcji,
  - » IS 614 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cl): chlorowany w produkcji;
- UOP
  - » katalizator zeolitowy: 1-7,
  - » katalizator Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cl): 1-8.

**Katalizatory** mają formę cylindryczną i zawierają zwykle 0,2-0,4% m/m Pt. Warunki pracy tak różnych typów katalizatorów są odmienne. Reakcja izomeryzacji na katalizatorze Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cl) może zachodzić zarówno w fazie parowej jak i w fazie mieszanej. W drugim przypadku nie ma potrzeby recyrkulacji wodoru, dlatego proces jest bardziej ekonomiczny.

W porównaniu z katalizatorem zeolitowym, katalizator Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cl) pracuje w niższej temperaturze: 120-180°C, dając produkt o większej o ok. 5 jednostek liczbie oktanowej z uwagi na większą zawartość w produkcie izomerów z dwoma podstawnikami bocznymi. W procesie z katalizatorem Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cl), w ciągu surowcowym występują osuszacze wodoru i surowca oraz urządzenie do ciągłego dozowania chloru. Konieczny jest również skrubler do wymywania HCl z gazów odlotowych. Gdy stosuje się katalizator zeolitowy, konieczny jest kompresor wodoru.

Zwiększenie liczby oktanowej produktu można uzyskać poprzez recyrkulację nieskonwertowanych n-parafin, a także metylopentanów. Wydzielanie tych składników z produktu prowadzi się poprzez destylację w wysokosprawnych kolumnach (depentanizer, deizoheksanizer) lub przez adsorpcję na sitach molekularnych.

### Charakterystyka produktów izomeryzacji

Produktami izomeryzacji są:

- izomeryzat,
- gaz płynny zasiarczony,
- gaz wodorowy zasiarczony,
- gaz wodorowy upustowy.

Izomeryzat stanowi ok. 89% mol. uzysku węglowodorowego do procesu. Podstawowe składniki to izopentan (32% mol.) i 2,2-dimetylobutan (36,6% mol.); oba składniki mają liczbę oktanową LOB ok. 94 jednostki (tab. 13.1), dlatego LOB izomeryzatu jest duża - 88 jednostek. Czułość izomeryzatu jest mała, LOM = 86,7.

Gaz płynny zasiarczony zawiera ponad 91% mol. n-butanu, 3,5% mol. izobutanu i 2% mol. propanu. Ogólnie, węglowodory w tym gazie stanowią 3% mol. wsadu do

procesu izomeryzacji. Ze składników niewęglowodorowych  $H_2S$  stanowi ok. 0,5% m/m, podobnie jak  $H_2$ .

Gaz wodorowy zasiarzony zawiera 53,6% mol.  $H_2$  oraz prawie 45% m/m węglowodorów  $C_1-C_5$ . Część węglowodorowa tego gazu stanowi ok. 0,6% mol. surowca węglowodorowego poddanego izomeryzacji. Zawartość  $H_2S$  w tym produkcie wynosi ok. 1,5% mol.

Gaz wodorowy upustowy zawiera 42% mol.  $H_2$  oraz znaczące ilości propanu (19% mol.) i izobutanu. Węglowodory zawarte w tym gazie stanowią ok. 7% mol. wsadu surowca węglowodorowego.

## Odsiarczanie gazów rafineryjnych

### Wstęp

Siarka występuje we wszystkich rodzajach ropy naftowej, a jej zawartość waha się w bardzo szerokich granicach od tysięcznych części procenta do kilku procent. W trakcie przeróbki ropy naftowej siarka jest emitowana do atmosfery w formie  $SO_2$ , przechodzi do wytwarzanych paliw, kumuluje się w produktach niepaliwowych lub jest uwalniana w formie siarkowodoru ( $H_2S$ ) do gazów procesowych.

Gazy procesowe zawierające  $H_2S$  pochodzą z regeneratorów jednostek absorpcyjnych instalacji:

- odsiarczania gazów suchych z instalacji destylacji i regeneracji dietanolaminy,
- odsiarczania gazów płynnych,
- krakingu katalitycznego,
- hydroodsiarczania olejów napędowych,
- hydroodsiarczania olejów smarowych,
- hydroodsiarczania gudronu,
- wytwórni olefin,
- hydrokrakingu oleju próżniowego,
- neutralizacji ścieków.

Ponadto, gaz siarkowodorowy zawierający amoniak jest dostarczany z instalacji:

- strippingu wód kwaśnych i strippingu wód zasiarzonych.

Ilość gazów zawierających  $H_2S$  systematycznie rośnie z uwagi na coraz większy stopień odsiarczenia produktów rafineryjnych oraz większą ilość surowców poddawanych procesom wodorowym. Konsekwencją takiego stanu rzeczy jest wydatny wzrost produkcji siarki elementarnej w rafineriach, a powolny upadek kopalnictwa siarki rodzimej.

Wśród wielu metod utylizacji  $H_2S$  zawartego w gazach rafineryjnych dominuje technologia Clausa, która umożliwia odzyskanie 94-98% siarki zawartej w gazach

procesowych. Utylizacja gazów odlotowych z instalacji Clausa może podwyższyć stopień odzysku siarki do 99-99,9% m/m. Popularność tej metody wynika zarówno z prostoty rozwiązań, niezawodności, jak i skali.

### Opis procesu

W procesie Clausa stosuje się dwa rodzaje katalizatorów. Pierwsza grupa obejmuje katalizatory stosowane w pierwszym reaktorze, przyspieszające reakcje Clausa oraz reakcje hydrolizy COS i CS<sub>2</sub>. Temperatura pracy tych katalizatorów jest wyższa od 300°C. Stosuje się tutaj katalizatory znanych firm, jak La Roche Chemical - S-501 i S-701; Rhone Poulenc - CRS-21 i CRS-31 czy firmy Alcoa-DD-831 i DD-931. Są to katalizatory na bazie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub TiO<sub>2</sub>. W tym ostatnim przypadku powierzchnia właściwa katalizatora jest mniejsza.

Katalizatory pracujące w reaktorach II i III są nastawione na maksymalizację reakcji Clausa, są osadzone na aktywnym tlenku glinu o dużej powierzchni. Ich licencjodawcami są wymienione wyżej firmy.

### Przebieg procesu

Proces technologiczny na instalacji Clausa przebiega w kilku etapach:

1. przygotowanie surowców,
2. reakcja termiczna,
3. reakcja katalityczna I st.,
4. reakcja katalityczna II st.,
5. reakcja katalityczna III st.,
6. końcowe wydzielenie siarki.

Uproszczony schemat instalacji Clausa pokazano na rys. 7. Przygotowanie surowców do reakcji termicznej polega na ich odwodnieniu i zestawieniu poszczególnych strumieni gazu siarkowodorowego.

Reakcja termiczna zachodzi w reaktorze termicznym w temperaturze ok. 1200°C. Kondensacja i separacja siarki rozpoczyna się w temp. 215°C w części wymiennikowej z wykorzystaniem ciepła produktów do generacji pary zużywanej w dalszych etapach procesu. W etapie tym zachodzą także reakcje: spalania węglowodorów oraz reakcje tworzenia siarczku karbonylu i disiarczku węgla.

**Reakcja katalityczna I stopnia** zachodzi na katalizatorze w temperaturze 330°C, a w wyniku jej przebiegu następuje hydroliza COS i CS<sub>2</sub>. Zachodzi również podstawowa reakcja produkcji siarki.

Po oziębieniu gazów poreakcyjnych do temperatury 160°C kondensuje siarka elementarna.

**Reakcja katalityczna II stopnia** zachodzi na nieco innym katalizatorze w temperaturze ok. 240°C. Podstawową reakcją w tym etapie jest tworzenie siarki elementarnej.

**Reakcja katalityczna III stopnia** zachodzi w temperaturze ok. 210°C. Podobnie jak poprzednio, podstawową reakcją tego etapu jest tworzenie siarki elementarnej. Ilość siarki powstającej w tym etapie jest stosunkowo mała z uwagi na małe stężenie reagentów w mieszaninie reakcyjnej i duże stężenie jednego z produktów, tj. wody.

**Końcowa separacja siarki** zachodzi po trzecim stopniu reakcji katalitycznej. Gaz procesowy przepływa przez separator, w którym są wydzielane resztki siarki, a gaz poprocesowy jest kierowany do instalacji odsiarczania gazów kominowych. Siarka wydzielona na poszczególnych etapach procesu sływa najpierw do zbiornika manipulacyjnego, skąd okresowo jest kierowana do sekcji odgazowania, gdzie usuwa się  $H_2S$  do zawartości poniżej 10 mg/kg, po czym do zbiorników magazynowych.

#### Uproszczony schemat instalacji Clausa

Powietrze

$H_2O$

Woda

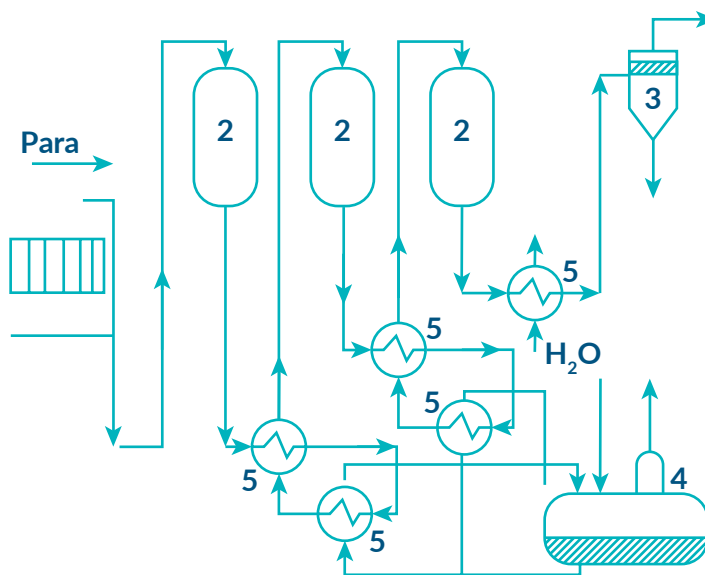
Para

Gaz opałowy

$N_1$

Legenda:

1. reaktor termiczny
2. reaktory katalityczne
3. końcowy separator siarki
4. kocioł parowy
5. kondensatory siarki



rys. 7

## ROZDZIAŁ 5

### BEZPIECZEŃSTWO PRACY W RAFINERII

#### Charakter działalności w Zakładzie Produkcyjnym w Płocku

ORLEN S.A. prowadzi działalność w różnym zakresie - głównie produkcji paliw silnikowych w wyniku głębokiego przerobu ropy naftowej oraz produkcji szerokiego asortymentu produktów i półproduktów ropopochodnych (rafineryjnych i petrochemicznych).

W Zakładzie Produkcyjnym w Płocku prowadzona jest następująca działalność:

- przerób ropy naftowej oraz wytwarzanie produktów i półproduktów ropopochodnych (rafineryjnych i petrochemicznych),
- magazynowanie, składowanie i przechowywanie ropy naftowej i paliw płynnych oraz tworzenie i utrzymywanie zapasów paliw, na zasadach określonych właściwymi przepisami,
- wytwarzanie, przesyłanie oraz obrót energią cieplną i elektryczną a także:
- transport rurociągowy substancji i mieszanin - wewnętrzny oraz do odbiorców znajdujących poza terenem zakładu produkcyjnego w Płocku (np. Terminal Paliw w Mościskach, Zakład PTA we Włocławku, Anwil S.A. we Włocławku),
- transport drogowy i kolejowy substancji,
- produkcja energii i pary w zakładowej EC.

Ponadto w Zakładzie produkcyjnym dokonywane jest:

- oczyszczanie substancji ropopochodnych w Centralnej Oczyszczalni Ścieków
- utylizacja odpadów przemysłowych powstałych na terenie rafinerii

#### Rodzaje substancji niebezpiecznych występujących na terenie Zakładu Produkcyjnego

W Zakładzie Produkcyjnym w Płocku ORLEN S.A znajdują się różne substancje chemiczne w tym: ropa naftowa, produkty rafineryjne i petrochemiczne oraz substancje pomocnicze. Poniższe krótkie zestawienie przedstawia podstawowe informacje na temat właściwości, jakie cechują substancje chemiczne decydujące o zaliczeniu zakładu do zakładu o dużym ryzyku (nazwy lub kategorie oraz stwarzanie zagrożenia).

Substancja niebezpieczna	Rodzaj zagrożenia			
	pożarowe	wybuchowe	toksyczne dla ludzi	szkodliwe lub toksyczne dla środowiska
ropa naftowa	tak	tak	–	tak
oleje napędowe i opałowe	tak	tak	–	tak
benzyny silnikowe	tak	tak	–	tak
paliwo lotnicze	tak	tak	–	–
gaz płynny (propan butan)	tak	tak	–	–
etylen	tak	tak	–	–
propylen	tak	tak	–	–
benzen	tak	tak	tak	–
ksyleny	tak	tak	–	–
aceton	tak	tak	–	–
butadien	tak	tak	–	–
tlenek etylenu	tak	tak	tak	–
fenol	–	tak	tak	–
siarkowodór	tak	tak	tak	tak
fluorowodór	–	tak	tak	–
furfural	–	–	tak	–



tab. 5

Tabela 5 Zagrożenia stwarzane przez substancje chemiczne

## Filozofia bezpieczeństwa i ograniczania skutków awarii

Filozofia bezpieczeństwa i ograniczania skutków awarii przemysłowej dla ludzi, majątku i środowiska w przypadku jej zaistnienia w Zakładzie Produkcyjnym w Płocku ORLEN S.A. opiera się o następującą sekwencję działań:

- Szybka identyfikacja sytuacji awaryjnej za pomocą automatyki kontrolno-pomiarowej i pracowników
- Reakcja automatyki zabezpieczeniowej
- Detekcja uwolnień za pomocą systemu alarmowego
- Odcięcie dopływu substancji do punktu uwolnienia
- Awaryjne wyłączenie ogrzewania i zasilania
- Reakcja automatycznego systemu przeciwdziałania
- Powiadomienie Zakładowej Straży Pożarnej
- Podjęcie działań przez Zakładową Straż Pożarną w celu ograniczania skutków emisji substancji niebezpiecznych lub/i energii w czasie nieprzekraczającym 5 minut

Powyższa filozofia bezpieczeństwa jest realizowana w Zakładzie Produkcyjnym w Płocku przez wielowarstwowy, sprawdzony dotychczas, system bezpieczeństwa i ochrony wykorzystujący koncepcję stosowania trójwarstwowego systemu zabezpieczeń. Są to następujące warstwy:

**Niezależna Warstwa Zapobiegania**, której zadaniem jest zapobiegać powstawaniu zdarzeń inicjujących, które mogą prowadzić do wystąpienia niebezpiecznych warunków operacyjnych, a w konsekwencji uwolnienia substancji niebezpiecznej (np. działania sterowniczych/operatorów, systemy automatyki i pomiarów włączone lub nie włączone w system kontroli procesów DCS, systemy awaryjnego zasilania i podtrzymania, wykonanie aparatów i urządzeń w sposób nieiskrzący).

**Niezależna Warstwa Ochrony**, która ma za zadanie ochronić obiekt procesowy i pracowników przed skutkami uwolnienia (np. automatyczne systemy zabezpieczające (SIS), systemy detekcji uwolnień (czujniki) oraz czujniki płomienia, kable termoczułe, zawory bezpieczeństwa, systemy zrzutowe, odpowiedzi operatora na alarmy).

**Niezależna Warstwa Przeciwdziałania**, mająca na celu minimalizację skutków powstałych uwolnień (np. instalacje zraszaczowe wodne, pianowe, hydranty, działka, kurtyny wodne i parowe, Zakładowa Straż Pożarna, Wydziałowi Ratownicy Chemiczni na instalacjach, rejonowe oraz wydziałowe magazyny sprzętu ratowniczego, pomoc medyczna). Szczególny nacisk w tej warstwie kładziony jest na nowoczesny sprzęt ratowniczo-gaśniczy Zakładowej Straży Pożarnej, sieć wody przeciwpożarowej na terenie całego Zakładu Produkcyjnego oraz odpowiednie rezerwy środków gaśniczych wymaganych do gaszenia pożarów węglowodorów oraz ograniczania skutków awarii chemicznych.

## **Sposoby ostrzegania i informowania społeczeństwa w przypadku wystąpienia awarii przemysłowej**

Na terenie Zakładu Produkcyjnego w Płocku ORLEN S.A. realizowane są różnorodne procesy z udziałem substancji chemicznych posiadających właściwości palne, wybuchowe i toksyczne. Taki profil produkcji powoduje, że istnieje możliwość występowania zdarzeń o charakterze awarii przemysłowych.

Ze względu na zasięg, oddziaływanie i wpływ takich zdarzeń na otoczenie, awarie można podzielić na zdarzenia noszące znamiona:

- » Awarii przemysłowej o zasięgu na terenie ogrodzonym Zakładu Produkcyjnego.
- » Awarii przemysłowej o zasięgu oddziaływania poza terenem ogrodzonym.

W związku z powyższym stosowane są trzy rodzaje - fazy ogłaszania alarmów:

1. Alarm fazy I lub alarm fazy II - w przypadku zaistnienia awarii przemysłowej w obrębie terenu Zakładu Produkcyjnego.
2. Alarm fazy III - w przypadku zaistnienia awarii przemysłowej o zasięgu oddziaływania poza teren Zakładu Produkcyjnego.

Decyzję o ogłoszeniu alarmu fazy III podejmuje Kierujący Działaniami Ratowniczymi (dowódca przybyłych pododdziałów Zakładowej Straży Pożarnej ORLEN)

w porozumieniu z Centralnym Działem Harmonogramowania i Koordynacji Produkcji.

Ogłoszenie na terenie Zakładu Produkcyjnego w Płocku poszczególnych faz alarmu oraz ich odwołania odbywa się przy pomocy wszelkich dostępnych i będących na wyposażeniu Zakładu Produkcyjnego ORLEN w Płocku środków komunikacji personalnej oraz za pomocą:

- sygnałów akustycznych przekazywanych syrenami i buczkami,
- komunikatów głosowych systemu digitex,
- sieci telefonicznej,
- systemu powiadamiania i alarmowania sieci łączności przewodowej (wewnętrzny radiowęzeł)

#### OGŁOSZENIE ALARMU

Alarm o zagrożeniu ogłaszany jest MODULOWANYM sygnałem akustycznym syreny alarmowej lub buczka trwającym 3 minuty.

#### ODWOŁANIE ALARMU

Alarm odwołuje się CIĄGŁYM sygnałem akustycznym syreny alarmowej lub buczka trwającym 3 minuty.

**Chcesz dowiedzieć się więcej o możliwościach zawodowych w ORLEN S.A.?**



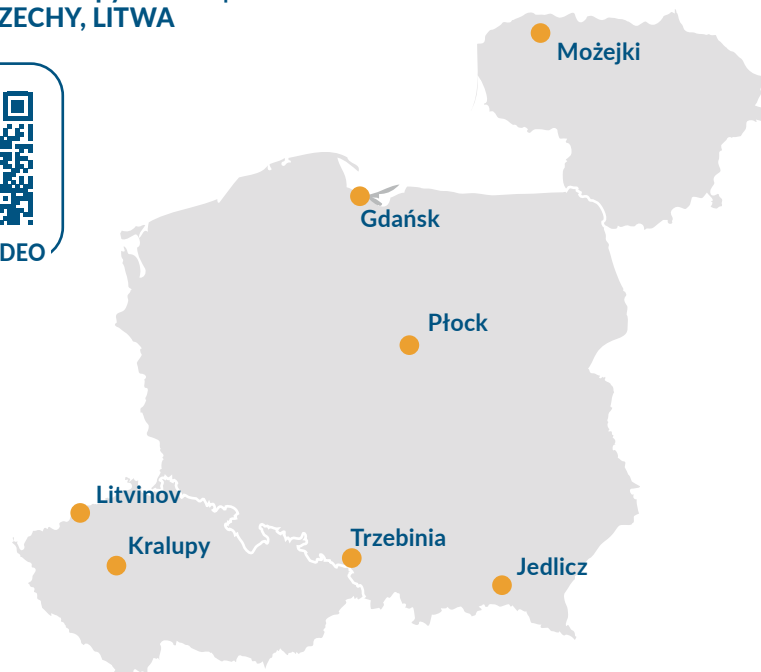
Wejdź na stronę ORLEN – kariera i sprawdź jakie masz możliwości!



#### Aktywa produkcyjne:

- rafineria ORLEN w Płocku specjalizująca się głównie w produkcji paliw, olejów, asfaltów;
- rafineria ORLEN w Gdańsku specjalizująca się głównie w produkcji paliw i asfaltów;
- rafinerie ORLEN Południe w Trzebinii i Jedliczu, które specjalizują się w produkcji biokomponentów, baz olejowych, olejów opałowych, parafin hydrowy rafinowanych oraz prowadzą regenerację olejów przepracowanych;
- rafineria ORLEN Lietuva w Możejki, która jest jedynym tego typu zakładem na rynku państw bałtyckich (Litwa, Łotwa i Estonia), specjalizująca się głównie w produkcji paliw i asfaltów;
- rafinerie z Grupy ORLEN Unipetrol zlokalizowane w Kralupach i Litwinowie, specjalizujące się głównie w produkcji paliw, olejów, asfaltów.

#### Poznaj rafinerie Grupy ORLEN | POLSKA, CZECHY, LITWA



**Jeśli poszukujesz pracy, w której możesz wykorzystać swoje zainteresowanie chemią i technologią, ORLEN może być dla Ciebie świetnym kierunkiem.**

**Jeśli jesteś dobry w przedmiotach ścisłych, lubisz pracę z procesami technologicznymi i interesuje Cię nowoczesne środowisko produkcyjne, to masz dokładnie ten profil, którego szukamy. Osoby po technikum technologii chemicznej lub studiach z zakresu technologii chemicznej, inżynierii procesowej czy pokrewnych kierunków świetnie odnajdują się na instalacjach, w laboratoriach i w rolach inżynierskich. Jeśli chcesz rozwijać się w jednej z największych firm w Polsce, zdobywać doświadczenie i pracować z realnymi procesami przemysłowymi – ścieżka Młodsze Operatora Procesów Produkcyjnych może być dla Ciebie właściwym wyborem na start.**

**Więcej o tym stanowisku przeczytasz na naszej stronie internetowej:**



## Dodatkowo ORLEN S.A. współpracuje z Mapą Karier.

Mapa Karier to wirtualny przewodnik po ścieżkach zawodowych, który pomaga młodym ludziom odkrywać różnorodne profesje i planować swoją przyszłość zawodową. Wśród ponad 800 opisanych zawodów znalazły się również istotne dla ekosystemu ORLENU stanowiska, takie jak Operator Procesów Produkcyjnych, Technolog Chemiczny czy Inżynier Energetyki Odnawialnej. Co ważne – ORLEN jest obecny na Mapie Karier nie tylko poprzez opisy zawodów, ale także poprzez wirtualny Zakład Produkcyjny. To interaktywne miejsce, w którym można zobaczyć, jak funkcjonuje nowo-czesna instalacja przemysłowa, dowiedzieć się, kto pracuje na poszczególnych stanowiskach i jak ich role łączą się w jeden złożony proces produkcyjny. Użytkownicy mogą sprawdzić, jak wygląda codzienna praca poszczególnych stanowisk w jednym z największych koncernów multienergetycznych w Polsce, jakie kompetencje są potrzebne, by dołączyć do zespołu ORLENU, oraz jakie ścieżki rozwoju mogą czekać na przyszłych pracowników. Dzięki temu Mapa Karier staje się nie tylko źródłem wiedzy, ale też inspiracją dla osób, które chcą rozwijać się w branży energetycznej, petrochemicznej czy nowoczesnych technologiach.

### Przykładowe kariery:



Młodsze Operatorka  
Procesów Produkcyjnych



Technolog chemiczny



## Zapraszamy Cię także do sprawdzenia pozostałych treści dostępnych na naszych stronach internetowych:



Strategia Zrównoważonego  
Rozwoju Grupy ORLEN



ORLEN Transition Plan



ORLEN FUNDACJA

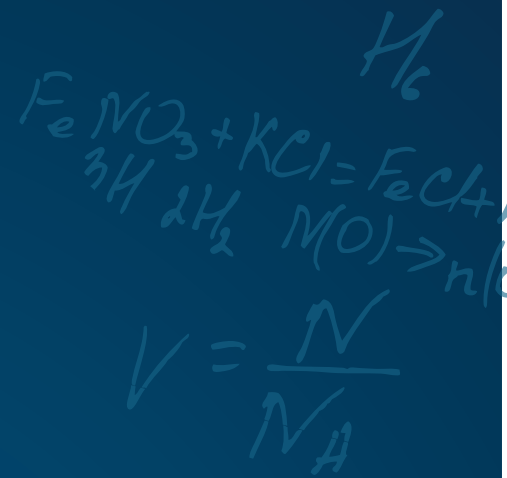


ORLEN Kariera | Facebook



ORLEN Instagram





## POWODZENIA :)

