

Considerații privind dezvoltarea tehnologiilor de valorificare a hidrocarburilor

Petrolul reprezintă o importantă resursă energetică, ocupând primul loc în balanța energetică mondială; totodată, datorită compoziției sale și a posibilităților de prelucrare primară în instalații DAV de mare capacitate, petrolul este o importantă resursă de materii prime pentru industria petrochimică.

Aceste considerente, ca și importanța produselor obținute din petrol – carburanți, combustibili, lubrifianți și intermediari petrochimici, explică interesul manifestat pe plan mondial, de către companiile de profil, pentru găsirea și aplicarea unor soluții care să rezolve cel puțin următoarele deziderate:

- o valorificare mai completă a resurselor de petrol exploatabile;
- o diversificare continuă a sortimentelor de produse, concomitent cu asigurarea calității acestora, în funcție de cerințele beneficiarilor;

- o reducere a gradului de poluare a mediului ambiant, poluare datorată prelucrării petrolului și utilizării fracțiilor petroliere.

Ne vom referi în continuare la tendințele de dezvoltare manifestate în industriile petrolieră și petrochimică, așa cum rezultă din consultarea literaturii de specialitate, urmărind, din multitudinea problemelor specifice domeniului, două aspecte, respectiv *obținerea unor intermediari petrochimici valoroși și obținerea benzinelor octanice*, prin aplicarea de tehnologii neconvenționale.

Întrucât cele două aspecte se întrepătrund și interacționează reciproc, considerăm necesar să facem câteva precizări de ordin general.

În primul rând, industria petrochimică rămâne în continuare o ramură importantă a dezvoltării economico-sociale, fapt atestat și de creșterea continuă a necesarului de materii prime petrochimice de bază, după cum rezultă din tabelul 1.

Evoluția necesarului de materii prime petrochimice

Tabelul 1

| anul | etenă, mil. t | propenă, mil. t |
|------|---------------|-----------------|
| 1994 | 67 | 36 |
| 2000 | 87 | 47 |

conform Hydrocarbon Processing, aprilie 1995

Această creștere se explică prin recunoașterea rolului strategic al sectorului petrochimic, ca furnizor de materii prime și produse pentru alte ramuri industriale.

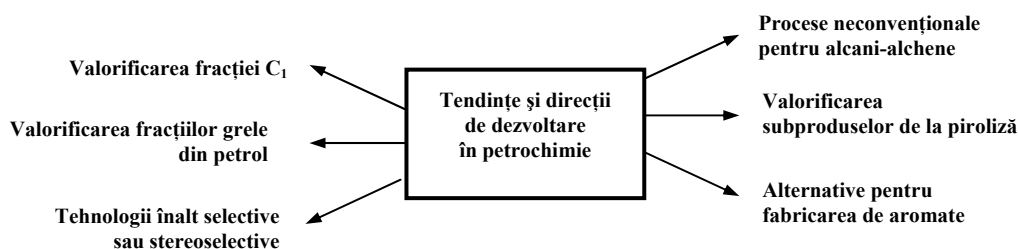
Cantități importante de materiale plastice, cauciucuri și fibre sintetice – considerate a fi principalele produse petrochimice – susțin dezvoltarea altor ramuri industriale, cum ar fi industria constructoare de mașini, industria ușoară etc. și intervin în realizarea-finisarea construcțiilor moderne.

Tinând cont de:

⇒ recesiunea economică din ultimii ani și influența unor factori conjuncturali cu efect negativ asupra prețului mondial al petrolului;

⇒ restricțiile din ce în ce mai ferme privind necesitatea calității mediului se impune luarea în considerare a unor tendințe ce se manifestă pe plan mondial în sinteza petrochimică și găsirea de soluții de aplicare a acestora în condițiile existente la noi în țară.

Aceste tendințe sunt ilustrate în schema următoare:



Priorități tehnologice în economia românească

Aceste noi direcții de dezvoltare în petrochimie presupun elaborarea și aplicarea unor *tehnologii neconvenționale*, care fac posibilă:

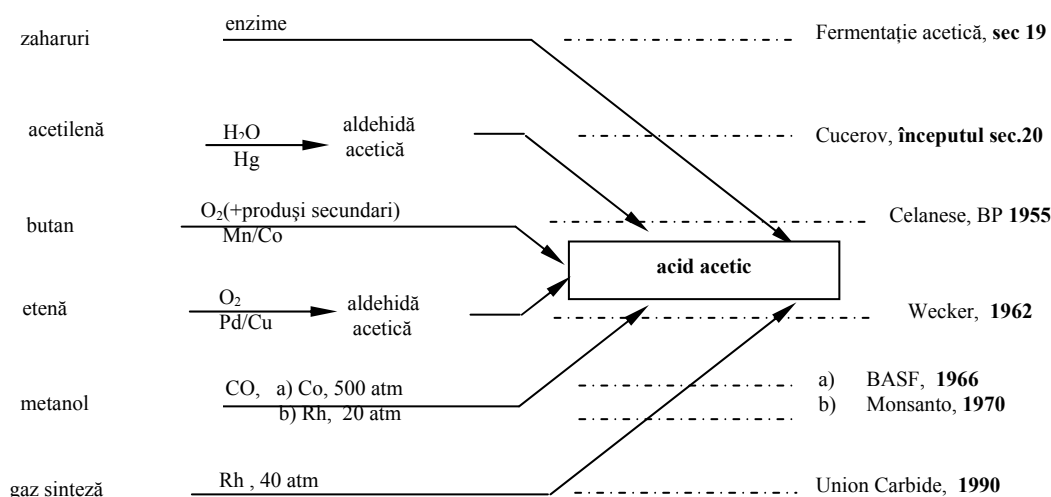
- utilizarea unor materii prime neconvenționale:
- cărbuni → gaz sinteză → hidrocarburi aromatice și izoparafine metan $\xrightarrow{\text{cuplare oxidativă}}$ hidrocarburi $C_2 - C_2'$
- obținerea simultană de doi produși utili: acetat de vinil și anhidridă acetică - procedeu Halcon
- obținerea de produs util printr-un număr redus de etape: sinteza Ibuprofen - procedeu Hoechst
- aplicarea de tehnologii „curate”: sinteza vanilinei, intermediar pentru vitamina E - procedeu Rhône-Poulenc

Aplicarea tehnologiilor neconvenționale este posibilă datorită dezvoltării fabricației de *noi catalizatori*, mult mai activi și selectivi decât cei convenționali.

Ca exemplu se evidențiază performanțele catalizatorului de tip zeolit microporos HZSM-5, ce manifestă selectivitate “de forma” (shape selectivity), având o structură tip rețea cu dimensiuni bine determinate, de cca. 5 Å; acest catalizator este utilizat în obținerea majoritară de p-xilen, prin refacerea echilibrului termodinamic (la 400°C compoziția de echilibru este următoarea o - 24%, m - 52%, p - 21%), din reacții diferite cum ar fi:

- dispropoționare de toluen
- izomerizare de o-xilen
- alchilare de toluen cu metanol
- conversia etilbenzenului la p-xilen

În ceea ce privește diversificarea gamei de materii prime și perfecționarea tehnologiilor, se poate da ca exemplu *evoluția procedeeleor de fabricare a acidului acetic*, prezentată în schema de mai jos:



Analizând procedeele enunțate mai sus, se constată că, perfecționând tehnologia, se renunță la o materie primă energointensivă (acetilenă) și la condițiile cu risc de poluare ridicat (catalizator săruri de mercur) sau la o materie primă solicitată în alte domenii (etenă) și se ajunge la utilizarea unor materii prime neconvenționale (metanol, gaz de sinteză), cu reducerea concomitentă a numărului de faze și a consumurilor energetice.

De asemenea, gradul de conversie, dar mai cu seamă selectivitatea transformărilor au modificat de-a lungul timpului interesul față de tehnologiile de fabricare a acidului acetic.

În prezent, procedeu Monsanto, utilizând catalizator de rodiu, este aplicat pe larg la nivel mondial, dar posibilitatea de a fabrica acid acetic direct din gazul de sinteză (realizată de Union Carbide) este o cale mai atractivă decât carbonilarea metanolului: pe de o parte, se elimină sinteza acestuia, folosind direct ca materie primă gazul de sinteză și, pe de altă parte, sistemul catalitic

specific pe bază de rodiu asigură o selectivitate în acid acetic de 99%, fapt ilustrat de datele prezentate în tabelul 2.

Carbonilarea metanolului

Tabelul 2

| Caracteristici | Catalizator Co | Catalizator Rh |
|----------------------|----------------|----------------|
| Presiune, bar | 500 – 700 | 30 – 40 |
| Temperatură, °C | 230 | 180 |
| Concentrație Me, mol | 10^{-1} | 10^{-3} |
| Selectivitate, % | 90 | > 99 |

* 1 bar = 10 N/cm² = 750 mm col.Hg

De fapt, utilizarea de gaz de sinteză ca materie primă în sinteza chimică reprezintă una din principalele alternative viabile pentru fabricarea de produși chimici pe rute nepetroliere. Gazul de sinteză urmează a se obține prin gazeificarea cărbunilor (și nu prin reformarea catalitică a metanolului sau a unor fracții petroliere grele). Prezentăm în tabelul 3 principalele direcții de valorificare a fracției C₁ (C, CH₄, CH₃OH, respectiv gaz sinteză). Valorificarea acestei fracții este considerată prioritară pentru dezvoltarea petrochimiei în viitor.

Priorități tehnologice în economia românească

Principalele direcții de valorificare a fracției C₁

Tabelul 3

| Materia primă | Catalizator | Prođuși | |
|--|------------------------------------|-----------------------------------|--|
| CO / H ₂ | Co, Fe, Ru | Hidrocarburi → C ₂₀ | Petrol Combustibil Diesel Kerosen |
| CO / H ₂ | Mn, Ru | CH ₄ | SNG |
| CO / H ₂ | Fe, CO, Ni și oxizi metalici | Alcooli | Sinteză alcooli grași pentru detergenți |
| CH ₃ OH | ZSM - 5 | Hidrocarburi → C ₁₀ | Benzină sintetică |
| CH ₃ OH/CO+H ₂ | CoI ₂ / PR ₃ | Etanol | Eteri, esteri |
| CO / H ₂ | Rh | Etilenglicol | Antigel, intermediari pentru polimeri |
| RCH=CH ₂ CO / H ₂ | Co, Rh | Aldehyde, alcooli | Plastifianți, detergenți |
| CH ₃ OH/CO | Co, Rh | Acid acetic | Medicamente, esteri, polimeri |

Remarcăm că, prin procedeul Fischer Tropsch selectiv, din gaz de sinteză se poate realiza fabricarea de benzină, metan, respectiv SNG și alcooli (metanol, etanol). Toate aceste direcții de valorificare a gazului de sinteză presupun utilizarea unor catalizatori specifici, superactivi și selectivi și necesită investiții și cheltuieli de exploatare mari, dar reprezintă *alternative nepetroliere* de fabricare a carburanților și intermediarilor petrochimici, alternative valoroase în condițiile menținerii fluctuațiilor în prețul de achiziție a petrolului.

De asemenea, interesante sunt *noile direcții de valorificare a metanolului*, alături de fabricarea intermediarilor pentru rășini sintetice și poliesteri ca și fabricarea eterilor, în special MTBE, respectiv obținerea de hidrocarburi-alcani, izo-alcani, arome și olefine.

În ceea ce privește obținerea de hidrocarburi din metanol, menționăm că, în 1970, firma Mobil Oil anunță elaborarea unui nou proces de conversie a metanolului la benzină, pe catalizator microporos ZSM - 5 (în loc de oxizi metalici). Avantajele noului procedeu Mobil constau în selectivitatea excepțională de conversie a metanolului la hidrocarburi C₅ - C₁₀, care corespund spectrului de compoziție al benzinelor.

O compoziție tipică în produși, la aplicarea procedurii Mobil, este următoarea:

| | |
|---|--------------------------|
| C ₁ - C ₃ | - 8% (în special propan) |
| C ₄ | - 16% |
| C ₅ | - 19% |
| C ₆ | - 16% |
| C ₇ - C ₉ alifatic | - 13% |
| C ₆ - C ₉ aromatice | - 28% |

Conținutul mare în arome, constituite aproape integral din fracția BTX, ca și conținutul ridicat în izoalcani C₅- C₆ conferă benzinei astfel obținute o cifră octanică similară cu cea obținută la reformarea catalitică.

Dezavantajele constau în dificultățile de operare datorate efectelor toxice și corozive ale metanolului și nivelului ridicat al investițiilor, ca urmare a complexității unităților de separare a amestecurilor metanol-apă etc.

Relativ recent, prin utilizarea unor catalizatori noi, cu selectivitate deosebită, s-au adus îmbunătățiri procedurii Mobil, obținându-se majoritar fie hidrocarburi aromatice, fie amestecuri de izoparafine (componenți superoctanici pentru benzine).

Pe de altă parte, descoperirea unor catalizatori cu selectivitate înaltă, zeoliți SAPO (de tip silicoaluminofosfați) și alții, a permis elaborarea unui *nou procedeu de obținere selectivă de olefine C₂'-C₃'*, prin conversia practic totală a metanolului. Acest procedeu, anunțat de Union Carbide, conduce la obținerea de olefine cu o selectivitate > 90% (din care randamentul în C₂'- C₃' este 60%) și poate deveni competitiv cu obținerea de olefine prin piroliză de gaze sau fracții petroliere grele.

În ceea ce privește *fabricarea de benzină octanică*, se impun unele precizări.

În primul rând, datorită unor restricții severe de protecție a mediului, conform CAAA (Clean Air Act Amendment) din 1990, emis în SUA, cantitatea de fracție BTX în benzină cu cifră octanică mare este strict limitată la maxim 1% benzen și maxim 25% hidrocarburi aromatice.

În felul acesta, interesul pentru reformare catalitică a scăzut, ducând la diminuarea capacităților existente, reformarea catalitică rămânând strict un proces agreat (singurul) de fabricare a fracției BTX utilizată ca materie primă petrochimică.

Pe de altă parte, reformarea catalitică a benzinelor de la distilarea atmosferică asigură o creștere a cifrei octanice cu cca 40 unități, motiv pentru care procesul de reformare catalitică nu poate fi omis din schema generală de prelucrare a petrolului în rafinării. În plus, necesarul de benzină actual nu poate fi asigurat fără a menține cracarea catalitică și fără a recurge la hidrocracare (sau o combinație a acestora), deși cifra octanică este mai redusă.

Soluția creșterii cifrei octanice, prin *aditivare cu tetraetilplumb* (TEP) sau cu ciclopentadienilmangan, induce probleme grave de poluare, efectul nociv al aerosolilor cu Pb în gazele de eșapament fiind bine cunoscut; în ceea ce privește Mn, prezența acestuia în atmosferă, după combustie, nu este suficient analizată.

Utilizarea metanolului în amestec cu benzină a fost abandonată din cauza unor inconveniente majore ale acestuia și anume: putere calorică mică, presiune de vapori ridicată, corozivitate puternică, toxicitate mare - aceste neajunsuri fiind preponderente față de cifra octanică ridicată (COR = 115 - 135).

Înlocuirea metanolului cu alți compuși oxigenați, respectiv *eteri* (metil terț butil eter - MTBE, terț amil metil eter - TAME și etil terț butil eter - ETBE) reprezintă o soluție deoarece:

- ⇒ introducerea compușilor oxigenați în compoziția benzinelor auto are ca efect creșterea cifrei octanice și reducerea emisiilor de CO, NO_x și hidrocarburi nearse, cele mai bune rezultate și cea mai bună comportare în amestec prezentând-o MTBE (COR = 112 - 130);
- ⇒ există numeroase licențe și variante de fabricare a MTBE (TAME, ETBE), toate având la bază interacția alcoolilor (metilic, etilic) cu izobutenă sau izoamilenă (prezente în gazele de cracare catalitică dintr-o

Priorități tehnologice în economia românească

rafinărie), la temperaturi moderate, în prezență de catalizator – rășini schimbătoare de ioni. Conversia totală este de 99% în cazul MTBE. Conținutul minim de compuși oxigenați în benzină, conform CAAA, este de 2%.

În prezent, s-a renunțat la utilizarea benzinei de reformare catalitică drept carburant superior și se utilizează tot mai mult *benzine reformulate* (respectiv amestecuri de benzină de cracare catalitică, reformare catalitică cu metil terț butil eter și izoalcani). Această tendință readuce în atenție posibilitatea de creștere a performanțelor octanice ale benzinelor prin aplicarea unor procese catalitice de fabricare a unor *componenți superoctanici*. Menționăm:

- *oligomerizarea alchenelor* C₃-C₅ la izoalchene C₆-C₈ pe catalizatori zeoliți ZSM-5 cu aciditate ridicată (există însă restricții CAAA privind limitarea conținutului de alchene în benzină la maxim 10%);
- *alchilarea izoalcanilor cu alchene*. Aceasta are avantajul de a furniza componenți superoctanici saturați și în cantitate dublă față de oligomerizare, reprezentând și o posibilitate de valorificare directă a izobutanului și n-butenelor din gazele de cracare catalitică a unei rafinării, gaze care conțin cantități importante de hidrocarburi C₃-C₅, cu preponderență hidrocarburi izo.

În acest mod, prin alchilarea izobutanului cu izobutenă se obține direct, într-o singură etapă, izo-octan (cifra octanică = 100).

Aplicarea acestor procese de fabricare a unor componenți superoctanici face posibilă respectarea restricțiilor privind protecția mediului ambiant și asigură valorificarea imediată a unor hidrocarburi izo- din

fluxurile gazoase ale instalațiilor de cracare existente în rafinării. Totodată, aceste procese reprezintă o alternativă la fabricarea de benzină sintetică din metanol sau din proces Fischer-Tropsch selectiv, pe catalizatori zeolitici (rute nepetroliere); acestea, deși sunt puse la punct tehnologic, nu sunt competitive din punct de vedere economic.

Prof. univ. dr. Anca ANGELESCU
Conf. univ. dr. Virginia CIOBOTARU
Prof. univ. dr. Ileana PONORAN,
Universitatea Româno-Americană

Bibliografie

1. ANGELESCU, EM. *Efecte de selectivitate în cataliză*, Editura CIUPARU, D. Universitatea, Ploiești, 2002
2. PĂRĂUȘANU, V. *Economia hidrocarburilor*, MUSCĂ, G. Editura Științifică și POP, G. Enciclopedică, București, COROBEA, M. 1987
3. RAȘEEV, S. *Conversia hidrocarburilor*, Editura Zecasin, București, vol. II, 1996; vol. III, 1997
4. SUCIU, G. C. *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, Editura Tehnică, București, 1993
5. *** *Catalysis*, vol. 79, edited by J.A. Moulijn – Elsevier Science, 1993