

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju
Zagreb, Savska cesta 16 / II



PROCESI PRERADE NAFTE

Prof. dr. sc. Katica Sertić - Bionda

NAFTA

Zalihe, proizvodnja, potrošnja

NAFTA : Zalihe

Dokazane zalihe u svijetu: ~ 230 x 10⁹ t nafte
(200x10¹² m³ prirodnog plina i 860 x 10⁹ t ugljena).

Raspored svjetskih zaliha nafte po regijama, %

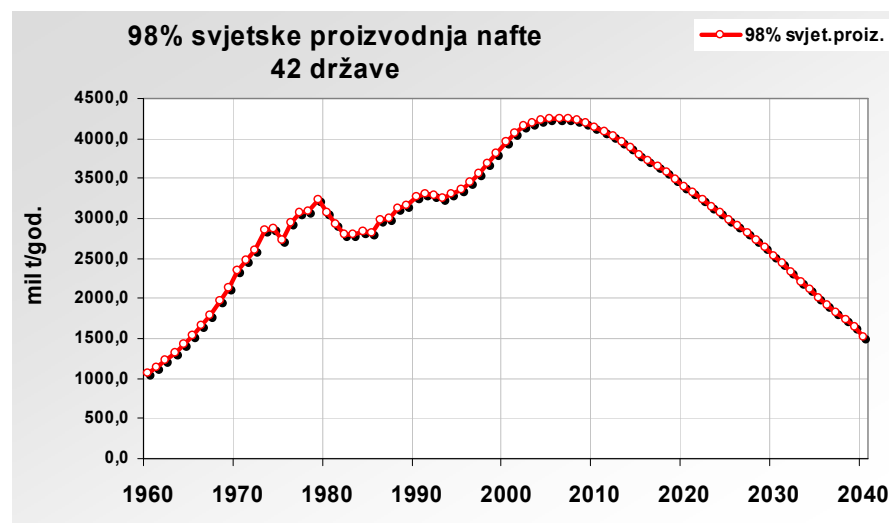
	Zalihe,%
Sjeverna Amerika	13.2
Južna i Srednja Amerika	19.7
Europa in Euroazija	8.5
Bliski istok	48.1
Afrika	8.0
Azija Pacifik	2.5

Izvor: BP Statistical Review of World Energy 2011.

NAFTA : proizvodnja

42 države proizvode više od 98% ukupno proizvedene nafte, 70 država proizvodi manje od 2%, dok ostalih 70 država uopće ne proizvodi naftu.

Svjetska proizvodnja: ~ 4 x 10⁹ t (2011. g.)



Dijagram ilustrira intenzitet dosadašnje i buduće proizvodnje nafte u vremenskom rasponu od 1960. god. do 2040. god.

NAFTA : proizvodnja - potrošnja

	Proizvodnja,%	Potrošnja,%
Sjeverna Amerika	16.8	25.3
Južna i Srednja Amerika	9.5	7.1
Europa in Euroazija	21	22.1
Bliski istok	32.6	9.1
Afrika	10.4	3.9
Azija Pacifik	9.7	32.4

Izvor: BP Statistical Review of World Energy 2011.

NAFTA: proizvodnja - potrošnja

	Proizvodnja ,%		Potrošnja, %
Saudijska Arabija	13.2	SAD	20.5
Rusija	12.8	Kina	11.4
SAD	8.8	Japan	5.0
Iran	5.2	Indija	4.0
Kina	5.1	Rusija	3.4
Kanada	3.6	Saudijska Arabija	3.1

Izvor: BP Statistical Review of World Energy 2011.

Struktura potrošnje primarne energije u svijetu (2010.god.), %

• Nafta	33
• Prirodni plin	21
• Ugljen	27
• Nuklearna energija	6
• Hidroenergija	2
• Ostalo	11
(obnovljivi izvori)	

NAFTA : prerada - rafinerijski kapaciteti

	Raf. kapaciteti,%
Sjeverna Amerika	23
Južna i Srednja Amerika	7.1
Europa in Euroazija	26.4
Bliski istok	8.6
Afrika	3.6
Azija Pacifik	31.3

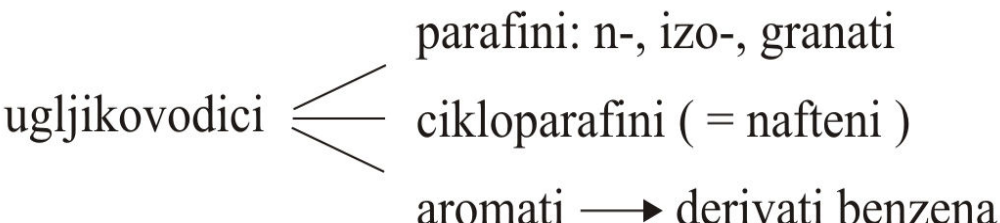
Izvor: BP Statistical Review of World Energy 2011.

KEMIJSKI SASTAV NAFTE

KEMIJSKI SASTAV NAFTE

- **Nafta** (zemno ulje, petroleum, crude oil) smeđe zelena do crna, fluorescentna, kapljevita do polučvrsta prirodna tvar
- Sastav nafte varira u ovisnosti o podrijetlu i nalazištu

Elementarni sastav nafte – prosječno (%):

C	83 - 87	ugljikovodici 
H	11 - 14	
S	0.5 - 6	
N	0.1 - 2.0	
O	0.05 - 1.5	

Metali u tragovima: ~ 40 metala. Najvažniji: Fe, Al, Ca, Mg, Ni, V.

KEMIJSKI SASTAV NAFTE

Parafini - zasićeni ugljikovodici s općom formulom: C_nH_{2n+2} (alkani), a mogu biti ravno lančani (normalni, n-parafini) ili razgranati (izo-parafini).

1. Plinoviti parafini, C_1-C_4 ,
 - otopljeni u nafti ili u ležištima prirodnog plina; pretežno metan, etan, propan, butan, izobutan i 2,2-dimetilpropan.
2. Kapljeviti parafini, C_5-C_{17} ,
 - najzastupljeniji parafinski ugljikovodični spojevi u nafti
 - temperatura vrelišta raste s porastom molekulske mase.
 - povećanjem broja ugljikovih atoma parafinskih spojeva raste i broj mogućih izomera (C_6 ...5 izomera, C_{12} .. .355 izomera, C_{18} .. .60532 izomera)
3. Čvrsti parafini, $C_{16}-C_{78}$,
 - prisutni u svim naftama, otopljeni ili dispergirani, s udjelima 1 - 5% (20% posebne)
 - do C_{36} – dest. uljne frakcije, iznad C_{36} – dest. ostatak

KEMIJSKI SASTAV NAFTE

Cikloparafini – zasićeni ugljikovodici s općom formulom: C_nH_{2n} (cikloalkani, nafteni). Najzastupljeniji ugljikovodični spojevi u nafti s udjelima od 25 do 75%.

1. Monociklički cikloparafini:



ciklopentan

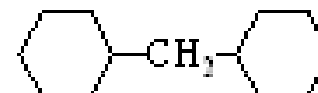


cikloheksan

2. Biciklički cikloparafini (združeni prsteni):

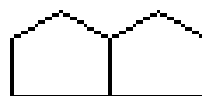


dicikloheksil

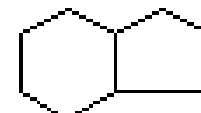


dicikloheksilmetan

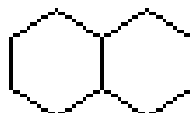
3. Kondenzirani cikloparafini:



diciklo(3,3,0)oktan
pentalan



diciklo(4,3,0)nonan
hidrindan



diciklo(4,4,0)dekan
dekalin



diciklo(2,2,1)heptan
norbornan

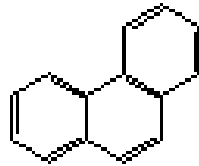


$C_{10}H_{16}$
adamantan

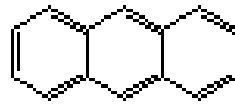
KEMIJSKI SASTAV NAFTE

Aromati – ugljikovodici čija je osnova šesteročlani benzenski prsten, a u nafti se nalaze s udjelom između 10 i 20 % (posebno do 30 %). Najvažniji : benzen, toluen, etilbenzen, o-, m-, p-ksileni, naftalen i njegovi derivati (manje od 3 %).

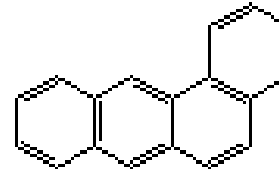
Derivati
naftalena:



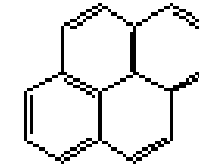
fenentren + CH₃



antracen



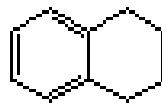
benzantracen



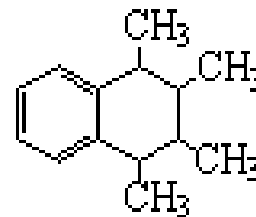
piren + CH₃

Miješani (hibridni) ugljikovodici – ugljikovodični spojevi koji sadrže strukturne karakteristike aromata i cikloparafina. Tetra- i penta-ciklički hibridni ugljikovodici nađeni su u teškim frakcijama plinskih i mazivih ulja.

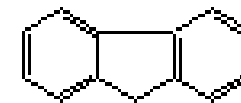
Hibridni ugljikovodici:



tetralin



1,2,3,4-tetrametil tetralin



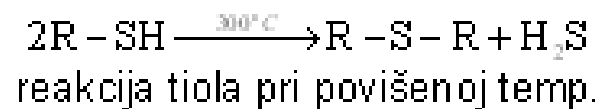
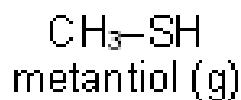
fluoreni

KEMIJSKI SASTAV NAFTE

Sumporovi spojevi – najvažniji heteroatomski organskih spojeva u nafti s udjelom između 0.1 i 2 % (iznimno do 7 %) i više od 200 različitih spojeva. Kisela (“sour”) nafta ~ 3,7 ml H₂S / l.

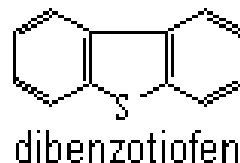
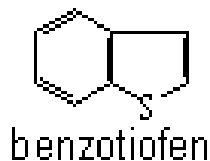
Najčešći: sumporovodik, merkaptani (tioli), sulfidi, disulfidi, i tiofeni; vrlo korozivni, katalitički otrovi.

1. Merkaptani (tioli) - opća formula: R-SH, korozivni, neugodnog mirisa (etiltiol, C₂H₅-SH, osjeća se pri konc. 0.6-0.02 mg/kg).



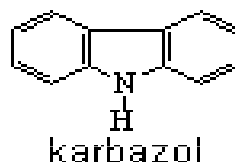
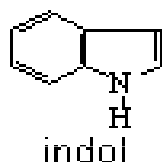
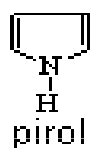
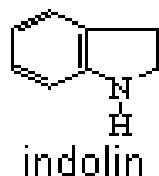
2. Sulfidi - opća formula: R-S-R, disulfidi: R-S-S-R,
polisulfidi: R-S_n-R

3. Tiofeni



KEMIJSKI SASTAV NAFTE

Dušikovi spojevi – prisutni u nafti u udjelima koji variraju između 0.02 i 1.5 %.

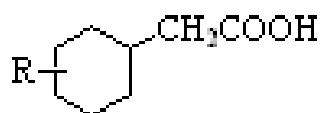


Kisikovi spojevi – prisutni u nafti u različitim oblicima organskih spojeva u udjelima manjim do 2%.

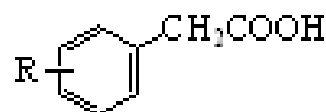
Karboksilne
kiseline:



alifatske

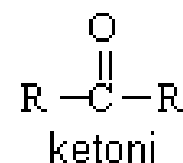


monocikličke
naftenske



aromatske

+ dicikličke



KEMIJSKI SASTAV NAFTE

Metali – V, Ni, Fe, Mo, Cu, Na, Si, Al, Zn i metalni spojevi pojavljuju se u sirovoj nafti s udjelima između 0.02 i 0.03% imaju veliki značaj pri preradi nafte u odnosu na njihov vrlo mali sadržaj.

Dvije grupe metala nalaze se u značajnijim koncentracijama u izvornim sirovim naftama:

1. Cink, titanij, kalcij i magnezij - u obliku soli i organometalnih sapuna koji imaju površinsko aktivna svojstva – stabilizatori emulzija. Pri povišenoj temperaturi dolazi do hidrolize metalnih soli - nastaju spojevi koji uzrokuju pojavu korozije.
2. Vanadij, bakar, nikal i dio željeza - stvaraju komplekse s porfirinom – katalitički otrovi.

SVOJSTVA NAFTE I NAFTNIH FRAKCIJA

SVOJSTVA NAFTE I NAFTNIH FRAKCIJA

1. Fizikalna svojstva

- **Gustoća, relativna gustoća, °API**
 $^{\circ} \text{API} = 141.5 / \text{rel. gust.} (15.56/15.56) - 131.5$
- **Viskoznost – dinamička, kinematička**
Indeks viskoznosti - brojčani pokazatelj utjecaja temperature na viskoznost (skala od 0 do 100). Viša vrijednost indeksa viskoznosti - manja promjena viskoznosti s temperaturom.

SVOJSTVA NAFTE I NAFTNIH FRAKCIJA

2. Toplinska svojstva

A. Svojstva isparljivosti

- **Točka paljenja** (plamište): temperatura na kojoj će se pare iznad neke tvari zapaliti prinošenjem plamena.
- **Destilacija** – ASTM, TBP

B. Niskotemperaturna svojstva

- **Točka tečenja** (tecište, stinište): temperatura na kojoj neka tekućina prestaje teći (stinjava se) ako se hladi uz propisane uvjete.
- **Filtrabilnost**, točka začepljenja: Laboratorijski postupak za određivanje niskotemperaturnih svojstava dizelskog goriva – upućuje na operabilnost goriva u zimskim uvjetima.

SVOJSTVA NAFTE I NAFTNIH FRAKCIJA

3. Optička svojstva

- Indeks refrakcije

Indeks refrakcije (loma) - definira se kao omjer brzine svjetla u vakumu, prema brzini svjetla iste valne dužine u ispitivanoj tvari.

KLASIFIKACIJA I KARAKTERIZACIJA NAFTE

1. Korištenjem empirijskih izraza

- **Karakterizacijski broj (K)**

Karakterizacijskim brojem, predloženim od istraživača američke tvrtke “ Universal Oil Products Company “ (UOP Characterisation Factor), stavljene su u korelaciju dvije temeljne fizikalne značajke naftne frakcije; *prosječno vrelište i relativna gustoća*

$$K = 1.22 T_s^{1/3} / d \quad (T,K)$$

KLASIFIKACIJA I KARAKTERIZACIJA NAFTE

2. Metodama strukturno-grupne analize

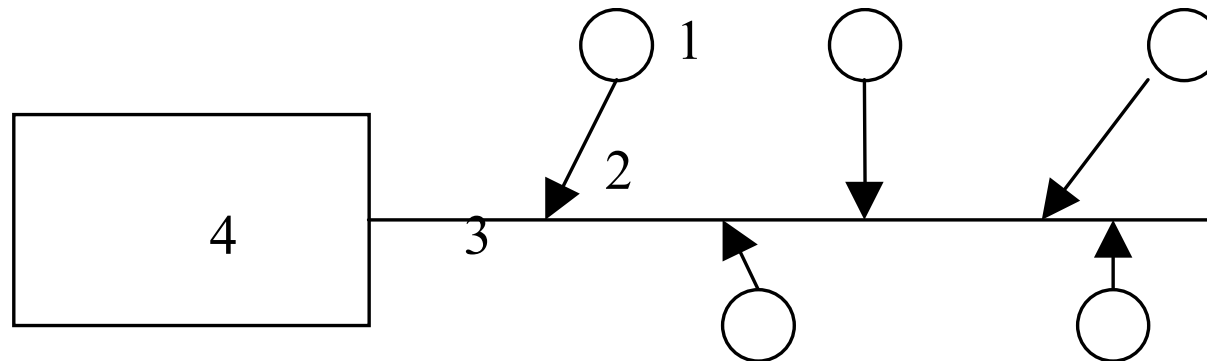
- **n - d - M metoda**
 - Tadem (1947 god.) – poboljšanje prethodnih metoda u području SGA – temeljena na otkriću linearnih ovisnosti između sastava i fizikalnih značajki naftne frakcije.
 - Korištenjem empirijskih izraza i nomograma određuju se:
 1. „Raspodjela ugljika“ - postotak ugljika u aromatskim ($\%C_A$), naftenskim ($\%C_N$) i parafinskim ($\%C_P$) strukturama.
 2. „Sadržaj prstenova“ - ukupni broj prstenova po molekuli (R_T), kao i prosječan broj aromatskih (R_A) te naftenskih (R_N) prstenova po molekuli.
 - Metoda se temelji na eksperimentalnom određivanju gustoće (d), indeksa refrakcije (n) i molekulske mase (M).

PRIDOBIVANJE NAFTE

- **Primarna faza** - nafta se izvodi na površinu pod utjecajem prirodne energije ležišta.
- **Sekundarna faza** - energija se obnavlja ili zaustavlja smanjenjem ubrizgavanjem vode ili plina.
- **Tercijarna faza** - grijanje + kemijska obrada.

SABIRANJE NAFTE

- Cijevni sustav (bušotina - sabirna stanica) - pojedinačni ili kolektorski



Princip kolektorskog sabiranja nafte: 1 bušotine, 2 priključni cjevovodi, 3 kolektorski cjevovod, 4 sabirna stanica.

PRIPREMA NAFTE ZA TRANSPORT

Sirova nafta (1t): Plinovi: H_2S , CO_2 , C_1-C_4 (50-100 m³)
Voda (200-300 kg) + otop. soli +
nečistoće

- **Odvajanje plina**

- raslojavanje već do sabirne stanice - niži tlak i temperatura.
- potpuno odvajanje u separatoru plina - nafta se izdvaja na dnu, plin na vrhu.
- kod velikog sadržaja plina - višestupnjevita separacija.

- **Odvajanje vode**

- toplinski, taložni i kemijski procesi.
- Postupak: - odvajanje zaostalog plina u separatoru - dodavanje deemulgatora - razdvajanje naftne i vodene faze u dehidratoru - nafta izdvojena na površini odlazi u spremnik, pa u naftovod.

TRANSPORT NAFTE

Transport nafte: sabirna stanica → rafinerija

- **Naftovodi**

- najjeftiniji i najbrži transport.
- obično se ukopavaju, promjera ovisnog o protoku i duljini transporta.
- Međustanice - opremljene crpkama kod dužih naftovoda.
- Prihvatne stanice - održavanje fluidnosti nafte na niskim temperaturama: zagrijavanje različitim grijalima, cirkulacijom vode i sl.
- Uklanjanje parafinskih voskova - dodavanje aditiva (depresanti)
- različiti polimerni spojevi koji utječu na kristalizaciju.

- **Brodovi**

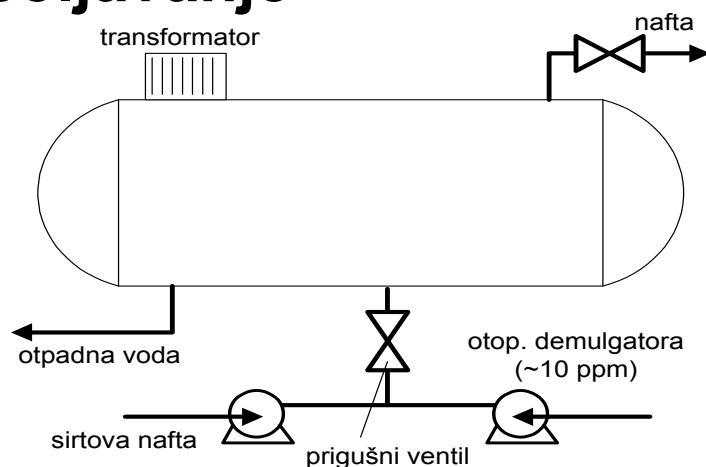
- **Željezničke cisterne**

- **Auto cisterne.**

ODSOLJAVANJE NAFTE

- Najveći dio soli odvaja se odvodnjavanjem - zaostaje količina od 10 do 600 mg/kg sirovine. Soli su pretežno su otopljene u vodi koja je u obliku emulzije ("voda u nafti") vrlo malih čestica.
- Stabilizatori emulzije: naftenske kiseline, asfaltne tvari, ioni adsorbirani na graničnim površinama faza.
- Smanjenje stabilnosti emulzije:
 - zagrijavanje
 - miješanje nafte s vodom
 - dodavanje deemulgatora (Na-oleat, org. sulfonati, mineralne kiseline i lužine) - pospješuju koalescenciju čestica vode i njihovo taloženje.
- Najdjelotvorniji postupak je kombiniranje više metoda: ispiranje anorganskih soli vodom, otopinom demulgatora i električno odsoljavanje.

- **Električno odsoljavanje**



Proces: nafta + vodena otopina demulgatora u količini 3-6% /količina nafte, ulaze u odsoljivač - razdvajanje nafte i vode pod utjecajem primjerenog električnog polja (oko 35 kV).

Parametri:

- temperatura u odsoljivaču
- količina vode za ispiranje soli
- tlak u odsoljivaču
- Količina deemulgatora
- Razlika tlaka na ventilu za miješanje

Ukoliko nafta sadrži veće količine naftenskih kiselina – nakon odsoljavanja neutralizacija dodatkom otopine NaOH.