

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



NAFTNO-PETROKEMIJSKO INŽENJERSTVO

Prof. dr. sc. Katica Sertić - Bionda

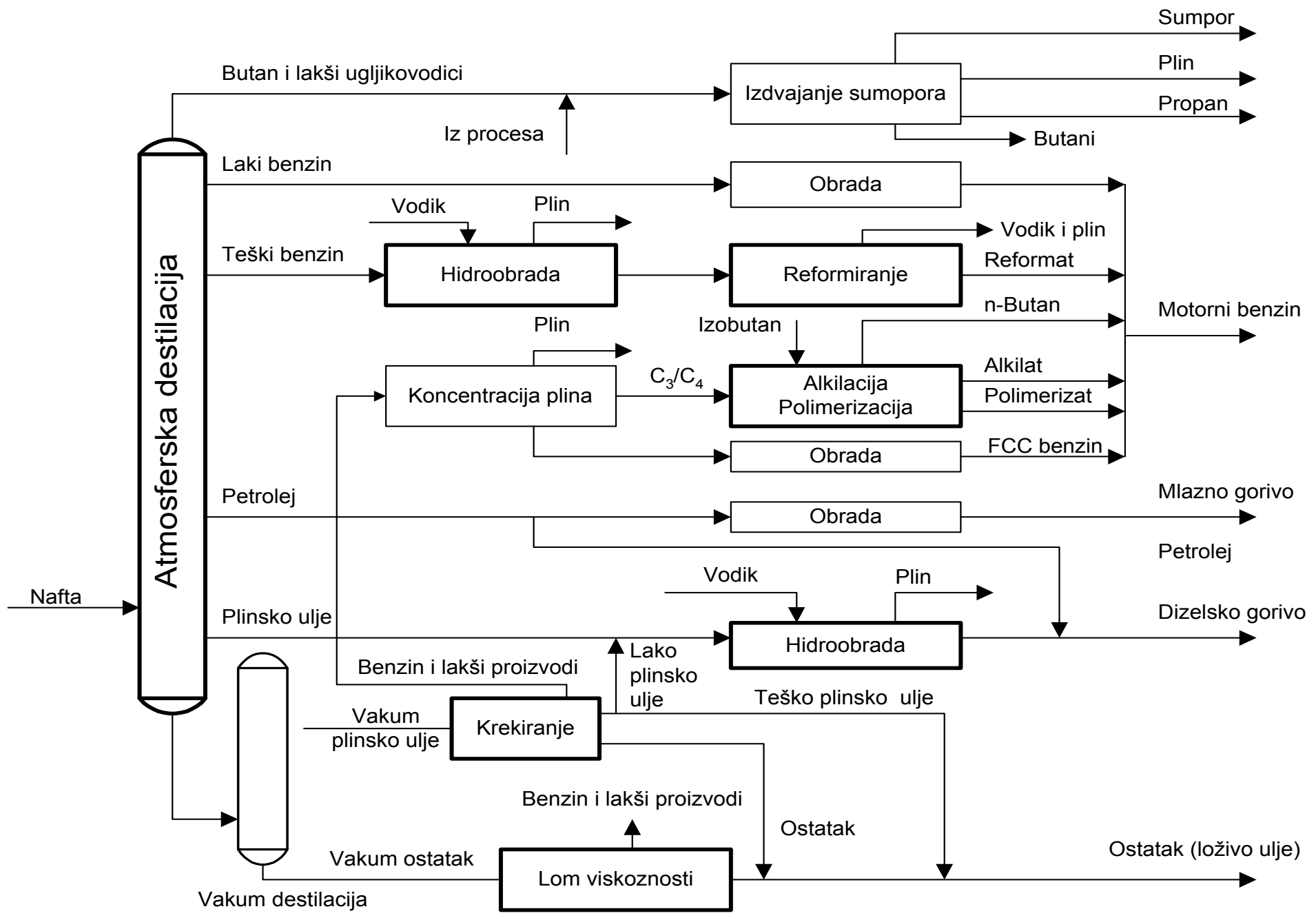
PROCESI PRERADE NAFTE

- I. **Primarni:** ne mijenja se ni veličina ni struktura molekula ugljikovodika
 - 1. Destilacija
 - a. Atmosferska
 - b. Vakuum
 - 2. Ostali: apsorpcija, adsorpcija, stripiranje, ekstrakcija

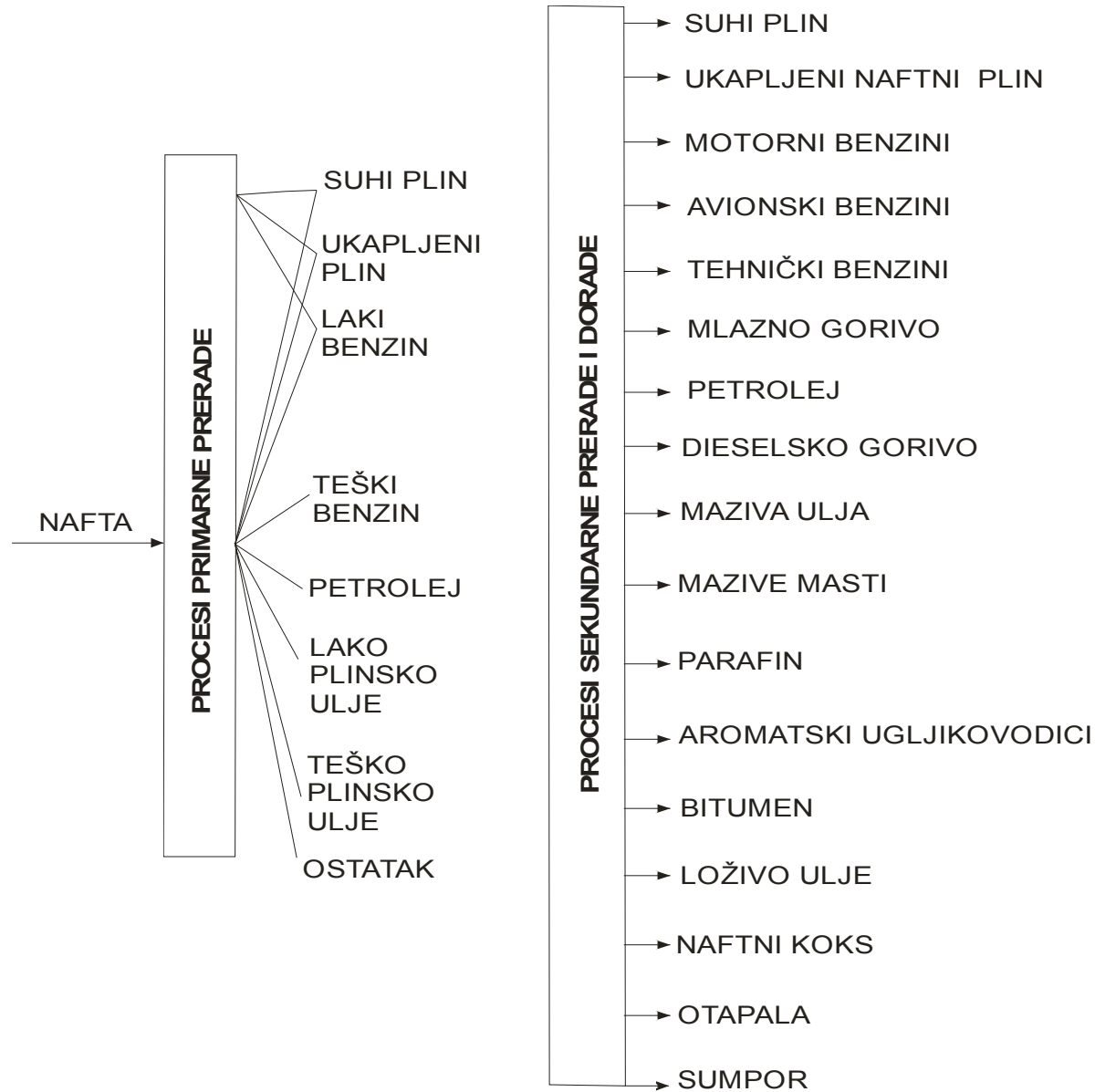
PROCESI PRERADE NAFTE

II. Sekundarni: mijenja se veličina ili tip molekule (proces konverzije)

1. Cijepanje većih molekula u manje
 - a. Toplinsko krekiranje (Koking, Visbreaking)
 - b. Katalitičko krekiranje (FCC)
 - c. Hidrokriranje
2. Pregradnja molekula
 - a. Reformiranje (Platforming)
 - b. Izomerizacija
3. Povećanje molekulske mase
 - a. Alkilacija
 - b. Oligomerizacija
4. Obrada vodikom
 - a. Hidrodesulfurizacija, Hidrodenitrifikacija
 - b. Zasićenje = veza (olefini)



PROIZVODI



PODJELA RAFINERIJA

1. Jednostavni tip

- Atmosferska destilacija + Reformiranje + Rafinacija

2. Složeni tip

- 1. + Vakuum destilacija + Katalitičko krekiranje

3. Kompleksna rafinerija

- 1. + 2. + Proizvodnja mazivih ulja

4. Petrokemijska rafinerija

- 1. + 2. + 3. + Proizvodnja aromata (BTX)

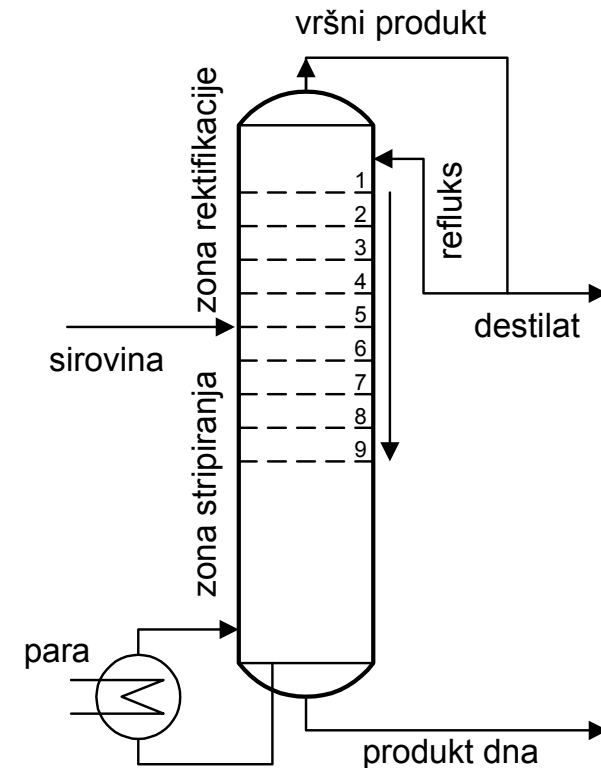
DESTILACIJA

Rektifikacija

- Pare u koloni za destilaciju dolaze u dodir s već kondenziranim parama (kondenzatom) - izmjena tvari i energije.
- Parna faza postaje bogatija lakše hlapljivim komponentama, a tekuća faza teže hlapljivim komponentama.
- Rektifikacijske kolone - protustrujne kaskade ravnotežnih stupnjeva odvajanja - na svakom stupnju (plitici) postiže se ravnoteža, a o njihovu broju i tipu ovisi djelotvornost razdvajanja.

Osnovne značajke kolone:

1. Pretok: dio višnog produkta koji se nakon kondenzacije vraća u kolonu - bolji međusobni kontakt parne i tekuće faze - veća oštrina frakcionacije
2. Broj teoretskih plitica: djelotvornost razdvajanja u procesu destilacije ovisi o broju, razmaku i tipu plitica.

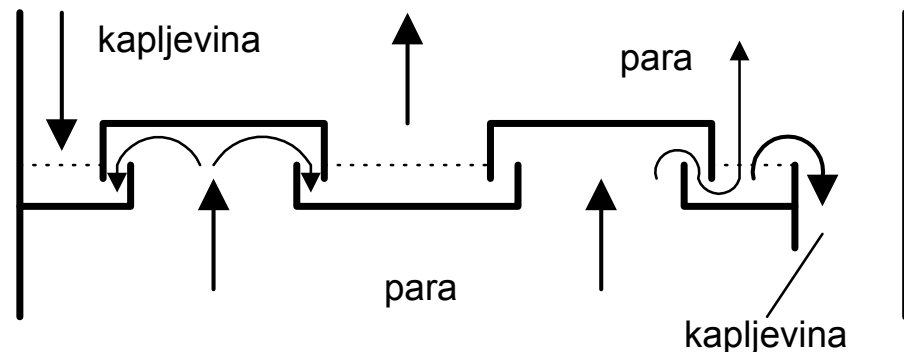


DESTILACIJA

Vrste plitica:

1. Plitice sa “zvonima”

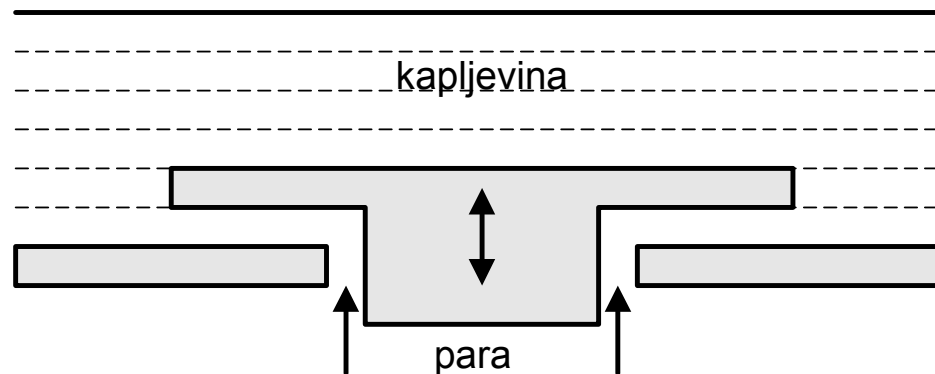
- Na svakoj plitici raspoređena zvona na kojima se ostvaruje kontakt pare i tekućine. Pare prolaze prema vrhu kolone kroz otvore, preko kojih je zvono s prorezima. Brana na kraju plitice održava razinu tekućine na plitici - samo vrh zvona viri iz tekućine. Tekućina preko prelijeva odlazi prema donjem dijelu kolone.
- Ovakav tip plitica - najčešće u starijim tipovima postrojenja.
- Prednosti - dosta visoka djelotvornost i fleksibilnost s obzirom na promjene kapaciteta kolone. Nedostatak - visoki troškovi, velika težina plitica.



DESTILACIJA

2. Plitice s ventilima

- Danas su češće u uporabi - posebno kod kolona većih kapaciteta.
- Izradba: ventili su uronjeni u sloj tekućine koja pokriva pliticu. Otvaraju se pod tlakom para koje dolaze s donjeg dijela kolone, a zatvaraju kod pada tlaka - posljedica njihove težine i tlaka kojeg stvara sloj tekućine iznad ventila.

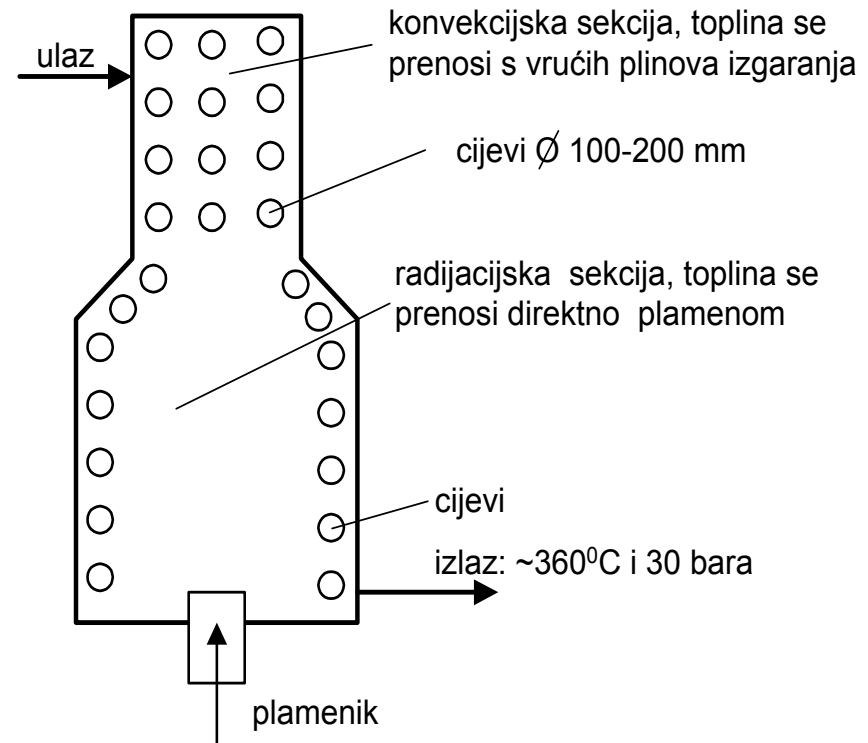


DESTILACIJA

Zagrijavanje sirovine:

- 1. Izmjenjivači topline - predgrijavanje.** Obično čelični cijevni snopovi u cilindričnom plaštu (nafta se zagrijava do $100-200^{\circ}\text{C}$)
- 2. Cijevne peći (pipe-still).**
Zone: konvekcije i radijacije

Goriva: ulje za loženje, rafinerijski plinovi, zemni plin



Osim zagrijavanja nafte prije atmosferske destilacije – cijevne peći služe i za zagrijavanje:

- ostataka atmosferske destilacije - vakuum destilacija
- međuprodukata za: termički i katalitički kreking, reforming.

ATMOSFERSKA DESTILACIJA

Rafinerijski kapaciteti u svijetu	barel/dan	t/god
Australija	927.000	47.069.959
Azija	20.902.910	1.061.379.834
Afrika	3.193.100	162.134.935
Bliski Istok	6.462.300	328.133.973
Latinska Amerika	8.227.765	417.778.379
Sjeverna Amerika	21.990.108	1.116.584.111
Europa	21.954.900	1.114.796.367
Ostali	10.000.000	507.766.543
SVIJET UKUPNO	93.658.083	4.755.644.100

1 barel = 159 l

ATMOSFERSKA DESTILACIJA

Najveće svjetske rafinerije:

		barel / dan	t / god
1	Paraguana Refining (Amuay&Cardón)	940.000	63.799.572
2	SK Corporation, South Korea	817.000	55.451.330
3	Reliance I, India	661.000	44.863.316
4	GS Caltex, South Korea	650.000	44.116.726
5	Exxon Mobil, Singapore	605.000	41.062.491
6	Reliance II, India (proposed)	580.000	39.365.694
7	Exxon Mobil, Baytown, USA	557.000	37.804.640
8	S-Oil, South Korea	520.000	35.293.380
9	Hovensa LLC, Virgin Islands	495.000	33.596.583
10	Exxon Mobil, Baton Rouge, USA	493.500	33.494.775
11	Shell Eastern, Singapore	458.000	31.085.324
12	Saudi Aramco Yanbu Refinery	400.000	27.148.754
13	Chevron Pascagoula, MS, USA	300.000	20.361.566
14	TOTAL 13 World's Largest Refineries	7.476.500	507.444.151

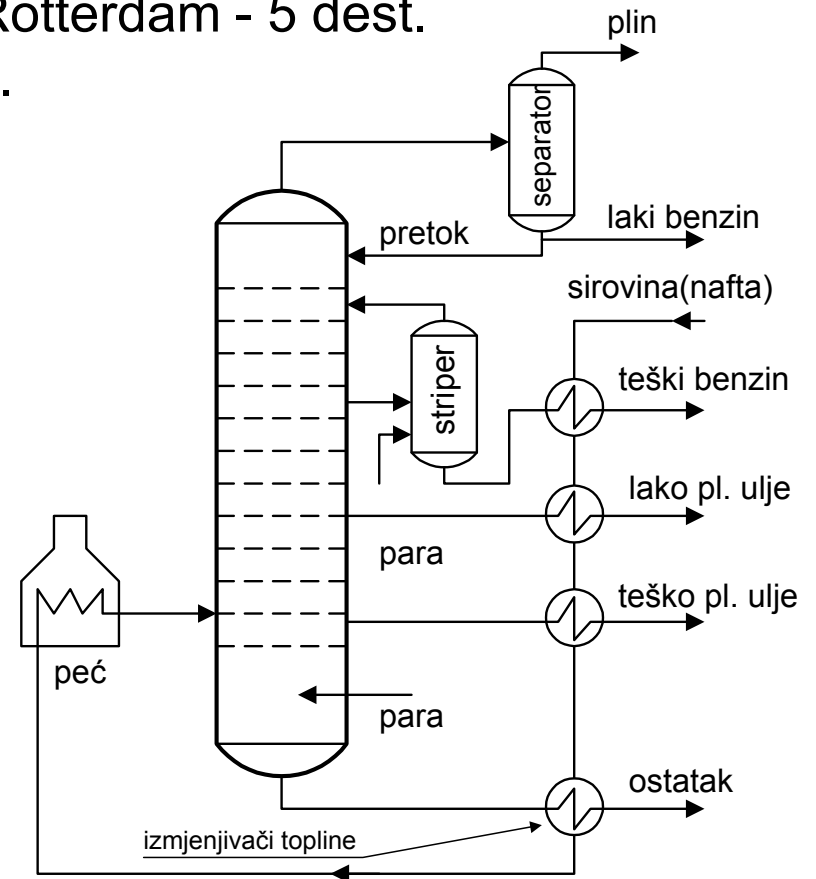
ATMOSFERSKA DESTILACIJA

Proces destilacije pod atmosferskim tlakom - određuje i ukupni kapacitet rafinerije.

Destilacijske kolone: do 40 m visine, f 1,0-6,5 m.

Prosječni kapacitet ≈ 5 Mt/god. U velikim rafinerijama dest. kolone su povezane paralelno (npr. Shell-Rotterdam - 5 dest. postrojenja ukupnog kapaciteta 25 Mt/god).

- Zagrijana nafta (oko 350°C - kod viših temperatura počinje krekiranje) dozira se na 1/3 donjeg dijela kolone uz ekspanziju (maks. 30 bara \rightarrow 1 bar) - naglo isparavanje u "flesh" zoni destilacije.
- Pare odlaze prema vrhu kolone preko plitica - na svakoj se događa djelomična kondenzacija - teže komponente odlaze prema dnu kolone - princip rektifikacije
- Striperi - male frakc. kolone - izdvajanje komponentata nižeg vrelišta u struji pregrijane vodene pare.



ATMOSFERSKA DESTILACIJA

Produkti atmosfenske destilacije:

1. frakcija vrha kolone do 150⁰C
2. teški benzin (150-180⁰C)
3. petrolej (180-220⁰C)
4. lako plinsko ulje (220-360⁰C)
5. teško plin. ulje (360-420⁰C)
6. atmosf. ostatak (> 420⁰C)

Bočne frakcije – sirovine za sekundarne procese prerade ili komponente za namješavanje gotovih proizvoda.

Atmosferski ostatak - sirovina za vakuum destilaciju

Vrh kolone - odvajanje C₁-C₂ u sustav plina za loženje

Kolona za stabilizaciju - razdvajanje frakcija ukapljenog naftnog plina (C₃ - C₄) i benzina (C₅ -150⁰C)

Kolona za depentanizaciju – razdvajanje frakcije (C₅ -150⁰C) - lagani benzin (C₅ - 80⁰C) + dio teškog benzina (80 - 150⁰C)

Frakcija laganog benzina (C₅ - 80⁰C) – sirovina za proces izomerizacije

Frakcija 80 - 150⁰C + frakcija teškog benzina do 180⁰C (bočna) - sirovina za proces katalitičkog reforminga.

VAKUUM DESTILACIJA

Dvije temeljne namjene procesa:

1. Dobivaje vakuum destilata kao **sirovine za katalitički kreking i hidrokreking**. Proizvod dna - vakuum ostatak - za dobivanje bitumena ili kao sirovina za toplinske procese prerade: koking i visbreaking.
 2. Dobivanje kvalitetnih uljnih destilata koji su osnova za **proizvodnju mazivih ulja** - bočni destilati VD2 (402-4120C) VD3 (442-5330C) – nakon dorade (postupci ekstrakcije) – bazne mineralna ulja
- Iznad 360°C - kreiranje produkta atmosferske destilacije – daljnja destilacija provodi se pri sniženom tlaku, kako bi se snizila temperatura vrelišta - vakuum destilacija.
 - Prije ulaska u vak. kolonu atm. ostatak zagrijava se na temp. 350-380°C.
 - Smjesa pare + tekućina ulazi u vakuum kolonu s pliticama (ventili i sl.) uz naglo isparavanje.
 - Tlak na vrhu kolone je ~ 4 kPa . Pri ovim uvjetima pare zauzimaju veći volumen, pa su kolone većih dimenzija, promjera do 8,5 m, a kolona ima 20 - 25 plitica.

MOTORNI BENZIN

Složena smjesa tekućih ugljikovodika i dodataka, a služi kao pogonsko gorivo za motore s unutarnjim izgaranjem u kojima se goriva smjesa inicijalno pali električnom iskrom (Otto 1878.).

Ugljikovodici: n-parafini, granati-parafini, alkilirani ciklopentani i cikloheksani, alkilbenzeni ($C_5 - C_{10}$)

Primjenska svojstva: 1) Oktanski broj
2) Hlapljivost (Isparljivost)

MOTORNI BENZIN

1) OKTANSKI BROJ

Određuje kakvoću benzina s obzirom na izgaranje. Izgaranje nejednolikom brzinom, ranijim paljenjem komponenata izaziva lupanje, "udar" na blok motora.

Granati ugljikovodici - ravnomjerno izgaranje, ravnolančani - lupajuće izgaranje. 1927.g. E.D.Graham predložio referentna goriva i "oktanski broj" (OB).

n-heptan: OB = 0

2,2,4-trimetilpentan (i-oktan); OB = 100

OB čistih ugljikovodika

n-pentan	61	2-metil pentan	75
n-heksan	25	2,2-dimetil butan	96
n-heptan	0	2,3,3-trimetil butan	101
n-oktan	-17	1,2,3-trimetil benze	118
cikloheksan	77	1,3,5-trimetil benzen	170
benzen	108	toluen	104

MOTORNI BENZIN

- **Istraživačka metoda (IOB)** - Research Method (RON)

- **Motorna metoda (MOB)** - Motor Method (MON)

Vrijednosti OB dobivaju se u standardiziranim jednocilindričnim motorima s promjenljivim omjerom kompresije.

Za IOB - manji (600 o/min) a MOB - veći broj okretaja (900 o/min) i viša usisna temperatura smjese (150°C).

IOB - bolji pokazatelj izgaranja goriva u blažim uvjetima vožnje.

MOB - duge, forsirane vožnje

Uobičajeno IOB > MOB.

Osjetljivost goriva = IOB - MOB

Za motorne benzine OB > 62 može se OB izračunati prema:

$$\text{OB} = 1020.7 - 64.86 [4 \log (141.5/d_{15} - 131.5) + 2 \log [0.56 (T_{10} - 32)] + 1.3 \log [0.56 (T_{90} - 32)]]$$

- T_{10} i T_{90} su T.v. za 10 i 90 % volumena destilata goriva

MOTORNI BENZIN

Povećanje OB

- postiže se najbolje inhibicijom eksplozivnog izgaranje dodatkom Pb-spojeva: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (TEO) i $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ (TMO) te njihovih smjesa.

1921.g. Midgley i Boyd u tipičnom benzinu 0.8 g Pb/L >IOB za 7-10 jed.- za niže poč. vrijednosti, veće povećanje

Ekološki štetni i katalitički otrovi pa je maksimalna količina zadana standardima

Dodatci za bezolovne benzine: metil-terc-butil eter (MTBE), etil-terc-butil eter (ETBE), metanol, etanol

Povećavaju OB i smanjuju sadržaj CO_2 i NO_x u ispušnim plinovima.

MOTORNI BENZIN

2) HLAPLJIVOST (ISPALJIVOST) BENZINA

Određena je: a) standardnom destilacijom
b) tlakom para po Reidu

a) Standardna destilacija

Krivulja destilacije benzina ima "s" oblik s karakterističnim točkama:

- | | |
|-------------------------------|-----------------------------|
| 1. Temp. početka destilacije | T _{poč.} (~ 40°C) |
| 2. Temp. 10 % predestiliranog | T ₁₀ |
| 3. Temp. 50 % predistiliranog | T ₅₀ |
| 4. Temp. 90 % predestiliranog | T ₉₀ |
| 5. Temp. kraja destilacije | T _{kraj} (~ 200°C) |

b). Tlak para po Reid-u (R_{np})

Određuje se standardiziranom metodom pri temperaturi od 38°C,
Može se izračunati iz destilacijskih podataka empirijskim formulama, kao
i nomogramima.

DIZELSKO GORIVO

Pogonsko gorivo za motore u kojima se goriva smjesa samostalno pali u atmosferi vrućeg stlačenog zraka. (R.Diesel 1897). Frakcija destilacije nafte područja vrelišta 160 - 360°C.

Temeljno svojstvo: 1. **CETANSKI BROJ (CB)** - sklonost samozapaljenju.

Standardi za CB: n-heksadekan (cetan), $C_{16}H_{34}$. CB = 100
 α - metil naftalen CB = 0

parafini: veća granatost, niži CB: 3-etildekan (53), 4,5-dietil oktan (26)

Nafteni i aromati: dulji pokrajnji lanci > CB

aromat:	benzen	toluen	n-heksilbenzen	n-nonilbenzen
CB:	-18	5	26	50

DIZELSKO GORIVO

2. CETANSKI INDEKS

Određuje se prema standardu (Metoda izrač. jednadžbom s četiri nepoznanice)

$$CI = 45.2 + 0.0892 T_{10N} + (0.131 + 0.901 B)T_{50N} + (0.0523 - 0.42 B)T_{90N} + 0.00049 (T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + 107 B + 60 B^2$$

gdje je:

$$T_{10N} = T_{10} - 215$$

$$T_{50N} = T_{50} - 260$$

$$T_{90N} = T_{90} - 310$$

T_{10} temperatura za 10 % predestiliranog, °C

T_{50} temperatura za 50 % predestiliranog, °C

T_{90} temperatura za 90 % predestiliranog, °C

$$B = \exp (-0.0035 DN) - 1$$

$$D_N = D - 850$$

D = gustoća kod 15°C, kgm⁻³

DIZELSKO GORIVO

Dodatci za povećanje CB: izopropil-nitrat, butil-nitrat, amil-nitrat, heksil-nitrat, cikloheksil-nitrat, oktil-nitrat,

Filtrabilnost

Filtrabilnost goriva određuje mogućnost njegove primjene pri niskim temperaturama.

Utvrđuje se u posebnom uređaju po metodi CRA (prema autorima) ili CFPP (*Cold Filter Plugging Point*). Definira se kao temperatura kod koje pri standardiziranim uvjetima dolazi do zaustavljanja dotoka goriva uslijed začepjenja filtera u motoru talogom kristaliziranih parafina.

TOPLINSKO KREKIRANJE

Toplinsko krekiranje - proces pretvorbe ugljikovodika uz smanjenje molekulske mase (utjecajem topline kod povišene temperature).

- Sastoji se u termičkom cijepanju ugljikovodika, nastajanju slobodnih radikala i njihovoj lančanoj reakciji.

Mehanizam:

- 1934.g. - F.O.Rice: *Mehanizam slobodnim radikalima*
Homolitskim cijepanjem ugljikovodika pri povišenim T nastaju slobodni radikali - čestice s nesparenim elektronom – stupaju u lančane reakcije.
- 1912. g. → prvo industrijsko postrojenje termičkog krekiranja
- 1930.g. → katalitičko krekiranje

TOPLINSKO KREKIRANJE

Toplinska stabilnost u velikoj mjeri ovisi o energiji veze između atoma u molekulama.

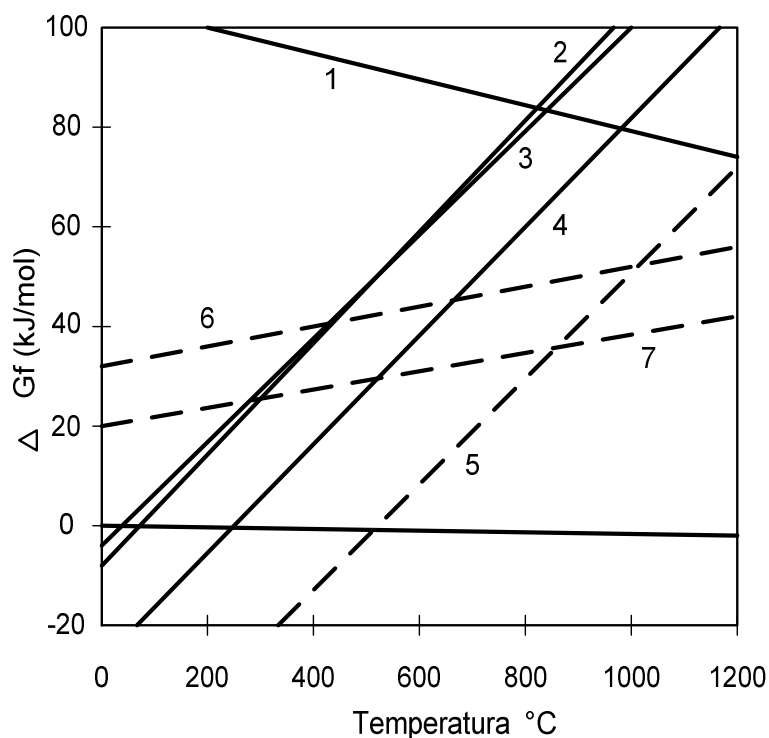
Energija veze (kJ/mol) za pojedine tipove ugljikovodika:

C–C	alifatska	297 kJ/mol
C–C	alifatski lanac na	
	aromatskom prstenu	335
C–H	alifatska	387
C–C	aromatska	402
C–H	aromatska	427
C=C	olefinska	523
C≡C		691

TOPLINSKO KREKIRANJE

Termodinamika:

- Većina CH su iznad 100⁰C termodinamički nestabilni - pozitivna ΔG_f (ΔG_f – promjena Gibbs-ove energije nastajanja CH iz elementarnih tvari) = kJ/mol



- samo *acetilen* ima “-“ nagib, stabilnost raste s T

- *etan* – nestabilan T > 200⁰C, *metan* T > 500⁰C, *n-oktan* T > 100⁰C - (ΔG_f pozitivna)

- stabilnost *n-alkana* manja s porastom broja C-atoma

- *alkeni (etilen) i aromati (benzen)* - manja ovisnost o T. Kod viših T su stabilniji od alkana, dok su kod nižih T manje stabilni od njih.

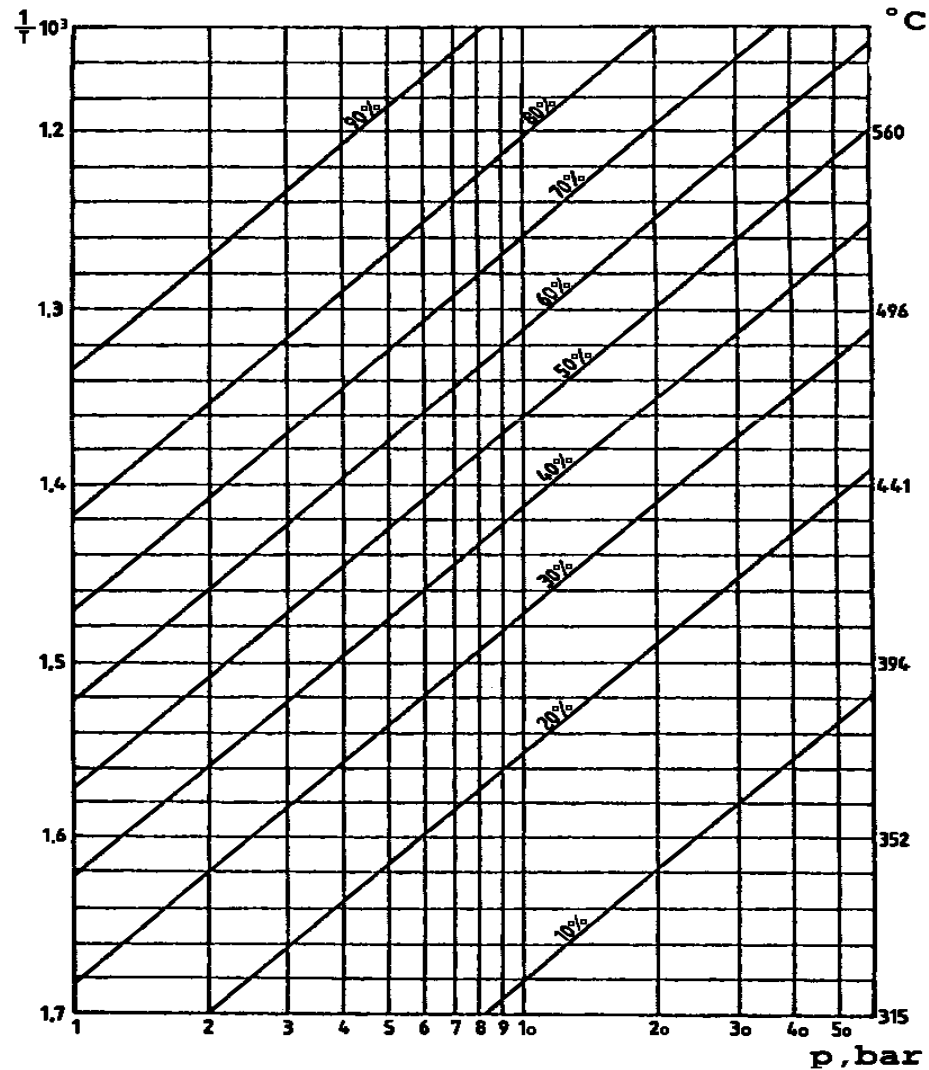
- Brzina krekiranja povoljna za T > 400⁰C - većina procesa u području 450-650⁰C

TOPLINSKO KREKIRANJE

- Reakcije krekiranja alkana više molekulske mase zbivaju se do visokih konverzija i pri relativno niskim temperaturama. Raspodjela produkata praktično je kontrolirana brzinama reakcija.
- Alkani manje molekulske mase, npr. 90%-tna konverzija butana u etan i etilen zbiva se pri tlaku od 2 bara i temperaturi od oko 500°C. Pri tim uvjetima za reakciju dehidrogenacije ravnotežna konverzija je oko 15%.

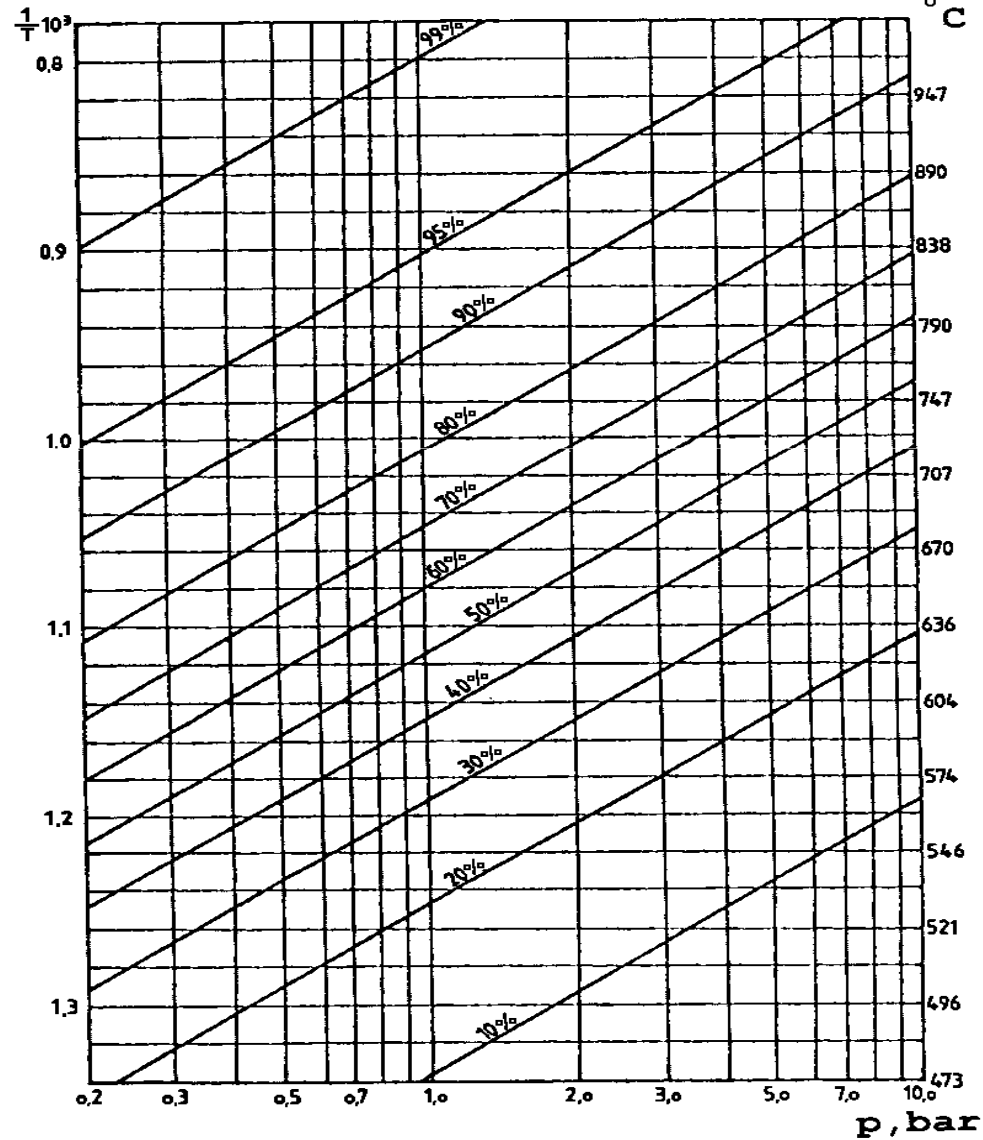
TOPLINSKO KREKIRANJE

Termodinamička ravnoteža za reakciju: $C_4H_{10} \leftrightarrow C_2H_6 + C_2H_4$



TOPLINSKO KREKIRANJE

Termodinamička ravnoteža za reakciju: $C_4H_{10} \leftrightarrow C_4H_8 + H_2$



TOPLINSKO KREKIRANJE

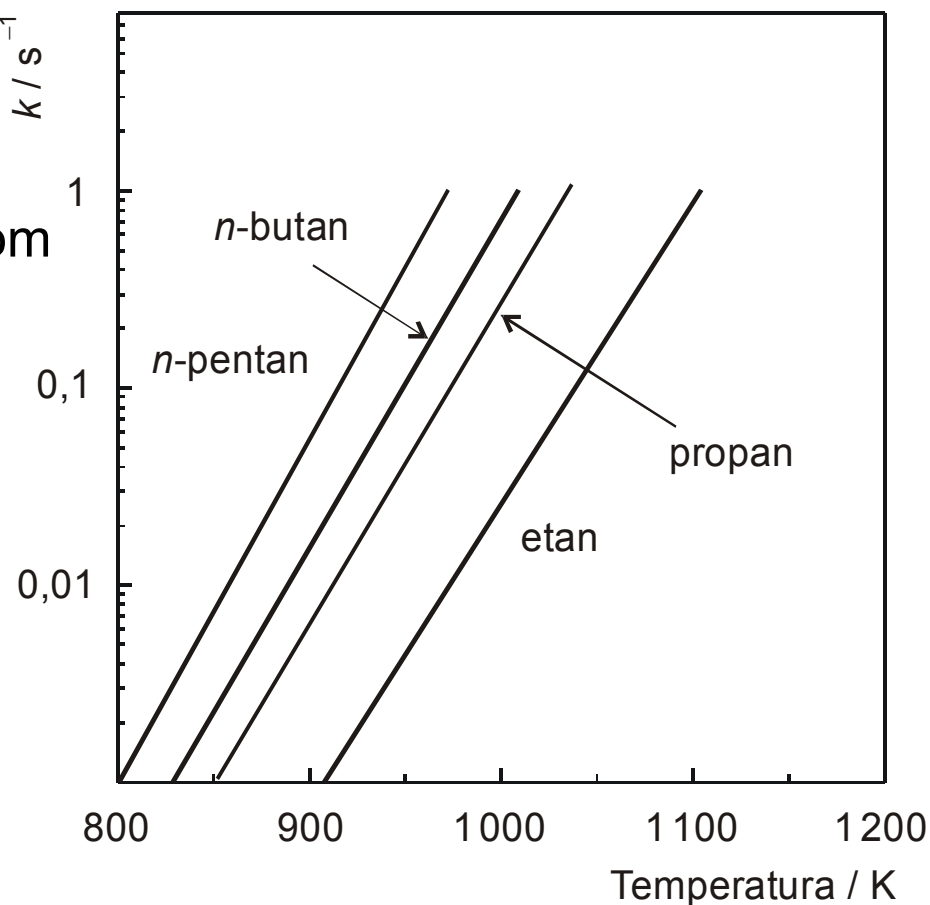
Kinetika:

- Konstante brzine reakcije, te vrijednosti energije aktivacije (E_a) i predeksponencijalnog koeficijenta (A), Arrheniusove jednadžbe: $k = A \exp(-E_a / RT)$ značajno ovise o vrsti reakcije.

E_a – najveća za reakcije inicijacije k/s
(određuje brzinu ukupne reakcije)
 $E_a = 0$ za reakcije terminacije

- Utvrđeno je da se u homolognom nizu nižih alkana brzina reakcije u ovisnosti o temperaturi znatno mijenja, i izravno je razmjerna njihovoj molekularnoj masi.
- Reakcija razgradnje je pretežito reakcija prvoga reda:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C} \rightarrow t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{1}{(1-c)}$$



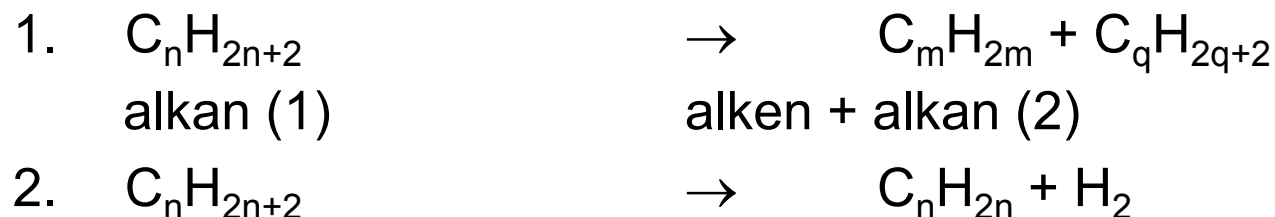
TOPLINSKO KREKIRANJE

Reakcije:

Alkani - cijepanje C-C veze lakše je s porastom veličine molekule:



A.

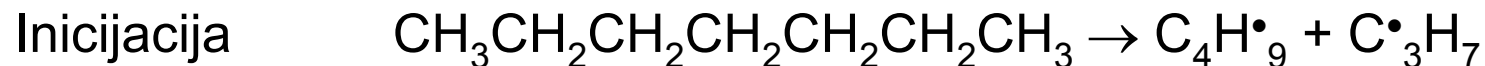


Viša temperatura, niži tlak - pucanje na kraju lanca

- nastaje više laganih produkata.

B.

Lančana reakcija:

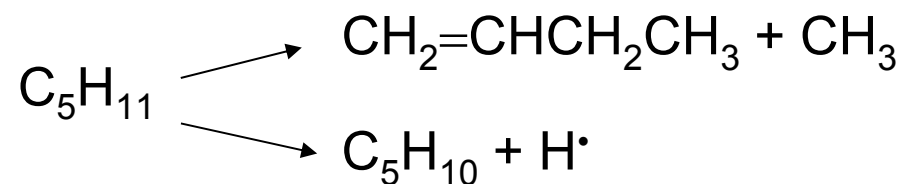


Pri 600°C i CH_3^\bullet i $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ su stabilni (kratko vrijeme)

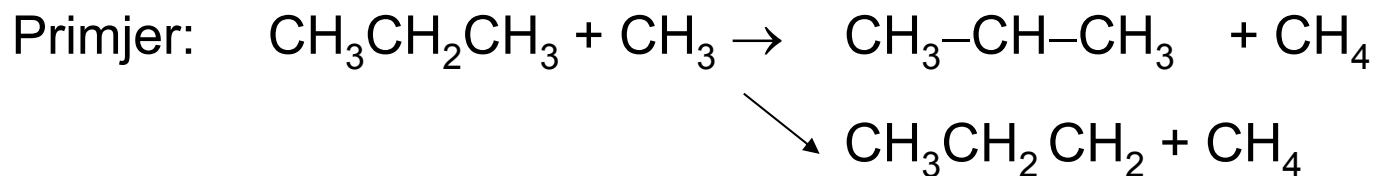
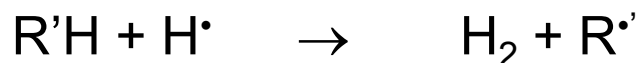
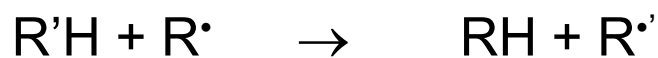
TOPLINSKO KREKIRANJE

Veći radikali - reakcije širenja lanca (propagacija):

1. Razgradnja (β -cijepanje) - alken i novi radikal:



2. Reakcije s molekulama CH (H - prijelaz):



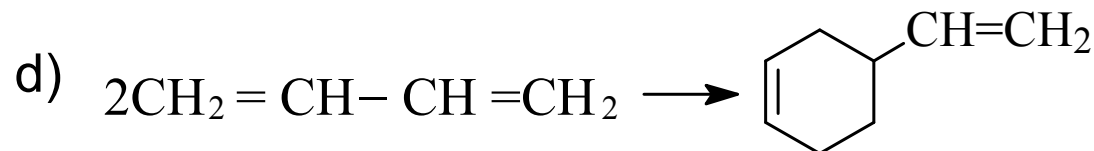
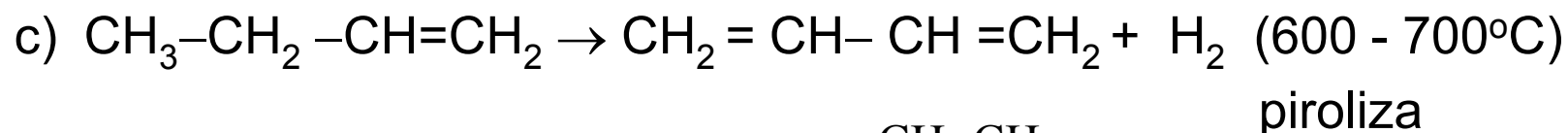
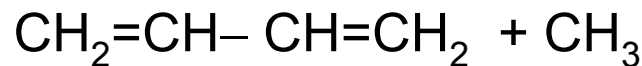
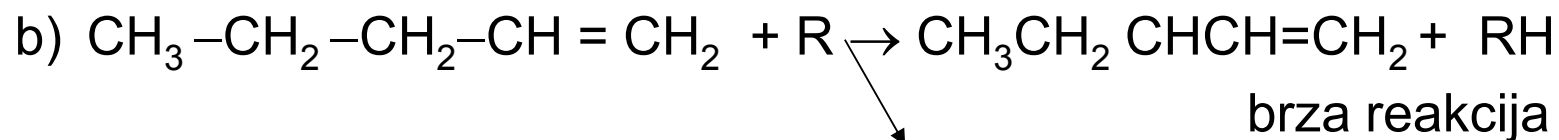
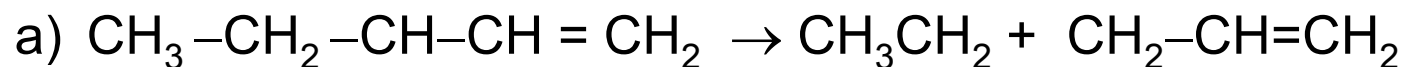
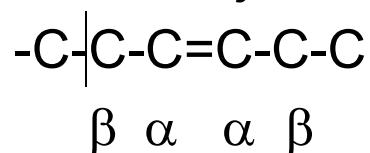
3. Terminacija:
 $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$
 $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2=\text{CH}_3$

TOPLINSKO KREKIRANJE

Alkeni - nisu prisutni u početnoj sirovini već kao produkti u toku razgradnje. Pri nižim temperaturama i visokom tlaku → polimerizacija:



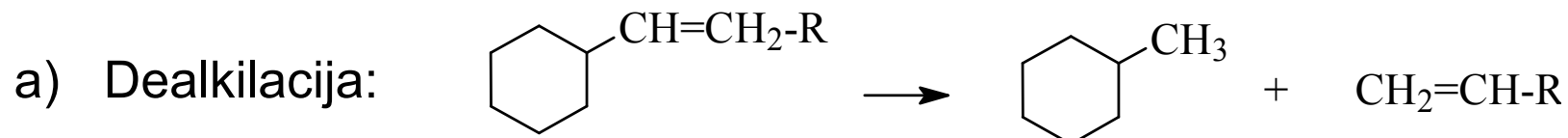
Najslabija veza u molekuli alkena je C-C veza u β položaju prema =



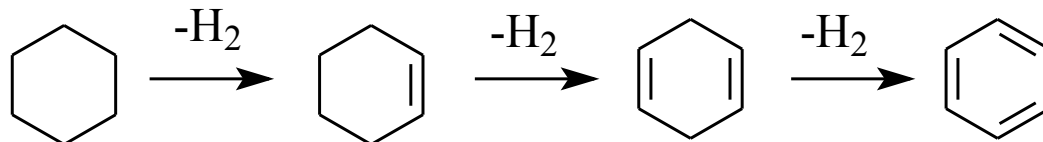
vinilcikloheksen

TOPLINSKO KREKIRANJE

Cikloalkani



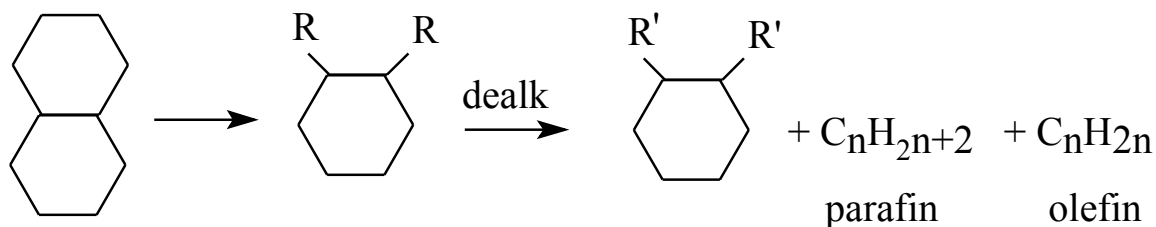
b) Dehidrogenacija:



Nastaju cikloalkeni
i aromati

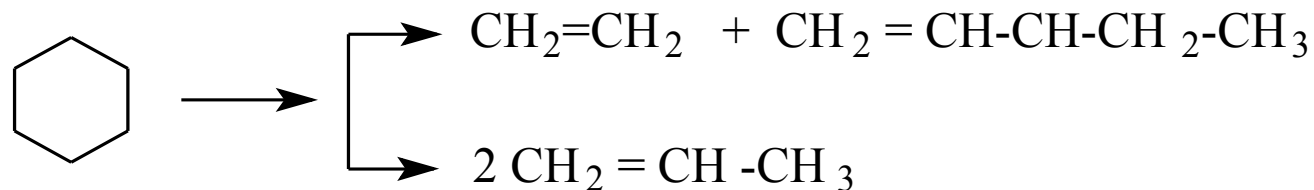
c) Deciklizacija:

1. Policiklički:



2. Monociklički

a) pri 550-600°C stvaraju 2 alkena:



b) pri 700-800°C → alkan + dien:

