



Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu

Diplomski studij **K E M I J A I INŽENJERSTVO MATERIJALA**
Kolegij: **Naftno-petrokemijski proizvodi**



Najvažniji rafinerijski procesi

Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju / Savska cesta 16 / tel. 01-4597-128 / evidov@fkit.hr



PROCESI PRERADE NAFTE

Naftni proizvodi se dobivaju njezinom preradom, izdvajanjem pojedinih skupina sastavnica, prije svega destilacijskih frakcija s vrelištem u užem temperaturnom području, tzv. *destilati* ili *rafinati*, koji se izravno mogu upotrebljavati, ili su sirovine za niz drugih proizvoda, u tzv. sekundarnim procesima.

Preradba nafte obavlja se u složenim tehnolojskim cjelinama, *rafinerijama*, koje se sastoje od većeg broja procesnih jedinica.

Procesi prerade nafte mogu se razvrstati u sljedeće skupine:

- a) procesi odvajanja (separacijski procesi),
- b) procesi pretvorbe (konverzijski procesi),
- c) procesi obradbe (procesni čišćenja).



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
- II. Sekundarni:** mijenja se veličina ili tip molekule (proces konverzije)
1. Cijepanje većih molekula u manje
 - a. Toplinsko kreiranje (Koking, Visbreaking)
 - b. Katalitičko kreiranje (FCC)
 - c. Hidrokreiranje
 2. Pregradnja molekula
 - a. Reformiranje (Platforming)
 - b. Izomerizacija
 3. Povećanje molekulske mase
 - a. Alkilacija
 - b. Oligomerizacija

PROCESI PRERADE NAFTE

III. Proces obrade

1. Obrada vodikom
(*engl. hydrotreating*)
 - Hidrodesulfurizacija
(*engl. hydrodesuphurization*)
 - Hidrogenacija
(*engl. hydrogenation*)
2. Oksidacija destilacijskih ostataka
 - Pretvorba sumporovodika (Clausov proces)
 - Oksidacija tiola
 - Proizvodnja bitumena
3. Proces pri dobivanju mineralnih baznih ulja
 - dearomatizacija
 - deparafinacija
 - deasfaltizacija
4. Kemijske metode

PROCESI PRERADE NAFTE

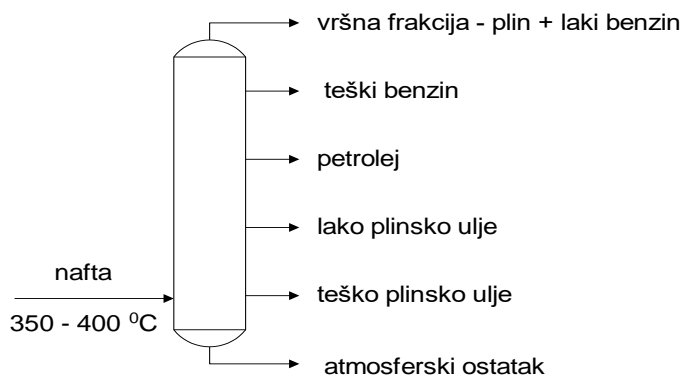
I. **Primarni:** ne mijenja se ni veličina ni struktura molekula ugljikovodika

To su procesi kojima se naftne sastavnice odvajaju prema fizikalnim svojstvima, bez strukturnih promjena molekula nazočnih ugljikovodika.

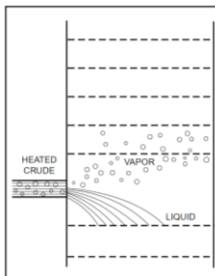
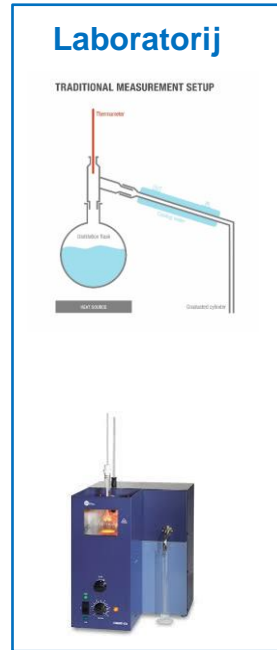
1. **Destilacija**
 - a. Atmosferska
 - b. Vakuum

DESTILACIJA

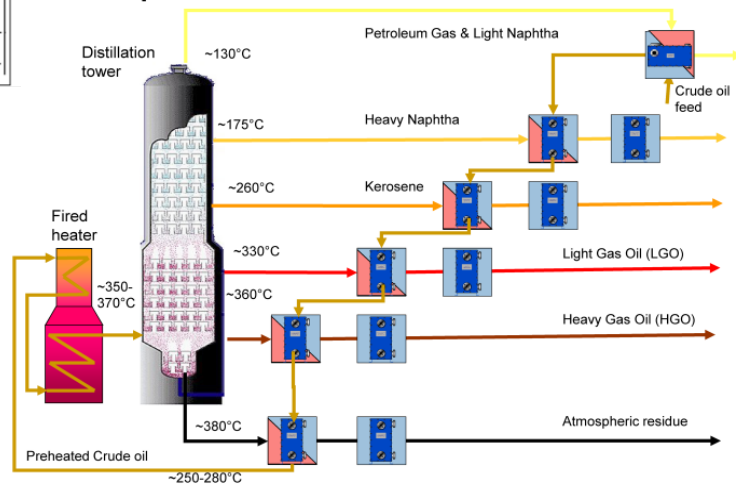
1. Primarna = atmosferska = topping



Atmosferska destilacija



Atmospheric distillation



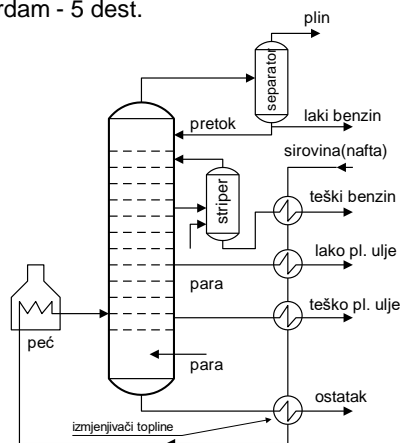
ATMOSFERSKA DESTILACIJA

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

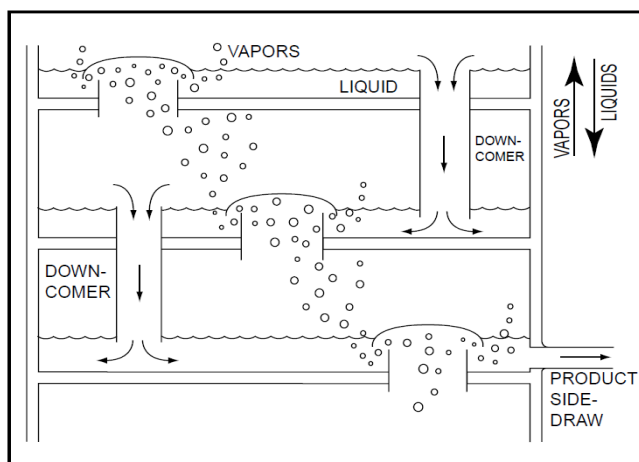
Destilacijske kolone: do 40 m visine, Φ : 4 - 6 m.

Prosječni kapacitet \approx 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 "flash" 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 komponenata nižeg vrelišta u struji pregrijane vodene pare.



Downcomers and sidedraws



ATMOSFERSKA DESTILACIJA

Produkti atmosferske destilacije:

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. frakcija vrha kolone do 150 °C | 4. lako plinsko ulje (220-360 °C) |
| 2. teški benzin (150-180 °C) | 5. teško plin. ulje (360-420 °C) |
| 3. petrolej (180-220 °C) | 6. atmosf. ostatak (> 420 °C) |

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

Atmosferski ostatak - sirovina za vakuum destilaciju.

Vrh kolone - odvajanje C_1 - C_2 u sustav plina za loženje.

Kolona za stabilizaciju - razdvajanje frakcija ukapljenog naftnog plina (C_3 - C_4) i benzina (C_5 -150 °C).

Kolona za depentanizaciju – razdvajanje frakcije (C_5 -150 °C) - lagani benzin (C_5 – 80 °C) + dio teškog benzina (80 - 150 °C).

Frakcija laganog benzina (C_5 - 80 °C) – sirovina za proces izomerizacije.

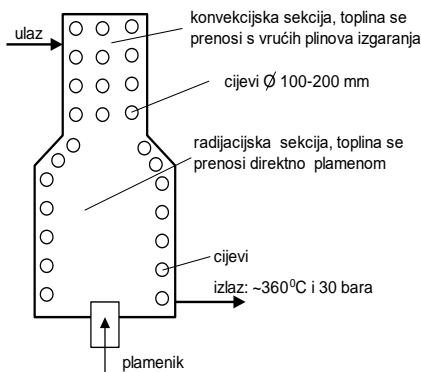
Frakcija 80 - 150 °C + frakcija teškog benzina do 180 °C (bočna) – sirovina za proces katalitičkog reforminga.

DESTILACIJA

Zagrijavanje sirovine:

- Izmjenjivači topline** - predgrijavanje. Obično čelični cijevni snopovi u cilindričnom plaštu (nafta se zagrijava do 100 - 200 °C)
- Cijevne peći** (*pipe-still*).
Zone: konvekcije i radijacije

Goriva: ulje za loženje, rafinerijski plinovi, zemni plin



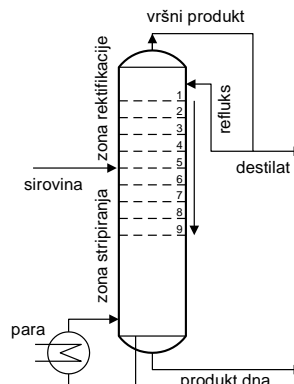
Osim zagrijavanja nafte prije atmosferske destilacije – cijevne peći služe i za zagrijavanje:

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

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:

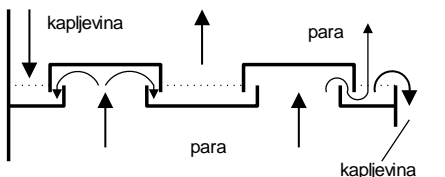
1. Pretok: dio vršnog produkta koji se nakon kondenzacije vraća u kolonu - bolji međusobni kontakt parne i tekuće faze - veća oštrina frakcionacije
2. Broj teoretskih plitica: djelotvornost razdvajanja u procesu destilacije ovisi o broju, razmaku i tipu plitica.

DESTILACIJA

Vrste plitica:

1. Plitice sa "zvonima"

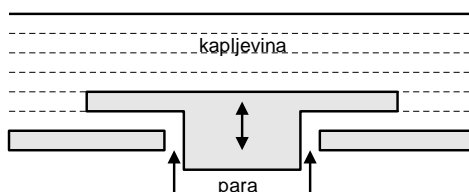
- Na svakoj plitici raspoređena zvana na kojima se ostvaruje kontakt pare i tekućine. Pare prolaze prema vrhu kolone kroz otvore, preko kojih je zvono s prorezima. Brana na kraju plitice održava razinu tekućine na plitici - samo vrh zvona viri iz tekućine. Tekućina preko prelijeva odlazi prema donjem 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.
- Izvedba: 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

2. Vakuum destilacija (4 – 11 kPa)



Vakuum destilacija



VAKUUM DESTILACIJA

Dvije temeljne namjene procesa:

1. Dobivaje vakuum destilata kao **sirovine za katalitički krekning** i hidrokrekning. 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 (402-412 °C) VD3 (442-533 °C) – nakon dorade (postupci ekstrakcije) – **bazne mineralna ulja**.
 - Iznad 360 °C - krekiranje produkta atmosferske destilacije – daljnja destilacija provodi se pri sniženom tlaku, kako bi se snizila temperatura vrelišta - vakuum destilacija.
 - Prije ulaska u vakumsku 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.

Video

Rafinerija:

<https://www.youtube.com/watch?v=MdLVzXf7v5E> (3' 20")

Destilacija:

<https://www.youtube.com/watch?v=RWj4JdYPSUU> (2' 17")

KONVERZIJSKI PROCESI

- su kemijski procesi pretvorbe u kojima se prilikom prerade nafte u naftnim rafinerijama povećava udjel pojedinih ekonomičnijih proizvoda ili se poboljšava njihova kvaliteta, najčešće promjenom kemijskog sastava.

Cilj:

- pretvorba ugljikovodika iz područja višeg vrelišta u ugljikovodike nižeg vrelišta utjecajem topline pri povišenoj temperaturi (temeljni parametar procesa).
- pretvorbe ugljikovodika niže molekulne mase, posebice plinovitih $C_3 \cdots C_4$ u više, kapljevite ugljikovodike, dobivaju se sastavnice motornih benzina.

PROCESI KREKIRANJA

1. Toplinsko (termičko) krekiranje

Krekiranje (engl. *cracking*) razumijeva niz postupaka u preradi nafte i petrokemijskoj proizvodnji, pretvorbe određenih proizvoda, **toplinskom obradom pri povišenim temperaturama**, endoternim reakcijama razgradnje pripadajućih viših u niže ugljikovodike.

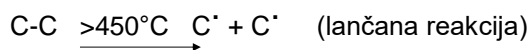
Izravno **toplinsko krekiranje** (engl. *thermal cracking*), nekad najvažniji postupak, danas se upotrebljava za pretvorbu manje vrijednih naftnih destilacijskih ostataka, zagrijavanjem kroz dulje vrijeme pri oko 500 °C i tlaku do 25 bara, u vrijednije proizvode, posebice **benzin**, **dieselsko gorivo** i **petrolejski koks** (proces koksiranja).

Sličnim se postupkom poboljšavaju svojstva loživih ulja, a posebice se smanjuju viskoznost i stinište (procesom nazvanim "lom viskoznosti" prema engl. *visbreaking*).

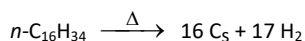
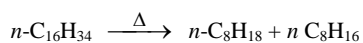
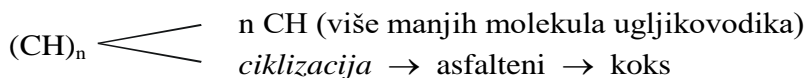
PROCESI KREKIRANJA

1. Toplinsko (termičko) krekiranje

- Krekiranje (cijepanje) ugljikovodika (CH) višeg vrelišta u CH nižeg vrelišta pri povišenim temperaturama.
- Najslabija veza je parafinska C-C veza (298 KJ/mol)



- razgradnje mehanizmom slobodnih radikala



PROCESI KREKIRANJA

1. Toplinsko (termičko) krekiranje

Komercijalni procesi:

- a) **Koksiranje:** proizvodnja koksa, uz dobivanje manjih prinosa lakših frakcija
- b) **Lom viskoznosti (visbreaking):** blaži oblik toplinskog krekiranja

TOPLINSKO KREKIRANJE

Procesi krekiranja najstariji su procesi kemijske pretvorbe nafte (prvi izveden 1869.)

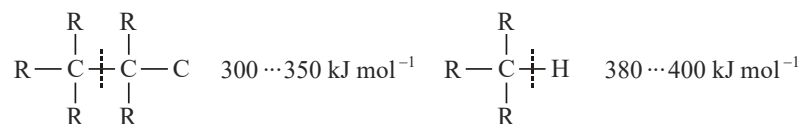
1937. g. → katalitičko krekiranje

Reakcijski mehanizam

- toplinskog krekiranja temelje se na toplinskoj nestabilnosti većine ugljikovodika pri temperaturama višim od 100 °C; brza razgradnja – više temperature (450 – 650 °C)

Mehanizam slobodnih radikala

Primjer: alifatksi CH



TOPLINSKO KREKIRANJE

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

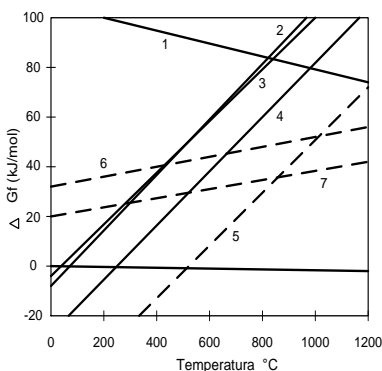
Energija veze (kJ/mol) za pojedine tipove ugljikovodika:

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 termodinamički nestabilni iznad 100 °C - pozitivna ΔG_f



- Samo *acetilen* ima “–“ nagib, stabilnost raste s T
- *etan* – nestabilan $T > 200$ °C, *metan* $T > 500$ °C, *n-oktan* $T > 100$ °C - (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 $T > 400$ °C - većina procesa u području 450-650 °C

PROCESI KREKIRANJA

TOPLINSKO KREKIRANJE

1. A) PROCES KOKSIRANJA (Koking)

Cilj: Konverzija teških sirovina (ostataka) u lakše produkte + dobivanje koks (polikondenzirani aromatski CH s malim udjelom vodika).

Sirovina: atmosferski, vakuum ostatak, ostatak visbreakinga, teško plinsko (ciklično) ulje od FCC procesa

Produkti:

- plin (10%),
- benzin (10-20%)
- plinsko ulje (50-60%)
- koks (20-30%)

TOPLINSKO KREKIRANJE

1. A) Koksiranje: proizvodnja koks, uz dobivanje manjih prinosa lakših frakcija

Sirovina: atmosferski i vakuum ostatak + ostatak visbreakinga

Proizvodi: plin, benzin, plinsko ulje, koks (20-30 %).

Proces:

- | | | |
|---|---|---------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> • Komorno, produženo koksiranje • Koksiranje u fluidiziranom sloju | } | frakcioniranje +
kalcinacija |
|---|---|---------------------------------|

TOPLINSKO KREKIRANJE

1. A) PROCES KOKSIRANJA (Koking)

1. Komorno (produženo) koksiranje (engl. *Delay coking*)
2. Koksiranje u fluidiziranom sloju (engl. *Fluid coking*)

U oba procesa prvo nastaje tzv. "zeleni" koks, proizvod s oko 10 % hlapljivih sastojaka, koji se podvrgava dodatnoj obradbi procesom *kalciniranja*, zagrijavanjem u rotirajućim pećima pri temperaturi oko 1200 -1500 °C, kada se udjel hlapljivog smanji na oko 0,3 %.

TOPLINSKO KREKIRANJE

Koksiranje - procesne varijable

Temperatura:

- utječe na prinos i kvalitetu koksa – održava se unutar uskih granica (5-10 °C).

Previsoke T - smanjuju prinos uz povećanje tvrdoće koksa.

Također se povećava stvaranje koksa u cijevima peći.

Preniske T - povećavaju prinos i smanjuju tvrdoću koksa.

Tlak:

- niži tlak utječe na povećanje iscrpka benzina i plinskog ulja, a viši tlak povećava iscrpak koksa.

Omjer recirkulacije (vol. rec. teškog plinskog ulja / vol. sirovine)

– isti učinak kao tlak.

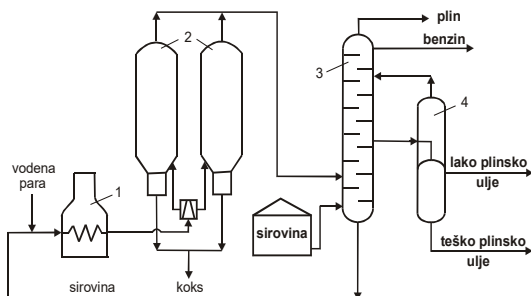
Porastom omjera povećava se iscrpak koksa, a smanjuje benzina i plinskih ulja.

Proces se vodi uobičajeno pri niskim omjerima (do 1,5) radi povećanja iscrpka destilata – plinska ulja su sirovine za hidrokreking ili FCC.

TOPLINSKO KREKIRANJE

1. A-1) Komorno, produženo (delayed) koksiranje – opis procesa

Sirovina - peć (~520 °C) - koksne komore - frakcionator (plin, benzin, pl. ulje)



1 – peć, 2 – koksne komore, 3 – frakcionator, 4 – striper (odvajач)

- Dodatak vodene pare u peći!
- Koksna komora: temp. 450 °C, dugo vrijeme zadržavanja - sekundarne reakcije krekiranja i kondenzacije - koks + ugljikovodične pare.
- Potrebne su najmanje dvije komorne peći

U vremenu od 24 sata komora ispunjena spužvastim koksom - stripiranje vodenom parom - postupak vađenja koksa - kalciniranje radi smanjenja udjela hlapivih komp. (zeleni koks ~ 10%, a kalcinirani < 0,3% hlapivih spojeva)

TOPLINSKO KREKIRANJE

1. A-1) Komorno koksiranje – proizvodi

plin (10%), benzin (10-20%), plinsko ulje (50-60%), koks (20-30%).

Koks:

- “regular” ili “spužvasti”- primjenjuje se kao gorivo, a tipična sirovina je vakuum ostatak.
- “premium” ili “igličasti”- za proizvodnju grafitnih elektroda

Zahtjevi: dobra električna vodljivost i mehanička tvrdoća pri visokim T , niski koeficijent termičkog rastezanja, niski sadržaj **S** i **metala**. Uobičajene sirovine su visbreaking ostatak (VBO) i teško cikličko ulje (TCU), a moraju imati zadovoljavajuća svojstva, npr.:

Svojstva:	TCU	VBO
Aromati, vol.%	61,70	66,10
Sumpor, mas.%	0,48	0,56
Conradson C, mas.%	5,70	8,70

TOPLINSKO KREKIRANJE

Komorno koksiranje –
Iskorištenja i svojstva proizvoda za različite sirovine (vakuum ostaci)

Sirovina	I	II
Kraj destilacija °C	485	540
Specifična gustoća, d_4^{20} , g cm ⁻³	0,980	1,012
Conradson ugljik, mas. %	5,2	15,6
Sumpor, mas. %	0,6	3,4
Metali (Ni+V), mg/kg	50	90
Iskorištenja		
C ⁴ , mas%	6,2	9,2
Benzin C ₅ -195 °C, mas. %	18,5	17,4
Specifična gustoća, d_4^{20} , g cm ⁻³	0,74	0,745
Sumpor, mas. %	0,1	0,5
Plinsko ulje 195 °C+, mas.%	65,3	48,5
Specifična gustoća, d_4^{20} , g cm ⁻³	0,919	0,902
Koks, mas.%	10,0	24,9
Sumpor, mas.%	1,1	5,1

TOPLINSKO KREKIRANJE

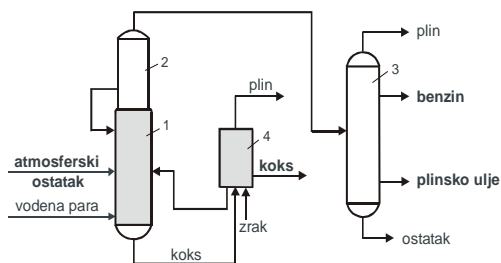
1. A-2) Proces koksiranja u fluidiziranom sloju (fluid koking)

- Sirovine: destilacijski ostaci (s visokim sadržajem sumpora).
- Uređaj se sastoji od peći, reaktora + mala destilacijska kolona i frakcionacijska kolona.
- Reaktor i peć povezane su cijevima "U" oblika - kroz njih kontinuirano cirkuliraju čestice koksa između reaktora i peći.

TOPLINSKO KREKIRANJE

1. A-2) Koksiranje u fluidiziranom sloju

Reakcija koksiranja zbiva se na površini prethodno nastalih manjih fluidiziranih koksni čestica, promjera oko 0,2 mm, zagrijanih pri temperaturi 500...550 °C, povećavajući značajno njihovu veličinu.



1 – reaktor, 2 – kolona, 3 – destilacijska kolona, 4 – koksna peč

Predgrijana sirovina raspršuje se u reaktoru na fluidiziranim česticama uz istodobno dodavanje stripirajuće vodene pare.

TOPLINSKO KREKIRANJE

Koksiranja u fluidiziranom sloju - viša temp. (~ 550 °C) i kraće vrijeme zadržavanja u odnosu na komorno koksiranje - niži prinosi koksa, uz više tekućih produkata. Koks se taloži na dnu reaktora i vraća u peč.

- Hlapljivi proizvodi odjeljuju se od teške frakcije u maloj jednostavnoj destilacijskoj koloni iznad reaktora, i odvođe u djelotvorniju kolonu za frakcioniranje.
- Teža frakcija vraća se u reaktor.

Frakcionacija: plin, benzin, plinsko ulje

TOPLINSKO KREKIRANJE

Koksiranje u fluidiziranom sloju -
Iskorištenja proizvoda za različite sirovine (vakuum ostaci)

Sirovina	I	II
Specifična gustoća, d_4^{20} , g cm ⁻³	1.0335	1,0140
Conradson ugljik, mas. %	21.40	23.30
Sumpor, mas. %	3.40	3.00
Iskorištenja		
C1-C4, mas%	11.8	12.1
Benzin, mas. %	11.0	10.8
Plinsko ulje 195 °C+, mas.%	50.8	47.9
Koks, mas.%	26.4	29.2

PROCESI KREKIRANJA

TOPLINSKO KREKIRANJE

1. B) Lom viskoznosti (visbreaking): blaži oblik toplinskog krekiranja

Cilj: smanjenje viskoznosti i točke tečenja dest. ostataka -
poboljšanje kvalitete loživih ulja.

Sirovina: ostatak atm. i vakuum destilacije i teško plinsko ulje

Produkti: plin, benzin, plinsko ulje, ostatak - loživo ulje.

TOPLINSKO KREKIRANJE

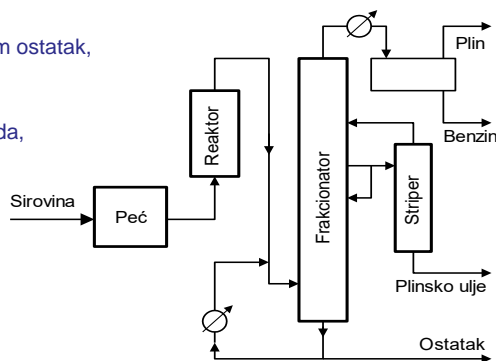
1. B) LOM VISKOZNOSTI (*visbreaking*)

Lom viskoznosti, blaži je oblik toplinskoga krekiranja

Provodi se s ciljem **smanjenja i ujednačavanja viskoznosti i sniženja stiništa** (za 15...25 °C) loživom ulju.

Sirovina: atmosferski ostatak, vakuum ostatak, teško plinsko ulje (+ vodena para)

Dobiva se i do 20 % hlapljivih proizvoda, posebice plinska i benzinska frakcija i lako plinsko ulje.



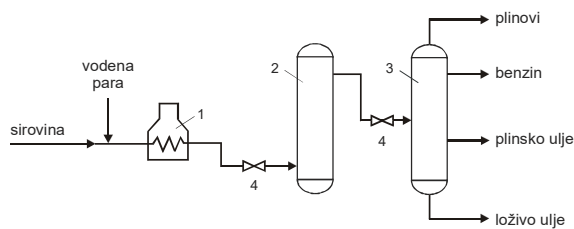
Produkti: plin + benzin (5%), pl. ulje (15%), ostatak (lož ulje) (80%).

TOPLINSKO KREKIRANJE

1. B) LOM VISKOZNOSTI (*visbreaking*)

1. B-1) Proces s reaktorom

- Cijevna peć: 450 °C / 4 - 20 bar
- Reaktor - reakcije krekiranja, duže vrijeme zadržavanja, niža temperatura i tlak - niži troškovi u odnosu na proces bez reaktora
- Frakcionator



1 – cijevna peć, 2 – ekspanzijska kolona, 3 – destilacijska kolona,
4 – redukcijски ventili

Svi proizvodi procesa loma viskoznosti sadrže i sumporove spojeve – njihov udjel razmjernan sadržaju sumpora u početnoj sirovini

TOPLINSKO KREKIRANJE

1. B) Lom viskoznosti -

1. B-2) Proces bez reaktora - cijevna peć (pipe-still) - potrebna viša temperatura (480 °C) uz kraće vrijeme zadržavanja za postizanje određenog stupnja konverzije – opasnost od koksiranja u cijevima peći – dodavanje vode.

Bez obzira na izvedbu procesa – potrebno nakon određenog vremena zaustaviti rad postrojenja radi postupka dekoksidiranja.

Prednosti procesa s reaktorom:

- Potrošnja goriva je manja za 20-30 %.
- Vrijednost investicija niža je za 10 do 15 %.
- Stvaranje koksa sporije – produžen vijek rada postrojenja.

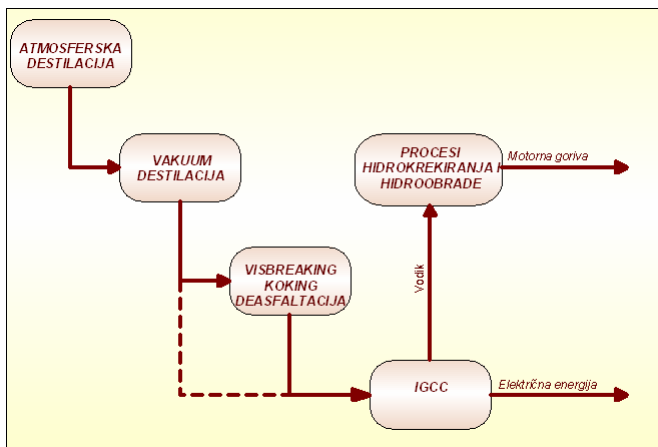
TOPLINSKO KREKIRANJE

Lom viskoznosti

Iskorištenja proizvoda kao funkcija oštine procesa

Sirovina			
Vrsta	Vakuumski ostatak		
Gustoća, °API	8.05		
Specifična gusooća, d_{15}^{15}	1.014		
Viskoznošć (100 °C), eSt	736		
Sumpor, mas. %	5.35		
Dušik, mas. %	0.37		
Con. ugljik, mas. %	17.5		
Iskorištenje na produktima			
Temperatura, °C	440	450	455
Vrijeme zadržavanja	(t)	(t)	(1.5t)
H ₂ S, mas. %	0.20	0.44	0.68
C ₁ -C ₂ , mas. %	0.26	0.44	0.68
C ₃ -C ₄ , mas. %	0.71	1.18	1.33
C ₅ - (150 °C)EP, mas. %	1.80	4.30	7.28
150-250 °C, mas. %	1.81	4.44	7.51
250-375 °C, mas. %	5.86	9.24	13.94
Vakuumsko plinsko ulje, mas. %	12.02	16.00	18.54
Ostatak, mas. %	77.54	64.00	50.3

Integracija IGCC procesa u tehnološku shemu rafinerije



M. Dominko et al., *Goriva i maziva*, 49, 1 : 68-87, 2010.

PROCESI KREKIRANJA

2. Katalitičko kreiranje (FCC)

Cilj: kreiranje teških sirovina (vakuum plinsko ulje) u lakše i vrijednije produkte, reakcijama karbokationa u prisutnosti kiselih katalizatora (zeoliti).

Temeljne reakcije karbokationa:

- β -cijepanje dugolančanog karbokationa
- izomerizacija
- dehidrogenacija naftena

Procesi:

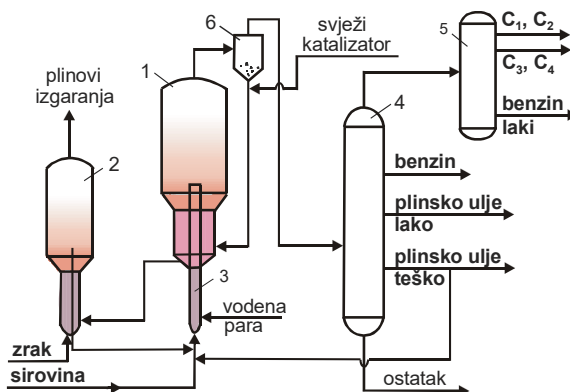
- u fluidiziranom sloju katalizatora
- u pokretnom sloju katalizatora

Sirovine su frakcije višega vrelišta, temperatura destilacije 200...500 °C (C_{11} ... C_{26}), najčešće plinska ulja uz dodavanje destilacijskih ostataka (do 30%).

Produkti: plin, benzin, cikličko ulje, ostatak (koks)

PROCESI KREKIRANJA

2. Katalitičko kreiranje (FCC)



PROCESI KREKIRANJA

2. Katalitičko kreiranje (FCC)

Proces katalitičkoga kreiranja - najvažniji rafinerijski proces (po obimu jedan od najzastupljenijih u kemijskoj proizvodnji).

Katalizatori

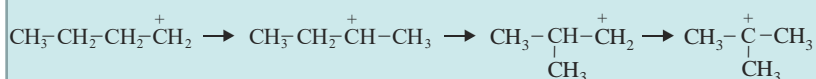
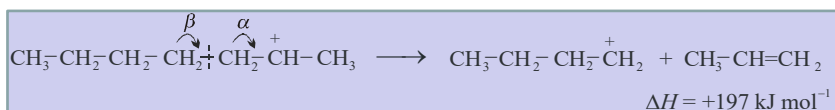
Provodi se uz katalizatore kojima se povećava brzina reakcije pretvorbe ugljikovodika većih u ugljikovodike manje molekularne mase, smanjuje udjel sporednih reakcija (posebice reakcije koksiranja), i ukupna reakcija usmjerava prema nastajanju željenog proizvoda odgovarajućih primjenskih svojstava, prvenstveno benzina visokog oktanskog broja. Katalizatori reakcije ranije su bile prirodne aktivne gline, a danas su to sintetički zeoliti.

PROCESI KREKIRANJA

2. Katalitičko kreiranje (FCC)

Najzastupljenije reakcije procesa katalitičkoga kreiranja, kojima se mijenjaju sastav i struktura ugljikovodika :

- smanjenje molekulne mase,
- nastajanje olefina,
- izomerizacija,
- dehidrogenacija,
- nastajanje aromatskih ugljikovodika,
- koksiranje.

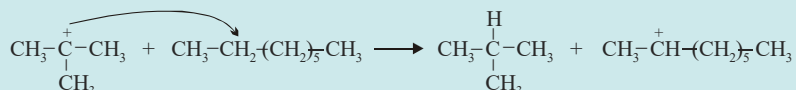
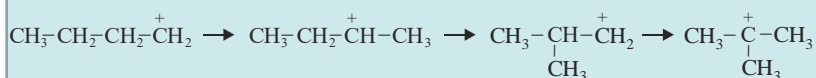


PROCESI KREKIRANJA

2. Katalitičko kreiranje (FCC)

Najzastupljenije reakcije procesa katalitičkoga kreiranja, kojima se mijenjaju sastav i struktura ugljikovodika :

- smanjenje molekulne mase,
- nastajanje olefina,
- izomerizacija,
- dehidrogenacija,
- nastajanje aromatskih ugljikovodika,
- koksiranje.

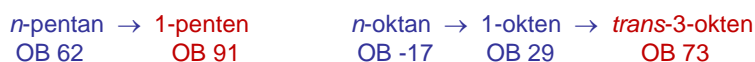


PROCESI KREKIRANJA

2. Katalitičko kreiranje (FCC)

Najzastupljenije reakcije procesa katalitičkoga kreiranja, kojima se mijenjaju sastav i struktura ugljikovodika :

- smanjenje molekularne mase,
- nastajanje olefina,
- izomerizacija,
- dehidrogenacija,
- nastajanje aromatskih ugljikovodika,
- koksiranje.



PROCESI KREKIRANJA

Najvažnija sirovina FCC procesa naftne su frakcije vrelišta 200...500 °C:

- plinsko ulje ($t_v = 200 \dots 360$ °C),
- vakuumski destilat ($t_v = 280 \dots 360$ °C, pri $p = 0,1$ bar),

i proizvodi sekundarnih procesa:

- plinsko ulje koksiranja i loma viskoznosti ($t_v = 200 \dots 340$ °C),
- plinsko ulje hidrokreiranja ($t_v = 200 \dots 340$ °C),
- ostatak „blagot“ hidrokreiranja vakuumnog plinskog ulja ($t_v = 360 \dots 550$ °C).

PROCESI KREKIRANJA

Najvažniji proizvod procesa katalitičkog kreiranja motorni je benzin, a njegov prinos osim o procesnim čimbenicima značajno ovisi i o vrsti sirovine.

“**Oštrina kreiranja**” (engl. *cracking severity*) određena je omjerom površine katalizatora i mase sirovine.

Prinos na benzinu značajno ovisi o ukupnom sastavu sirovine: **najviše benzina nastaje preradbom parafinske sirovine**, a najmanje od sirovine s velikim udjelom aromatskih ugljikovodika.

Često se rabe smjese sirovina s obzirom na podrijetlo i raspon vrelišta.

PROCESI KREKIRANJA

- Povećanjem konverzije iznad određene vrijednosti, smanjuje se prinos benzinske frakcije uslijed prekomjernog kreiranja (engl. *overcracking*), odnosno većeg stupnja razgradnje.
- *Temeljni čimbenici procesa katalitičkoga kreiranja* jesu **temperatura** i **vrijeme zadržavanja**, kao i **prostorna brzina**.
Stupanj pretvorbe (konverzija) raste s porastom temperature i vremenom zadržavanja u reaktoru, odnosno prostornom brzinom, ali istodobno rastu i udjeli plinske frakcije i koksa.
- Velike vrijednosti oktanskoga broja (87...92), **ali** FCC-benzin ima povećan udjel sumporovih spojeva, koji utječu i na njegov prinos.
 - Često se sirovinu prethodno obrađuje procesom odsumporavanja vodikom (blago hidrokreiranje i hidrodosulfurizacija).
 - Povećava se prinos benzina (i njegov oktanski broj), sa smanjenim sadržajem sumporovih i dušikovih spojeva.

Primjer: vakuumsko plinsko ulje prethodno obrađeno procesima blagog hidrokreiranja, pretvorbom povećava iscrpak na benzinu i do 55 % uz sadržaj sumpora manji od 10 mg kg⁻¹ (u potpunosti zadovoljava norme EU).

PROCESI KREKIRANJA

- Karakteristika FCC-procesa porast volumena produkata u odnosu na sirovine. (?)

Dobiveni benzin se sastoji od:

- oko 25 mas. % parafinskih ugljikovodika (pretežito izoparafina),
- 30...35 % aromata,
- 10 % naftena i
- 30...35 % olefina, pretežito pentena, heksena i heptena.

PROCESI KREKIRANJA

3. Hidrokreiranje

Postupak kreiranja u kojem su objedinjeni procesi katalitičkoga kreiranja i katalitičke hidrogenacije.

Hidrokreiranje = katalitičko kreiranje + katalitička hidrogenacija

Cilj: pretvorba teških naftnih frakcija u vrjednije "lake" proizvode, kao i dobivanje sirovine za FCC proces.

PROCESI KREKIRANJA

3. Hidrokreiranje

Reakcije: kreiranje, izomerizacija, hidrogenacija – uklanjanje S i N – zasićenost produkata, dosta izo-parafina i naftena.

Sirovine: teško plinsko ulje, vakuumski destilati (i ostaci deasfaltizacije vakuumskih ostataka i ostalih "teških" naftnih frakcija).

Produkti: plin, benzin, kerozin, dizelsko gorivo i plinsko ulje (FCC sirovina), ostatak - recirkulacija

PROCESI KREKIRANJA

3. Hidrokreiranje

Proces u dva stupnja:

1. reaktor: hidrogenacija (desulfurizacija i denitrifikacija) - katalizator: Ni(Co)-sulfidi i Mo-sulfidi / Al_2O_3
2. reaktor: hidrokreiranje i hidrogenacija – difunkcionalni katalizator (Pt, Co, Ni, W, Mo / zeolit)

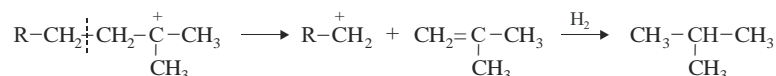
Metali se nanose na zeolitnu osnovu ionskom izmjenom pa su jednoliko raspoređeni po njenoj velikoj površini.

PROCESI KREKIRANJA

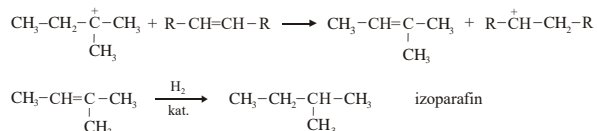
3. Hidrokreiranje

Mehanizam reakcije katalitičkoga hidrokreiranja sličan je reakcijama katalitičkoga kreiranja i također teče **karbokationskim mehanizmom**, **ali** reakcijama kreiranja nastali nezasićeni ugljikovodici vrlo brzo reagiraju s vodikom, pa proizvodi praktički ne sadrže olefine, već pretežito izo-alkane i naftene.

Razgradnja karbokationa:



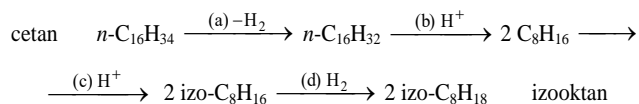
Reakcija karbokationa s olefinom:



PROCESI KREKIRANJA

3. Hidrokreiranje

Primjer: Djelovanje difunkcijskog katalizatora prilikom hidrokreiranja *n*-heksadekana (cetana):



Stupnjevi *a*) i *d*) su reakcije dehidrogenacije/hidrogenacije i zbivaju se na metalnim aktivnim centrima, a stupnjevi *b*) i *c*) reakcije β-cijepanja i izomerizacije i zbivaju se na zeolitskim kiselinskim aktivnim centrima.

PROCESI KREKIRANJA

3. Hidrokreiranje

Hidrokreiranje teških naftnih frakcija može se provesti s nekoliko procesnih postupaka: sa stalnim katalitičkim slojem u kapljevitoj ili plinovitoj fazi u jednom ili dva stupnja (jednostupnjevitim ili dvostupnjevitim procesom) ili s katalizatorom u fluidiziranom sloju. Odabir procesa ovisi ponajviše o sirovini i potrebitim svojstvima proizvoda.

Promjenom procesnih čimbenika mijenja se sastav i udjel proizvoda.

PROCESI KREKIRANJA

3. Hidrokreiranje

Nasuprot FCC-procesu, hidrokreiranje se provodi pri nižim temperaturama (300–450 °C), ali uz vodik (50–200 bara), pa nastaju pretežito hidrogenirani proizvodi uz vrlo malo plinova i koksa.

Nedostatci tog procesa veći su investicijski (posebno postrojenje za proizvodnju vodika) i procesni troškovi.

Prema reakcijskim uvjetima procesi hidrokreiranja razvrstavaju se na:

- „oštro hidrokreiranje“ (engl. *severe hydrocracking*, SHC) i
- „blago hidrokreiranje“ (engl. *mild hydrocracking*, MHC)

PROCESI KREKIRANJA

3. Hidrokreiranje

Oštro hidrokreiranje - proces je pri višem tlaku vodika, 120...200 bara, temperaturi 385...415 °C i utrošku vodika od 200...600 Nm³ m⁻³ (količina vodika za 1 m³ sirovine).

Pretežito se upotrebljava za preradbu *teškog plinskog ulja* u *mlazno gorivo, dieselsko gorivo i loživo ulje*.

Najzastupljeniji je dvostupnjeviti proces u plinovitoj fazi.

PROCESI KREKIRANJA

3. Hidrokreiranje

Blago hidrokreiranje - proces je pri blagim uvjetima: tlak vodika (60...120 bar), temperatura (380...410 °C), i potrošnja vodika (70...200 Nm³ m³).

Najviše se rabi za pretvorbu *plinskog ulja* u *benzin*, a ostatak je *FCC-sirovina, bez sumpora*.

Najzastupljeniji je jednostupnjeviti proces.

PROCESI PREGRADNJE MOLEKULA

1. Katalitički reforming

Cilj: Benzin niskog oktanskog broja (O.B.) → benzin visokog O.B.

Reakcije:

- aromatizacija
- izomerizacija
- hidrokrekiranje

Proces:

- Benzin (aromati 10 %, nafteni 30 %, parafini 60 %)
(frakcija: 75 - 190 °C)
 - Hidrodesulfurizacija (Ni(Co) – Mo / Al₂O₃)
 - Reforming: 3 reaktora, Pt + Re/Al₂O₃ (platforming)
- Procesi: 1. s nepokretnim slojem katalizatora
2. s kontinuiranom regeneracijom katalizatora

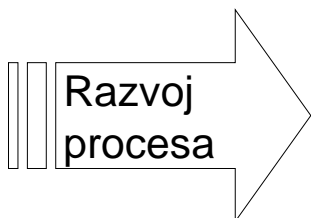
PROCESI PREGRADNJE MOLEKULA

1. Katalitički reforming

Cilj: Benzin niskog O.B. → benzin visokog O.B.

Benzin dobiven primarnom destilacijom nafte, **primarni benzin** ($t_v = 30 \cdots 185$ °C), kao i neki **proizvodi sekundarnih**, konverzijskih procesa kao što su benzinske frakcije procesa katalitičkog krekiranja, hidrokrekiranja i koksiranja, zbog nepovoljnog sastava smjese ugljikovodika - **male vrijednosti oktanskoga broja => ne mogu se izravno upotrebljavati kao gorivo za motorne benzine.**

REFORMIRANJE BENZINA



- Zahtjevi automobilske industrije za visoko oktanskim gorivom
- Zakonske odredbe o zaštiti okoliša
- Proizvodnja BTX
- Proizvodnja H₂

Značajno povećanje vrijednosti oktanskoga broja (OB = 95...100):

primarni benzin → reformiranje → reformat-benzin
 OB ~ 20...60 → kemijska pretvorba → OB ~ 100

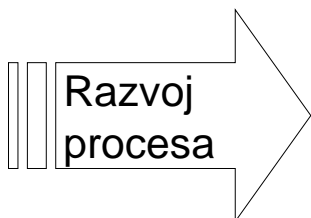
PROCESI PREGRADNJE MOLEKULA

1. Katalitički reforming

Sastav sirovine i proizvoda procesa reformiranja benzina

	Sastav	Sirovina / vol. %	Proizvod / vol. %
1.	Parafini	45...55	~ 20
2.	Izoparafini	5...10	~ 15
3.	Nafteni	20...40	~ 10
4.	Aromati	10...15	~ 50
5.	Benzen	< 1,0	~ 5

REFORMIRANJE BENZINA



- Zahtjevi automobilske industrije za visoko oktanskim gorivom
- Zakonske odredbe o zaštiti okoliša
- Proizvodnja BTX
- Proizvodnja H₂

- Prvo katalitičko reformiranje: ranih 40.-tih → **MoO₃** katalizator
→ brza deaktivacija
- 1949. god. → UOP Platforming (**Pt/Al₂O₃** katalizator)
- 1969. god. → bimetalni katalizator (**Pt - Re**) → veća stabilnost

PROCESI PREGRADNJE MOLEKULA

1. Katalitički reforming

Reakcije:

- aromatizacija
- izomerizacija
- hidrokrekiranje

Proces:

Hidrodesulfurizacija (Ni(Co) – Mo / Al₂O₃)

Reforming: 3 reaktora, Pt + Re/Al₂O₃ (platforming)

Procesi: 1. s nepokretnim slojem katalizatora

2. s kontinuiranom regeneracijom katalizatora

PROCESI PREGRADNJE MOLEKULA

2. Izomerizacija

Proces konverzije (blagi reforming) *n* – alkana (pentan, heksan) u izo – spojeve, zbog povećanja O.B. laganog benzina.

Ugljikovodik:	pentan	<i>i</i> -pentan	heksan	2MP	2,3-DMB
O.B.:	62	92	25	75	103

Procesi:

1. Izomerizacija: $C_4 \longrightarrow iC_4$ (alkilacija)
2. Izomerizacija: C_5, C_6 (frakc. laganog benzina $C_5 - 78\text{ }^\circ\text{C}$)



izomerizat (veći O.B)

PROCESI PREGRADNJE MOLEKULA

2. Izomerizacija

Proces konverzije (blagi reforming) ***n* – alkana** (pentan, heksan) u izo – spojeve, zbog povećanja O.B. laganog benzina.

Ugljikovodik:	pentan	<i>i</i> -pentan	heksan	2MP	2,3-DMB
O.B.:	62	92	25	75	103

Sirovina: benzinska frakcija vrelišta do $70\text{ }^\circ\text{C}$ (pretežito smjesa *n*-pentana i *n*-heksana iz procesa primarne destilacije, hidrokrekiranja i blagog hidrokrekiranja).

Važno: prethodno se moraju odstraniti „katalitički otrovi“, posebice sumporovi i dušikovi spojevi na vrijednosti manje od $0,1\text{ mg kg}^{-1}$.

PROCESI PREGRADNJE MOLEKULA

2. Izomerizacija

Procesi:

1. Izomerizacija: $C_4 \longrightarrow iC_4$ (alkilacija)
2. Izomerizacija: C_5, C_6 (frakc. laganog benzina $C_5 - 78\text{ }^\circ\text{C}$)

↓
izomerizat (veći O.B)

PROCESI POVEĆANJA MOL. MASE

1. Alkilacija

Dobivanje *i*-alkana (alkilata) iz ugljikovodika u frakciji plina - benzin najbolje kakvoće (bez aromata, O.B/ 92-96)

i-butan + olefin (etilen, propen, *n*-buten) \longrightarrow izo-alkani (izomeri heptana i oktana)

2. Oligomerizacija (Polimerizacija)

Sirovina: plinska frakc. (topl. krek. + FCC) \rightarrow benzin visokog O.B.

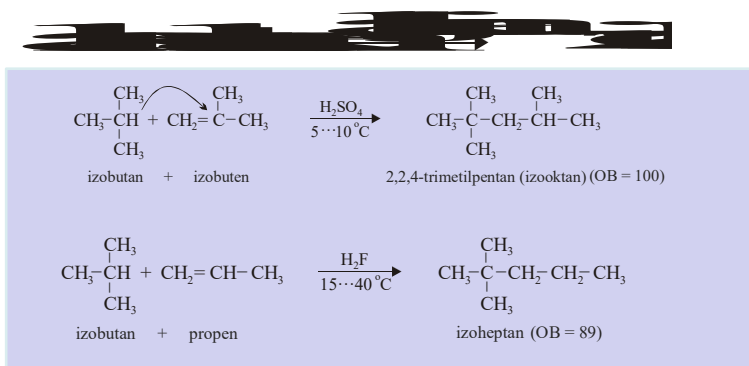
propen, buten \longrightarrow C_8, C_{12}, C_{16} - alkeni

PROCESI POVEĆANJA MOL. MASE

1. Alkilacija

Dobivanje ***i*-alkana** (alkilata) iz ugljikovodika u frakciji plina - benzin najbolje kakvoće (bez aromata, O.B/ 92-96)

i-butan + olefin (etilen, propen, *n*-buten) \longrightarrow *izo*-alkani (izomeri heptana i oktana)

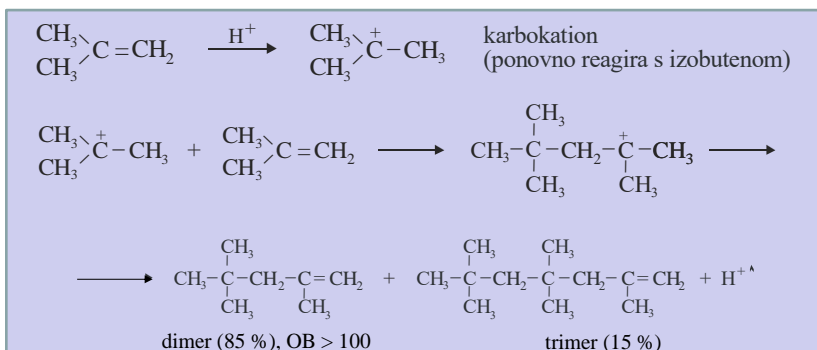


PROCESI POVEĆANJA MOL. MASE

2. Oligomerizacija (Polimerizacija)

Sirovina: plinska frakc. (topl. krek. + FCC) \rightarrow benzin visokog O.B.

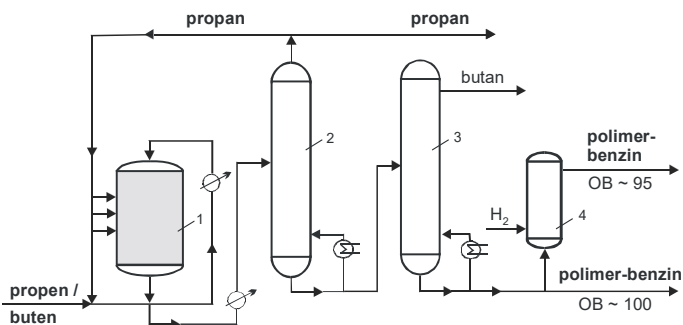
propen, buten \longrightarrow C₈, C₁₂, C₁₆ - alkeni (\rightarrow polimer benzin)



PROCESI POVEĆANJA MOL. MASE

2. Oligomerizacija (Polimerizacija)

Proces oligomerizacije C₃/C₄ ugljikovodika



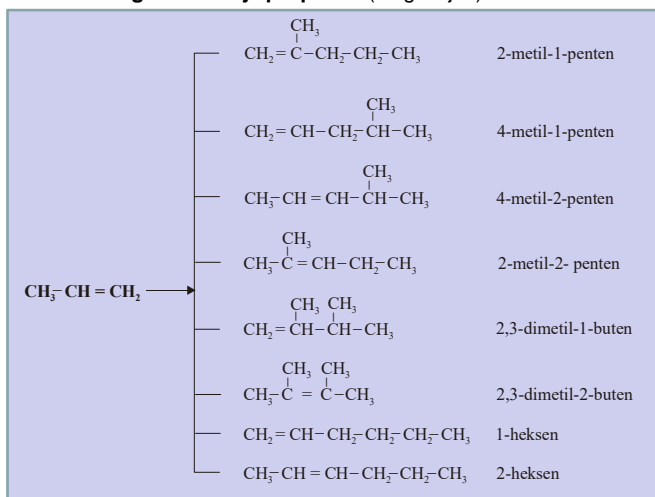
Shematski prikaz procesa katalitičke oligomerizacije

C₃ / C₄ alkena: 1 – reaktor, 2,3 – destilacijske kolone, 4 – hidrogenator

PROCESI POVEĆANJA MOL. MASE

2. Oligomerizacija (Polimerizacija)

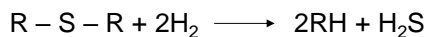
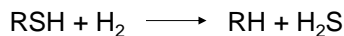
Proces oligomerizacije propilena (blagi uvjeti)



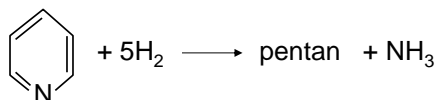
PROCESI OBRADJE VODIKOM

- Prosesi blage hidrogenacije uz potrošnju $\sim 20 \text{ m}^3 \text{ H}_2 / \text{m}^3$ sirovine.
- Katalizator: (Ni(Co) – Mo / Al_2O_3)

1. Hidrodesulfurizacija



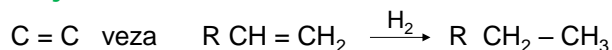
2. Hidrodenitrifikacija



3. Hidrodeoksigenacija



4. Hidrogenacija



Hidrodesulfurizacija

- Sumpor ima nekoliko nepoželjnih svojstava kada je sadržan u gorivu za motore s unutarnjim izgaranjem. Izgaranjem se stvaraju ekološki vrlo štetni kiseli plinovi, koji tijekom brojnih procesa prerade reagiraju s kisikom i vodom te na taj način tvore kiselu sredinu, što rezultira korozijom metalnih dijelova u postrojenjima.

Također, u katalitičkom procesu djeluju kao katalitički otrovi i smanjuju aktivnost konvertera.

- Najveći dio sumpora u benzinu dolazi iz katalitičkog kreiranja (FCC).

Benzinska goriva u osnovi sadrže **merkaptane**, **alifatske sulfide** i **disulfide**, a također peteročlane i šesteročlane prstenaste cikličke sulfide.

PROCESI OBRADJE VODIKOM

Hidrodeshulfurizacija

Hidrogenacijom sumporovih spojeva nastaju odgovarajući ugljikovodik i H_2S . Nastali H_2S najčešće se prevodi u elementarni sumpor.

Vrsta spoja	Reakcija	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
Merkaptani	$C_2H_5-SH + H_2 \longrightarrow C_2H_6 + H_2S$	- 71,2
Sulfidi	$C_2H_5-S-C_2H_5 \xrightarrow{2H_2} 2 C_2H_6 + H_2S$	- 113,3
Tiofen	$C_4H_4S + 4 H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + H_2S$	- 280,7
Dibenzotiofen	$C_{12}H_8S + 2 H_2 \longrightarrow C_{12}H_{10} + H_2S$	- 46,1

Hidrodeshulfurizacija

- U lakoj frakciji FCC benzina sumporovi spojevi se mogu lako ukloniti konverzijom u disulfide i ekstrakcijom, oni u srednjoj i teškoj frakciji vrlo se teško uklanjaju te se teško kreiraju. Teška frakcija FCC benzina sadrži benzotiofen (BTF), alkil-benzotiofene te C_9 i C_{10} tiole. Najveći problem u uklanjanju sumpora FCC benzina predstavljaju tiofen i njegovi derivati jer su zbog svog aromatskog karaktera izuzetno stabilni.
- Benzotiofen, dibenzotiofen i njegovi alkilirani derivati glavni su sumporovi spojevi u plinskom ulju.

PROCESI OBRADJE VODIKOM

Hidrodesulfurizacija

Hidrodesulfurizacija - vrsta blagog hidrokrekiranja, gdje se uz djelotvorne katalizatore razgrađuju i uklanjaju ponajprije sumporovi, a istodobno i dušikovi i kisikovi spojevi, a hidrogenacijom zasićuju i dvostruke veze alkena i djelomice aromata. Smanjuje se i udjel nazočnih metala.

Nakon završetka procesa proizvodi sadrže samo zahtijevani udjel sumpora - po potrebi može smanjiti i do 1 mg kg^{-1} .

Hidrogenacijom sumporovih spojeva nastaju odgovarajući ugljikovodik i H_2S . Nastali H_2S najčešće se prevodi u elementarni sumpor.

Hidrodesulfurizacija (HDS)

- Daljnje smanjivanje sadržaja sumpora ispod vrijednosti od 10 ppm postiže se drugim metodama budući da HDS postupak u potpunosti ne može ukloniti sve sumporove spojeve (DBT i njegove derivate), a osim toga cijena, procesni uvjeti i negativan utjecaj na okoliš HDS procesa zahtijevaju razvoj alternativnih metoda.

Tri skupine procesa ovisno o tome mijenjaju li spojevi oblik, tj. dolazi li do kemijske reakcije, izdvajaju li se iz naftnih frakcija nepromijenjeni, ili se u istom procesu izdvajaju i zatim mijenjaju oblik.

Konvencionalna HDS – tipičan primjer procesa gdje dolazi do kemijske reakcije, Ostali procesi su: reaktivna adsorpcija, biodesulfurizacija, te selektivna oksidacija.

Hidrodesulfurizacija (HDS)

HDS procesi su komercijalno često zastupljeni u petrokemijskoj industriji, a ne-HDS procesi se rijetko susreću komercijalno i treba ih dalje razvijati da bi bili učinkoviti.

U HDS procesima vodik se koristi za razgradnju organskih sumporovih spojeva i uklanjanje sumpora iz naftnih frakcija, dok ne-HDS procesi ne zahtijevaju vodik što je zapravo prednost ove vrste procesa.

HDS proces pokazuje visoku sposobnost uklanjanja **tiola, sulfida, disulfida i djelomično tiofena**. Međutim, neki dibenzotiofeni (DBT) i njihovi derivati, kao što su 4,6-DMDBT preostanu nakon HDS procesa jer alkilne skupine na 4- i/ili 6- poziciji snažno inhibiraju HDS proces alkilnih DBT spojeva. Zbog toga je došlo do razvoja ne-HDS tehnologija, kao što su **oksidacijska desulfurizacija, ekstrakcijska desulfurizacija, adsorpcijska desulfurizacija, alkilacija i biodesulfurizacija**.

Procesi uklanjanja sumpornih spojeva u rafinerijama

Nafta je glavni izvor energije - ima negativne učinke na okoliš.

U procesu obrade sirovine i sagorijevanjem dobivenih produkata nastaju staklenički plinovi (CO₂, NO_x, SO_x, H₂O itd.).

Upravo zbog prepoznatih negativnih učinaka Europska zajednica - pokrenula proces za osiguranje kvalitete zraka uvođenjem različitih direktiva koje se odnose na kvalitetu goriva. Krajnji je cilj postići takve razine koncentracije pojedinih tvari koje **nemaju negativnih učinaka niti rizika za zdravlje ljudi i okoliš**.

Sve stroži ekološki zahtjevi su posljedice s kojom se suočavaju proizvođači goriva.

Visoki kriteriji za smanjenjem količina štetnih komponenti posebice se odnose na **sumpor i aromatske ugljikovodike** u motornom benzinu.

Prijelomni trenutak u specifikacijama motornog benzina i dizelskog goriva 2005. godine u zemljama Europske unije - smanjenje sumpora **na 10 ppm**.

Procesi uklanjanja sumpornih spojeva u rafinerijama

- U Hrvatskoj je u lipnju 2017. na snagu stupio Pariški sporazum - države članice EU-a do 2030. smanjenje emisije stakleničkih plinova za najmanje 40% (ublažiti posljedice globalnog zatopljenja i zaustavljanje daljnjeg rasta temperature zraka).
- Pariški sporazum potpisalo je 195 zemalja, a Hrvatska je 147. država koja ga je ratificirala.

Ostali procesi uklanjanja sumpora

Adsorpcijska desulfurizacija

Adsorpcija je jedan od alternativnih separacijskih procesa koji se primjenjuje za desulfurizaciju naftnih goriva kojim se spušta koncentracije sumpora na približno 1 ppm. U usporedbi s konvencionalnim hidrodiesulfurizacijskim procesom, adsorpcijsko uklanjanje sumporovih spojeva može se postići pri **relativno niskim temperaturama i tlakovima**.

Adsorpcija se opisuje kao proces selektivnog sakupljanja i koncentriranja pojedinih molekula iz plina ili kapljevine na čvrstoj površini tvari koja posjeduje adsorpcijska svojstva.

- koriste se različiti materijali za adsorpciju: aktivni ugljen, adsorbenti na osnovi silicija, zeoliti i metalno izmijenjeni/ impregnirani aktivni ugljen/zeoliti/mezoporozni materijali.
- adsorbent mora biti selektivan (uklanja samo sumporove spojeve bez adsorpcije aromata i olefina prisutnih u gorivu),
- adsorptivna hidrodiesulfurizacija se treba provoditi približno na sobnoj temperaturi, a adsorbent bi trebao biti obnovljiv.

Ostali procesi uklanjanja sumpora

Ekstrakcijska desulfurizacija

Ekstrakcijska desulfurizacija - jedna od alternativnih metoda uklanjanja sumporovih spojeva iz goriva koja se provodi pri atmosferskom tlaku i temperaturi uz pomoć otapala koja su selektivna i učinkovito uklanjaju neželjene komponente.

Ekstrakcija se može koristiti kao metoda desulfurizacije zbog bolje topljivosti organskih sumporovih spojeva u prigodnom otapalu u odnosu na topljivost drugih ugljikovodika prisutnih u frakciji nafte.

Organski sumporovi spojevi moraju biti potpuno topljivi u izabranom selektivnom otapalu, a drugi ugljikovodci iz goriva moraju biti netopljivi, selektivno otapalo mora imati različitu točku vrelišta u odnosu na organske sumporove spojeve kako bi se mogli razdvojiti destilacijom, nadalje otapalo mora biti netoksično, nezapaljivo relativno jeftino te proces mora biti ekonomski isplativ.

Ostali procesi uklanjanja sumpora

Ekstrakcijska desulfurizacija

U posljednje vrijeme sve više se istražuju tzv. **dizajnirana otapala**. Ta otapala su učinkovita u postupcima ekstrakcije, imaju povoljna fizikalna i kemijska svojstva, jednostavni su za pripremu, netoksična su i za okoliš povoljna jer su biorazgradiva.

Uspješno odsumporavanje sa **ionskim kapljevinama** i po fizikalno-kemijskim karakteristikama sličnim, ali cjenovno mnogo pristupačnijima niskotemperaturnim **eutektičkim otapalima** tzv. DES-ovima (eng. Deep Eutectic Solvent).

Eutektičnih otapala (Smith i sur., 2014.)

Tip I	Kvaterne amonijeve soli + metalni klorid
Tip II	Kvaterne amonijeve soli + metal klorid hidrat
Tip III	Kvaterne amonijeve soli + vodikom vezan donor
Tip IV	Metal klorid hidrat + vodikom vezan donor

Ostali procesi uklanjanja sumpora

Ekstrakcijska desulfurizacija



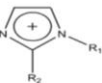
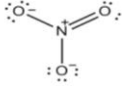


Proces **ekstrakcijske desulfurizacije (EDS)** sa spomenutim dizajniranim otapalima moguće je nadograditi na postojeće HDS procese uklanjanja sumporovih spojeva bez utjecaja na druge spojeve prisutne u gorivu. To je blagi, nehidrogenirajući postupak, uklanjanja sumporovih spojeva iz goriva s mogućnošću primjene na sve vrste srednjih destilata.

Pri provedbi ekstrakcije s ionskim kapljevina, u odnosu na postupak s organskim otapalima, postiže se značajno smanjenje broja ekstrakcijskih stupnjeva, te se ionske kapljvine visokoga učinka, koje se lako sintetiziraju i regeneriraju, široko istražuju.

Ostali procesi uklanjanja sumpora

Ekstrakcijska desulfurizacija

Primjeri kationa i aniona koji tvore ionske kapljvine

KATIONI	ANIONI
 <p>N,N'-alkilpiridinijev</p>	 <p>tetrafluorborat [BF₄]</p>
 <p>N,N'-dialkilimidazolijev</p>	 <p>nitrat(NO₃)</p>
 <p>pirolidinijev</p>	 <p>heksafluorofosfat[PF₆]</p>

Ostali procesi uklanjanja sumpora

Oksidacijska desulfurizacija

Oksidacijska desulfurizacija (ODS) je desulfurizacijski proces koji je moguće provesti u kapljevitoj fazi bez vodika.

Dva glavna koraka:

- u prvom koraku odvija se reakcija oksidacije sumporovih spojeva prisutnih u dizelu uz odgovarajuće oksidanse (mogu donirati atom kisika te elektrofilnom reakcijom adicije dolazi do pretvorbe sumporovih spojeva u odgovarajuće sulfone ili sulfokside).
- u drugom koraku dolazi do uklanjanja nastalih sulfonskih spojeva kako bi se dobili produkti sa ultra niskim sadržajem sumpora.

Uklanjanje sulfonskih spojeva odvija se nekim od separacijskih procesa: procesima ekstrakcije ili adsorpcije.

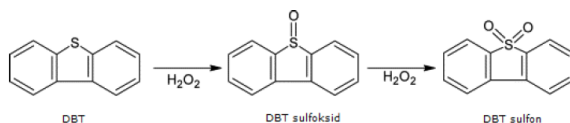
Ostali procesi uklanjanja sumpora

Oksidacijska desulfurizacija

Integriranim se procesima mogu postići smanjenja sumporovih spojeva do 99 %.

Oksidirane sumporove molekule poput sulfona imaju puno veću polarnost nego neoksidirani sumporov spoj zbog čega se znatno lakše uklanjaju iz frakcije.

Međutim, u praksi se pokazalo da takav proces desulfurizacije uključuje i neke tehnološke i ekonomske probleme, te dolazi do stvaranja i novog tzv. „sulfonskog otpada“ koji je potrebno zbrinuti.



Proces oksidacijske desulfurizacije u kojem se dibenzotiofen (DBT) oksidira do sulfoksida i sulfona

Ostali procesi uklanjanja sumpora

Oksidacijska desulfurizacija

Učinkovitost pojedinih ionskih kapljevina u ODS procesu

Ionska kapljevina	Oksidans/katalizator	Dizel/sumporov spoj	Učinkovitost / %
[C ₄ mim]BF ₄	H ₂ O ₂ / (C ₄ H ₉) ₄ N] ₃ {PO ₄ [MoO(O ₂) ₂] ₄ }	n-oktan / DBT	97,3
[C ₄ mim]BF ₄	H ₂ O ₂ / (C ₄ H ₉) ₄ N] ₃ {PO ₄ [MoO(O ₂) ₂] ₄ }	n-oktan / DBT	83,2
[C ₄ mim]PF ₆	H ₂ O ₂ / (C ₄ H ₉) ₄ N] ₃ {PO ₄ [MoO(O ₂) ₂] ₄ }	n-oktan / DBT	90,7
[C ₄ mim]PF ₆	H ₂ O ₂ / (C ₄ H ₉) ₄ N] ₃ {PO ₄ [MoO(O ₂) ₂] ₄ }	n-oktan / DBT	94,5
[C ₃ mim]TA	H ₂ O ₂ / (C ₄ H ₉) ₄ N] ₃ {PO ₄ [MoO(O ₂) ₂] ₄ }	n-oktan / DBT	67,6
[C ₄ mim]HSO ₄	H ₂ O ₂ / ionska kapljevina	dizel / DBT	85,5
[C ₄ mim]HSO ₄	H ₂ O ₂ / ionska kapljevina	n-oktan / DBT	99,6
[C ₆ mmp]H ₂ PO ₄	H ₂ O ₂ / ionska kapljevina	realni dizel	64,3
[C ₆ mmp]H ₂ PO ₄	H ₂ O ₂ / ionska kapljevina	n-oktan	99,8
[C ₅ mim]BF ₄	H ₂ O ₂ / Na ₂ MoO ₄	n-oktan	67,6
[C ₅ mim]PF ₆	H ₂ O ₂ / Na ₂ MoO ₄	n-oktan	69,8

Ostali procesi uklanjanja sumpora

- Oksidacijska desulfurizacija

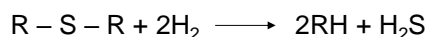
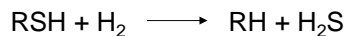
Učinkovitost pojedinih ionskih kapljevina u ODS procesu

[C ₅ mim]PF ₆	H ₂ O ₂ / Na ₂ MoO ₄	n-oktan	69,8
DMF	Octena kiselina / H ₂ O ₂	Dizel / DBT	50,8
ACN	Octena kiselina / H ₂ O ₂	Dizel / DBT	59,7
NMP	Octena kiselina / H ₂ O ₂	Dizel / DBT	55,3

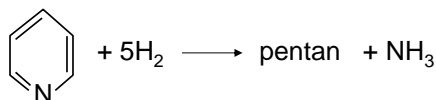
PROCESI OBRADJE VODIKOM

- Procesi blage hidrogenacije uz potrošnju $\sim 20 \text{ m}^3 \text{ H}_2 / \text{m}^3$ sirovine.
- Katalizator: (Ni(Co) – Mo / Al_2O_3)

1. Hidrodesulfurizacija



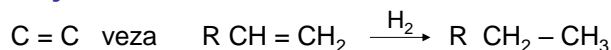
2. Hidrodenitrifikacija



3. Hidrodeoksigenacija



4. Hidrogenacija



PROCESI OBRADJE VODIKOM

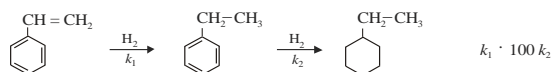
4. Hidrogenacija

Hidrogenacija u širem smislu je kemijska reakcija uz sudjelovanje molekulskog vodika, a u užem smislu je njegova adicija na dvostruku ili trostruku vezu. Molekule vodika su vrlo stabilne pa se reakcija hidrogenacije provodi isključivo uz sudjelovanje katalizatora.

- Hidrogenacije su vrlo egzotermne reakcije s toplinskim učinkom većim od 100 kJ mol^{-1} po dvostrukoj vezi, kao što je vidljivo u najjednostavnijoj reakciji hidrogenacije etilena:



Brzina reakcije značajno ovisi o položaju dvostruke veze, kao što je vidljivo pri hidrogenaciji stirena



OSTALI PROCESI OBRADJE

1. Odvajanje S spojeva iz frakcije plina i lakog benzina:

- **Mercox proces:** uklanja H_2S , a merkaptane oksidacijom prevodi u disulfide

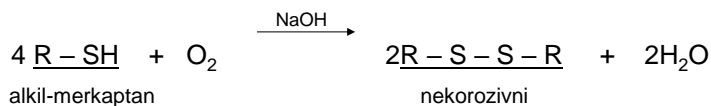
1. Plin $\rightarrow H_2S$ + niskomolekularni merkaptani (tioli)



sol topiva u vodi

- Nakon odvajanja H_2S plin odlazi na ekstrakciju merkaptana sa NaOH

2. Laki benzin \rightarrow visokomolekularni merkaptani – nakon kolone za ekstrakciju – dodatna rafinacija – slađenje \rightarrow merkaptani u disulfide uz dodavanje zraka

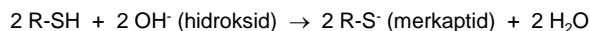


OSTALI PROCESI OBRADJE

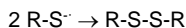
1. Odvajanje S spojeva iz frakcije plina i lakog benzina:

Reakcija oksidacije tzv. *Mercox reakcija* - zbiva se u tri stupnja:

1. Pretvorba merkaptana u reaktivnije merkaptide



2. Katalitička pretvorba merkaptida u disulfide



3. Obnavljanje hidroksida, oksidacijom s kisikom.

Ukupna reakcija:



OSTALI PROCESI OBRADJE

2. **Uklanjanje ugljikovodika** (nepovoljan utjecaj na određena svojstva produkata):

- **Rafinacija otapalima** (solventna ekstrakcija)
 - Temelji se na razlici topljivosti pojedinih tipova ugljikovodika u nekom otapalu.
 - Miješanjem otapala s uljnom komponentom nastaju dvije faze:
 1. uljna + malo otapala - rafinat
 2. otapalo + CH koji se želi ukloniti – ekstrakt
 - U praksi - često se koristi višestupnjevita protustrujna ekstrakcija (kolone sa punilima, ventilima i sl.).
 - a. Deasfaltacija: uklanjanje asfalta i parafinskih voskova iz vakuum destilata za proizvodnju baznih mazivnih ulja - poboljšavaju se svojstva uljne komponente (viskoznost, točka tečenja, itd.)

OSTALI PROCESI OBRADJE

- b. Odvajanje aromata iz vakuum destilata za proizvodnju baznih mazivnih ulja - motorna ulja.
Aromati smanjuju indeks viskoznosti.
- c. Odvajanje aromata iz petroleja – stvaraju čađu kod sagorijevanja petroleja.

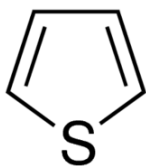
OSTALI PROCESI OBRADÉ

https://www.youtube.com/watch?v=uJorX_nKB2s

<https://www.youtube.com/watch?v=JLAMtzlCXsg>

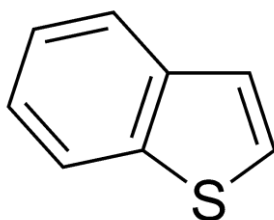
Aromatski spojevi sumpora

Tiofen



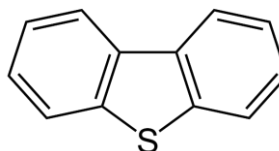
- **Formula:** C_4H_4S
- **Molarna masa:** 84,14 g/mol
- **Gustoća:** 1,05 g/cm³
- **Točka vrelišta:** 84 °C

Benzotiofen



- **Formula:** C_8H_6S
- **Gustoća:** 1,15 g/cm³
- **Točka vrelišta:** 221 °C

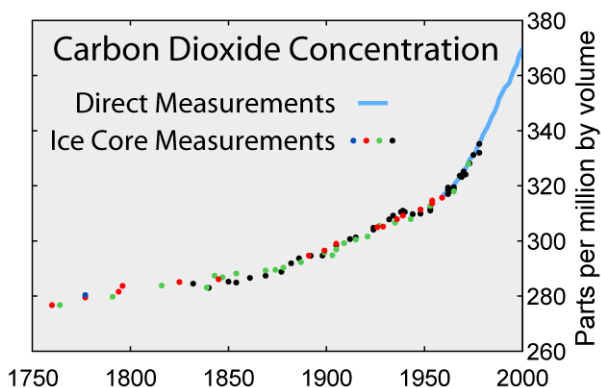
Dibenzotiofen



- **Formula:** $C_{12}H_8S$
- **Molarna masa:** 184,26 g/mol
- **Gustoća:** 1,25 g/cm³

Porast koncentracije ugljikovog dioksida u zraku

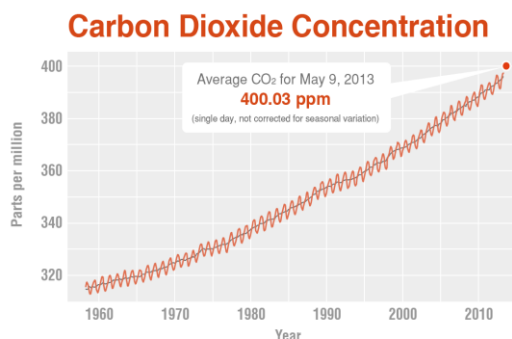
Glavni cilj Pariškog sporazuma je smanjenje emisija stakleničkih plinova i ograničenja rasta globalne temperature na manje od 2°C u odnosu na predindustrijsku razinu.



Credit: Robert A. Rohde and the [Global Warming Art](#) project.

Porast koncentracije ugljikovog dioksida u zraku

Glavni cilj Pariškog sporazuma je smanjenje emisija stakleničkih plinova i ograničenja rasta globalne temperature na manje od 2°C u odnosu na predindustrijsku razinu.

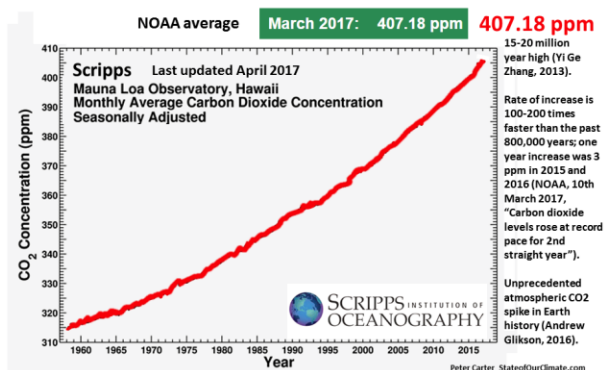


Credit: NOAA/Scripps Institution of Oceanography

Porast koncentracije ugljikovog dioksida u zraku

Glavni cilj Pariškog sporazuma je smanjenje emisija stakleničkih plinova i ograničenja rasta globalne temperature na manje od 2°C u odnosu na predindustrijsku razinu.

Accelerating Atmospheric CO2 Concentration April 2017



Porast koncentracije ugljikovog dioksida u zraku

