

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Zavod za organsku tehnologiju

ODABRANI PROCESI KEMIJSKE INDUSTRIJE

prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić,

Oznaka predmeta: KTG 311
Satnica P+S+V: 3+1+0

Oznaka predmeta: KTG 312
Satnica P+S+V: 0+0+2



Literatura

osnovna

1. Janović, Z.: NAFTNI I PETROKEMIJSKI PROCESI I PROIZVODI, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2005.
2. Klarić, I.: TEHNOLOŠKI PROCES ORGANSKE KEMIJSKE INDUSTRIJE, interna skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2018.
<https://www.ktf.unist.hr/index.php/knjiznica-3/repositorij-265?start=60>
3. Sertić-Bionda, K: PROCESI PRERADE NAFTE, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006.

1.Uvod

Ekonomija

1. gospodarstvo, imanje, privreda
2. razumno iskorištavanje dobara i znanja

Glavni sektori razvijene ekonomije

Poljoprivreda, šumarstvo i ribarstvo

Rudarstvo

Građevinarstvo

Industrija

Transport i komunikacije i električni, plinski i sanitarni servisi

Trgovina na veliko

Trgovina na malo

Financije, osiguranje i nekretnine

Drugi servisi, uključujući zdravstvo, obrazovanje, socijalne službe i zabavu

Vlada i vladine službe

Neklasificirane ustanove

Uvod

1.Uvod

Prema vrstama sirovina i finalnih proizvoda industrija se dijeli na niz grana i podvrsta među kojima su:

- ✓ proizvodnja električne energije
- ✓ proizvodnja i prerada ugljena
- ✓ **proizvodnja i prerada nafte**
- ✓ crna metalurgija
- ✓ metalurgija obojenih metala
- ✓ brodogradnja
- ✓ **kemijska industrija**
- ✓ industrija građevinskog materijala
- ✓ drvna industrija
- ✓ industrija papira
- ✓ tekstilna industrija
- ✓ industrija kože i obuće
- ✓ industrija gume
- ✓ prehrambena industrija itd.

Organska kemijska industrija, kao dio kemijske industrije, utječe na stupanj razvoja privrednih djelatnosti, na društveni i životni standard.

Svi proizvodni sektori troše kemijske proizvode kao reproduksijske proizvode - materijale, primjerice:

Poljoprivreda (pesticide, fungicide, PE folije za plastenike, umjetna gnojiva)

Građevinarstvo (ukrasni i zaštitni premazi, bitumeni, cement, PVC stolarija, PE cijevi za vodu, hidroizolacijske smole, ljepila, PS i PUR kao toplinska izolacija)

Elektroprivreda (oblaganje kabela, transformatorska ulja)

Saobraćaj (goriva, maziva, razni dijelovi iz polimera)

Prehrambena industrija (octena kiselina, aditivi, ambalažni materijali)

Sredstva široke potrošnje (sapuni, detergentsi, i dr.)

Organska kemijska industrija je industrijska grana složene strukture s obzirom na:

- ✓ broj proizvoda
- ✓ specifičnost primjene i reprodukcije proizvoda unutar drugih industrijskih grana
- ✓ mogućnost komparativnog iskorištavanja osnovnih sirovina (nafta, plin, ugljen, drvo) za proizvodnju istih ili različitih kemikalija povećane složenosti

Organska kemijska industrija nastala je tijekom prve polovice 19. stoljeća

sirovine:

- ✓ ugljen → katran kamenog ugljena → aromatski ugljikovodici
- ✓ acetilen (sporedni proizvod pri proizvodnji čelika, kasnije izravnom sintezom iz kalcijeva karbida)
- ✓ biološki izvori

1828. sintetizirana urea, H_2NCONH_2 , iz amonijaka i ugljikova(IV) oksida (organski spoj iz anorganskih kemikalija)

1845. sintetizirana je octena kiselina iz elemenata C, H_2 , O_2

1856. sintetiziran je CH_4 iz H_2S i CO_2 (Bertholet)

1858. objašnjena je struktura aromatskih spojeva

1862. proizveden je acetilen iz CaC_2

1860. uočena je vrijednost katrana kamenog ugljena dobivenog suhom destilacijom ugljena

zadnja dekada 19. stoljeća naziva se "zlatno doba" organske kemije

- ✓ razvitak industrije sintetičkih bojila (anilinski grimiz, indigo, fuksin, ftaleini, azo bojila, kinolin i kinolinska bojila itd.)
- ✓ razvitak anorganske kemijske industrije (sumporna kiselina, natrijev karbonat (soda))
- ✓ industrija eksploziva (Alfred Nobel - dinamit (smjesa nitroglicerina i infuzorijske zemlje))

Usporedo s razvojem bojila razvijali su se i procesi nitriranja, sulfoniranja, diazotacije i kopulacije, halogeniranja, kloriranja

početkom 20. stoljeća nastavlja se dinamičan razvoj kemijske industrije

- ✓ povećanje proizvodnje i prerade nafte
- ✓ naftne prerađevine postaju sirovinna osnova **organske kemijske industrije**
etilen (zamjena za skuplji aceten)
 drugi **α -olefini**
aromatski ugljikovodici
- ✓ prirodni plin (metan, sintezni plin (*smjesa vodika i ugljikova monoksida*))

Petrokemija je grana kemije i kemijskog inženjerstva koja proučava reakcije i procese dobivanja i svojstva proizvoda na temelju naftnih prerađevina i prirodnog plina, a koji ne služe kao goriva i maziva.

Naziv **petrokemija** nastao je iz engleske složenice **petrochemistry**, od riječi **petroleum** (nafta) i **chemistry** (kemija).

Petrokemikalije su industrijski čisti kemijski elementi i spojevi koji se proizvode uglavnom iz primarnih prerađevina nafte ili prirodnog plina, a ne služe kao goriva i maziva. Mogu biti organske i anorganske.

Prva petrokemijska kemikalija bila je čađa, proizvedena 1872. iz prirodnog plina.

- 1916. proizvedeni su izopropanol i aceton iz propilena dobivenog iz rafinerijskog plina
- 1927. proizveden je sintezni plin ($\text{CO} + \text{H}_2$) iz prirodnog plina
- 1930. sintetiziran je NH_3 , iz dušika dobivenog iz zraka i vodika iz metana pri visokom tlaku i temperaturi (F. Haber i C. Bosh, koncern BASF)
- 1933. proizveden je polietilen niske gustoće
- 1936. proizvedeni su glicerol i sintetički kaučuk
- 1937. proizvedeni su tetraetilolovo, acetaldehid i anhidrid octene kiseline
- 1938. proizvedena je adipinska kiselina i heksametilendiamin
- 1935. – 1940. proizvedeni su etilbenzen, stiren, VCM i urea

Nagli razvitak **petrokemije** odvija se tijekom II. svjetskog rata

Usavršava se proizvodnja

- ✓ aromatskih ugljikovodika: benzena, toluena, ksilena
- ✓ alkiliranih homologa benzena: etilbenzena, izopropil benzena (kumena)
- ✓ monomera stirena i butadiena

Svrha?

- proizvodnja eksploziva (TNT)
- poboljšanje kvalitete benzina za zrakoplove
- proizvodnja sintetičkog kaučuka iz stirena i butadiena

Povećava se i unaprjeđuje proizvodnja i rafinerijska prerada nafte

- ✓ novi procesi katalitičkog kreiranja i reformiranja povećavaju prinos motornog benzina s povećanim oktanskim brojem
- ✓ olefini koji nastaju kao sporedni produkti služe za dobivanje stirena, kumena, fenola, etanola, propanola, etilen-oksida, etilen-glikola, okosoalkohola, itd.

od 1950. do 1970. "zlatno doba" razvitka petrokemijske industrije

danas se u svijetu proizvede $650 \cdot 10^6$ t petrokemijskih proizvoda

1950. otkriće **stereospecifične polimerizacije**

(1963. Karl Ziegler i Giuliano Natta podijelili Nobelovu nagradu)

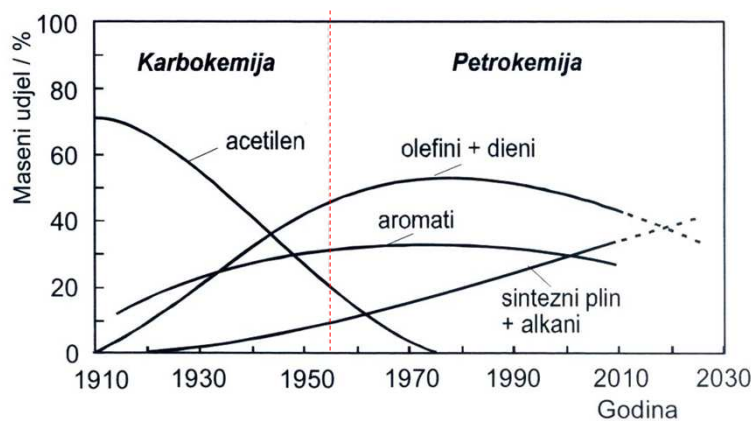
Ziegler je razvio stereospecifične katalizatore, a Natta ih je primjenio u procesu polimerizacije.

Nakon toga uslijedio je nagli razvoj proizvodnje polimernih materijala

- ✓ polietilen visoke gustoće (PE-HD)
- ✓ izotaktni polipropilen
- ✓ polimeri viših α -olefina i njihovi kopolimeri

21. stoljeće smatra se zlatnom erom plastike

Polimeri će se, osim za široku potrošnju, građevinarstvo, saobraćaj, svemirsku tehnologiju sve više koristiti u kompjutorskoj tehnologiji i to kao tekući kristali i vodiči električne struje.



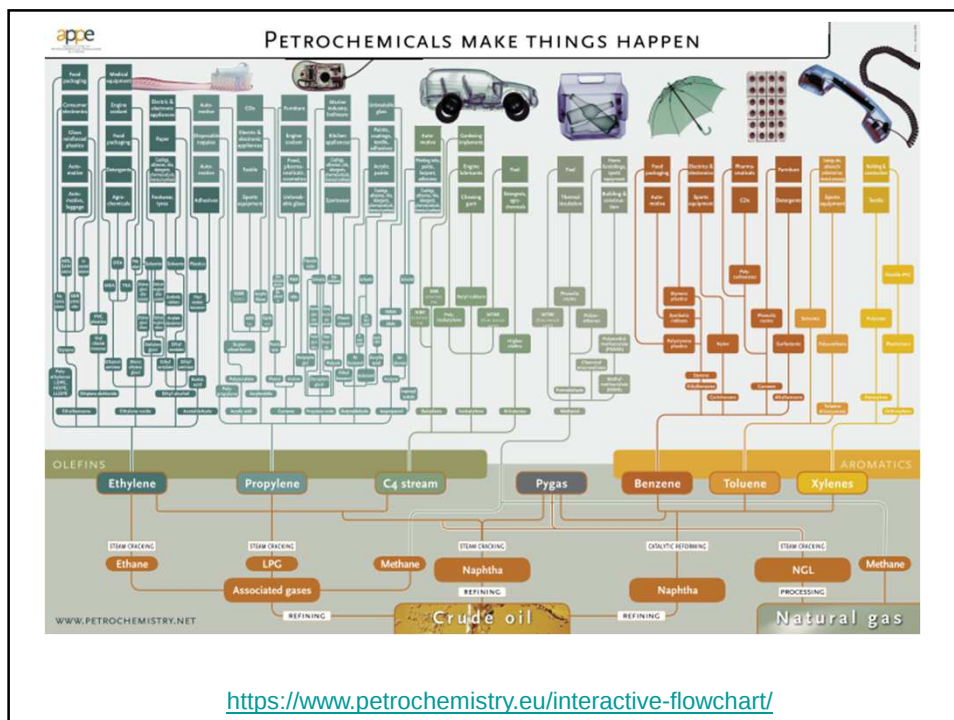
Razvitak i uporaba temeljnih sirovina organske kemijske industrije tijekom 20. stoljeća

Petrokemijske sirovine, odnosno temeljni proizvodi dobivaju se direktno iz naftnih ugljikovodika i prirodnog plina, a najvažniji su:

- ✓ etilen (eten)
- ✓ propilen (propen)
- ✓ butilen (buten)
- ✓ butadien
- ✓ benzen
- ✓ toluen
- ✓ ksilen
- ✓ sintezni plin (smjesa ugljikova monoksida i vodika)

Slijedi više od tri tisuće petrokemijskih međuproizvoda od kojih se dobivaju praktički svi proizvodi suvremene organske industrije.

Temeljno obilježje petrokemijske proizvodnje je velik broj dobivenih proizvoda od malog broja početnih sirovina.



Uvod

Najvažniji **proizvodi organske kemijske industrije** jesu:

- ✓ polimerni materijali
- ✓ sintetička vlakna i sintetički kaučuk
- ✓ sintetička goriva i maziva
- ✓ detergents i kozmetika
- ✓ farmaceutski proizvodi
- ✓ agrokemikalije (insekticidi i pesticidi)
- ✓ boje i lakove
- ✓ ljepila
- ✓ eksplozivni
- ✓ otapala
- ✓ aditivi

Danas se u svijetu proizvede i preradi više od

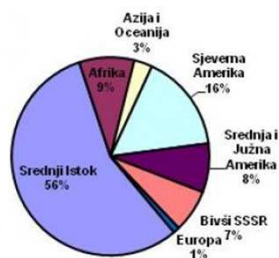
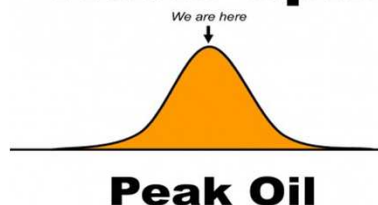
4 milijarde tona nafte i $2,8 \times 10^{12}$ Nm³ prirodnog plina

Od cjelokupno prerađenih količina nafte u razvijenim zemljama svega se **10 - 15%** troši za petrokemijsku industriju.

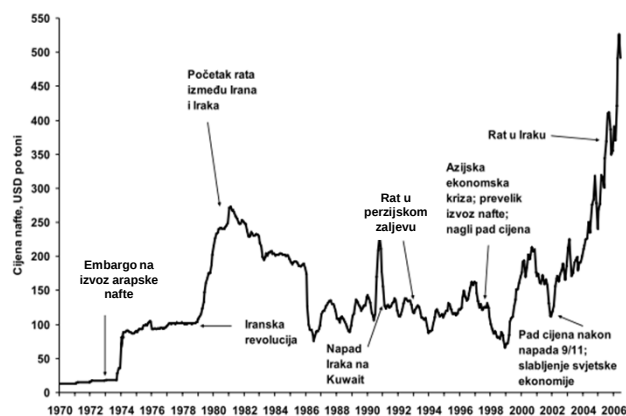
Zbog energetske krize petrokemijska proizvodnja sve više se usmjerava na prirodni plin i ukapljene naftne plinove (LPG, engl. *liquid petroleum gas*).

Kolike su preostale zalihe nafte?

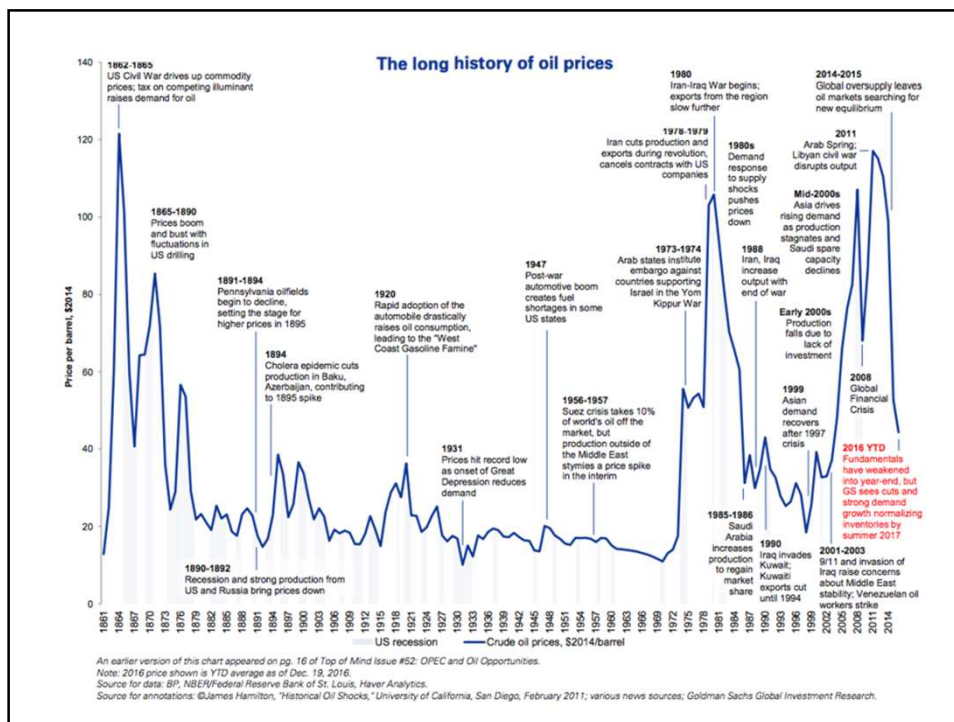
Wake up!!!



Svjetska proizvodnja i potrošnja nafte uvjetovana je energetskim potrebama, potrebama petrokemijske industrije. Cijena nafte ovisi o stanju u svjetskoj ekonomiji, proizvodnji i potražnji, te o mnogim drugim faktorima.



Cijena nafte u razdoblju od 1970. - 2006.



2. Nafta i prirodni plin- energenti i izvori petrokemikalija



prema staroperzijskoj riječi "nafta" - znoj zemlje

nafta = engl. petroleum, crude oil

treba razlikovati:

<u>engleski</u>	<u>hrvatski</u>
<i>petroleum</i>	sirova nafta
<i>crude oil</i>	sirova nafta
<i>naphta</i>	laki benzin (sirovina za proizvodnju petrokemikalija)
<i>gasoline, petrol</i>	benzin

petroleum na hrvatskom znači *petrolej*, sredstvo za rasvjetu

Nafta, kapljevita do polučvrsta prirodna tvar, nalazi se u zemljinoj kori, sastavljena je pretežno od smjese brojnih ugljikovodika, a uvijek sadrži i sumporove, dušikove i kisikove organske spojeve i u vrlo malim udjelima veći broj teških metala.

Prvi spomen nafte – prije 4000 godina.

Stari narodi su koristili naftu za razne namjene, ali samo onu koja je izlazila na površinu zemlje pod utjecajem slojnog tlaka.

Kinezi - koristili su je u medicinske svrhe

Babilonci - koristili su asfaltnu žbuku u gradnji

Perzijanci - koristili su naftu za premazivanje kanala za navodnjavanje

Egipćani - za balzamiranje

Feničani – kao lijekove, brtvila za brodove

Krajem 18. stoljeća ruski istraživači otkrili su naftu na Kavkazu, ali je ista bila odbačena kao bezvrijedna tekućina.

1823. braća Dubinin proveli su destilaciju nafte i dobivali ulje za rasvjetu

1848. konstruirana je prva petrolejska svjetiljka, za što je zaslužan Poljak Lukasiewicz. U nekoliko gradova Europe i Sjeverne Amerike uvedena je petrolejska rasvjeta.



27. 08. 1859. početak moderne proizvodnje nafte i naftne industrije
E. L. Drake je izvršio prvo uspješno bušenje (do 21 m dubine) u Pennsylvaniji kod mjesta Titusville. Dnevna proizvodnja oko 3 m³



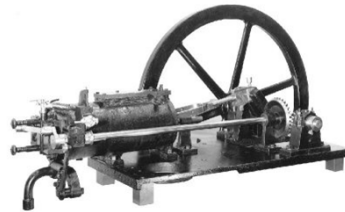
1860. svjetska proizvodnja nafte iznosila je 70 000 tona, od čega su SAD proizvodile 98 % te količine

- do kraja 19. stoljeća iz nafte su se dobivali uglavnom samo **kerozin** (petrolej) za rasvjetu i **loživo ulje**

od 1865. - ostatci destilacije koriste se kao maziva
- sagrađen prvi naftovod dužine 8 km

1888. - u SAD počinje proizvodnja mineralnih mazivih ulja.

1876. Nikola Otto - konstruirao motor s unutrašnjim sagorijevanjem.



1892. Rudolf Diesel konstruirao motor na pogon s plinskim uljem.



1900. godine svjetska proizvodnja nafte iznosila je 20 milijuna tona.

Razvitak motorizacije traži benzine dobrih antidetonarskih svojstava.

- u prerađu nafte uvode se procesi **reformiranja**, **polimerizacije** i **alkilacije**

1913. godine izgrađeno je prvo postrojenje za **toplinsko kreiranje**

1936. godine izgrađeno je prvo postrojenje za **katalitičko kreiranje**

Uvođenjem procesa **hidriranja** i **hidrokreiranja** u preradu nafte dobivaju se i plinoviti ugljikovodici (osnovna petrokemijska sirovina) što je uvjetovalo nagli razvoj organske sintetske kemije.

Uvođenjem **katalitičkog reformiranja** u rafinerijsku proizvodnju započela je i petrokemijska proizvodnja **aromata**.

Iz nafte i zemnog plina mogu se dobiti gotovo sve ishodne sirovinske komponente za organsku industriju pa je prerada nafte i plina po ekonomičnim kapacitetima postala praktički najjeftiniji i najuniverzalniji izvor sirovina za organsku sintezu.

U našoj zemlji su već 1855. godine izbušena 33 okna u Međimurju u svrhu dobivanja nafte rudarskim postupkom

- do 1918. god. pridobiveno je 7538 tona nafte (uglavnom na polju Selnica, Međimurje)

1940. godine pronađen je zemni plin kod Bujavice

1941. godine započela je proizvodnja na polju Gojlo

1943. na polju Lendava (Petišovci nafta, Dolina plin).

1882. godine započela je s radom Rafinerija u Rijeci, tada kao prva na Mediteranu.

U rafineriji je bilo:

- 12 destilacijskih kotlova
- 6 kotlova za redestilaciju
- 24 retorte za koks
- tvornica parafina
- rafiniranje petroleja, benzina i ulja



Rafinerija u Rijeci danas proizvodi tekuća goriva, parafin, bitumen, mineralne masti i motorna ulja.



Rafinerija u Sisku sagrađena je i radi od 1927. godine.

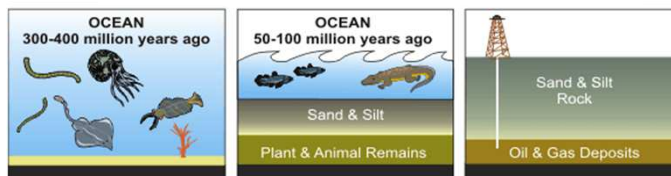
U svom sastavu ima:

- postrojenje za destilaciju nafte
- katalitički kreking
- katalitički reforming
- postrojenje za rafinaciju i odvajanje plinova
- postrojenje za rektifikaciju benzina
- kotlove za puhanje bitumena



Postanak nafte

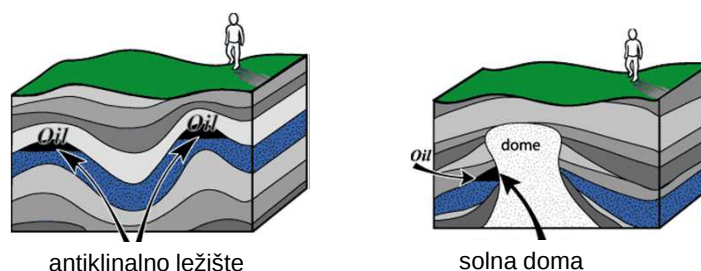
organska teorija o postanku nafte



U moru su živjele sitne morske životinje, morske alge i plankton u ogromnim količinama, a nakon ugibanja taložile su se na morskom dnu. Istovremeno su bujice i rijeke s kopna donosile ogromne količine mulja i smrvljenog materijala zajedno s uginulim živim bićima. Stari talog je na morskom dnu stalno zatrpavan novim količinama donešenog materijala. U uvjetima bez pristupa kisika nije se odvijao normalan raspad organskih tvari već je nastao mulj bogat natrulim a neraspadnutim živim bićima tzv. **sapropel**, koji je pod djelovanjem bakterija, tlaka i temperature uz kemijske i fizikalne promjene pretvoren u naftu i zemni plin. Od mjesta nastanka prodirali su ugljikovodici kroz pore i pukotine prema površini zaustavivši se u pogodnim oblicima šupljikavih stijena (sedimentne stijene: pijesak, pješčara, lapori, vapnenci i dolomiti) iznad kojih se nalazio gusti, nepropusni pokrivač koji je spriječio njihovo daljnje prodiranje (glina, škriljci, nepropusni lapori).

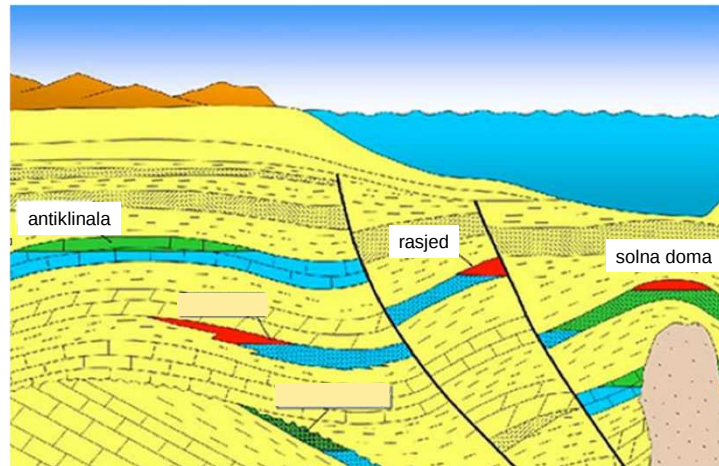
<http://www.youtube.com/watch?v=rgrUwPWjj2Q&feature=related>

Geološki prikladne strukturne forme za akumulaciju nafte često su **dome** i **antiklinale** nastale boranjem zemljine kore.



Ležište nafte ili **zemnog plina** jeste jedinična akumulacija gospodarske vrijednosti, zatvorena unutar dijela kolektorskih stijena, tako da čini hidrodinamičku cjelinu pa su u ležištu svi fluidi pod istim tlakom. Najvažnije svojstvo ležišta je propusnost kolektorske stijene, dok izolacijska stijena treba biti praktički nepropusna (pokrov ili oblog).

stijena
nafta
prirodni plin
voda



Jedno ili više ležišta nafte i plina čine **naftno polje**.



Nalazišta nafte i plina razmještena su u gotovo svim dijelovima zemljine kore, unutar kontinenata i u priobalnim područjima. Velike akumulacije nafte i plina su također u udaljenim i u dubljim podmorskim i preookeanskim područjima.

Na svjetskoj razini potvrđene zalihe nafte i plina iznose 201 milijardu m³, što uz sadašnju proizvodnju od oko 4 milijarde m³ na godinu jamči vijek trajanje nafte u sljedećih pedeset godina.

Metanski hidrati predstavljaju molekule prirodnog plina zarobljene unutar zaleđene vode – leda. Plin se nalazi čvrsto nabijen unutar leda, a procjene o njegovoj količini svima zaustavljaju dah. Samo ispod **permafrosta** (sloj neprekidno smrznutog tla), resursi se procjenjuju između 140 i 400.000 milijardi m³.

Procjenjuje se da se ispod oceana nalazi između 850 i 1.400.000 milijardi m³ prirodnog plina.

Nalazišta nafte i plina u Hrvatskoj:

Panonski bazen (murska, dravska, savska depresija)
Vanjski Dinaridi
Jadransko podmorje

Najpoznatija su polja:

Šumečani, Bunjani, Kloštar Ivanič, Lipovljani, Mramor Brdo, Dugo Selo, Jagnjevdovc, Stružec, Petišovci, Molve, Beničanci, Okoli.

Na Braču (na dubini od 6047 m) nalaz plina

U Jadranskom podmorju (zadarski i istarski akvatorij)

NAJSTARIJA CENTRALNA platforma je Ivana A a druga je Ivana K; one su do sada bile jedine platforme sa stalnom posadom od 17 platformi u sjevernom Jadranu koje crpe plin iz ukupno devet polja



ISTRAŽIVANJE NAFTE

Pod istraživanjem ili **prospekcijom ležišta** podrazumijeva se prikupljanje podataka o općoj geološkoj i geotektonskoj strukturi podzemnih slojeva na osnovi kojih se mogu izdvojiti potencijalna naftonosna područja (perspektivna) od ostalih (neperspektivnih) područja.

BUŠENJE U ISTRAŽIVANJU I EKSPLOATACIJI LEŽIŠTA

Bušenje - u načelu predstavlja izradbu vertikalnih bušotina tzv. vertikalno usmjereno bušenje.

- istražna bušotina
- proizvodna bušotina

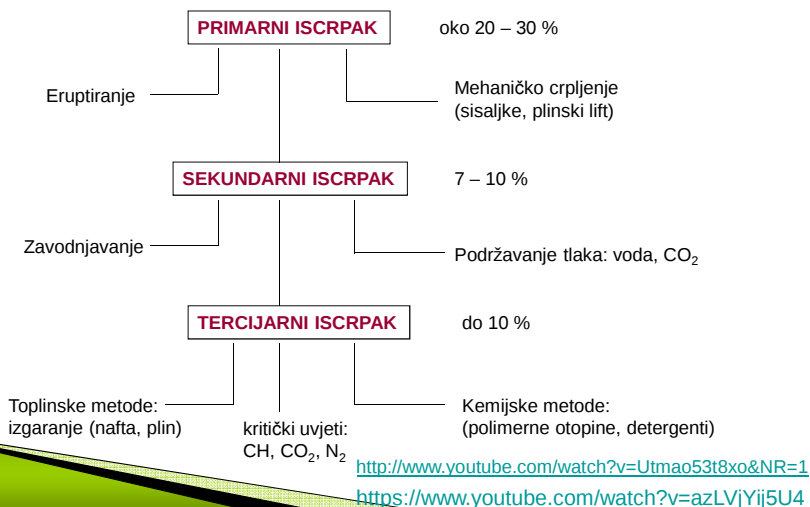
Metode bušenja:

- udarno
- rotacijsko

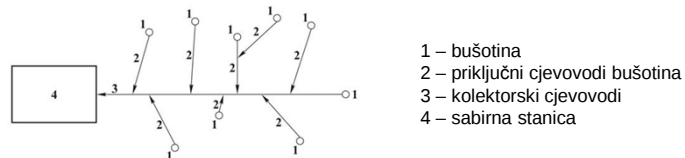
<http://www.youtube.com/watch?v=x74-E990S0k&feature=related>

U ležištima se nafta nalazi na velikom dubinama i do 8 000 m, pri temperaturi 300 °C i tlaku 150 bara.

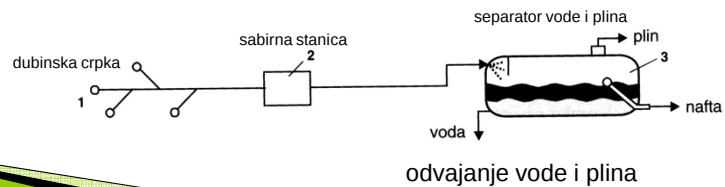
Proces proizvodnje (pridobivanja, eksploatacije) nafte iz ležišta provodi se u tri stupnja:



- jedna bušotina iscrpljuje naftni sloj u polumjeru od 100 m
- za 15-25 bušotina gradi se 1 sabirna stanica



- broj sabirnih stanica ovisi o veličini naftnog polja
- glavni uređaji stanice su **separatori** i **spremnici**.



Priprema nafte za transport – obuhvaća izdvajanje vode i plina iz nafte.

Sirova nafta prosječno po jednoj toni sadrži:

- 50 do 100 m³ plinova: H₂S, CO₂, C₁-C₄ ugljikovodici
- 200 do 300 kg vode uz prisutnost otopljenih soli i ostalih nečistoća.

Transport nafte - vrlo važna gospodarska grana

- dominiraju naftovodi i specijalno opremljena plovila, tzv. tankeri
- rjeđe se koriste željezničke i automobilske cisterne kojima se većinom prevoze proizvodi dobiveni iz nafte



Moderni naftovodi složene su instalacije koje obuhvaćaju

- ✓ otpremne postaje
- ✓ magistralne naftovode
- ✓ međupostaje
- ✓ prihvatne postaje
- ✓ postaje za grijanje i za katodnu zaštitu
- ✓ sustave za daljinsko upravljanje
- ✓ pogone za održavanje



2.1. Prirodni plin

Prirodni plin je, uz ugljen i ostala čvrsta goriva, jedini primarni oblik energije koji se može neposredno upotrebljavati.

Svi ostali oblici energije:

nafta	transformacija u →	naftne derivate
vodena snaga		električnu energiju
nuklearno gorivo		vodenu paru
nekonvencionalni oblici energije		vrelu vodu

Za energetske transformacije potrebno je sagraditi postrojenja, što zahtijeva velike investicije, a neminovni su i veći ili manji gubitci energije.

Prirodni plin može se neposredno upotrijebiti:

- ✓ u širokoj potrošnji za zagrijavanje prostorija i pripremu tople vode
- ✓ u industriji kao izvor topline za postizanje visokih temperatura (u metalurgiji, kemijskoj, prehrambenoj, staklarskoj, keramičarskoj i drugim industrijama)
- ✓ kao gorivo u termoelekttranama.

Prirodni plin prije svega služi kao **energent**, a zatim kao jedna od temeljnih **sirovina** petrokemijske industrije.

<https://www.youtube.com/watch?v=BXi14Dr0Cj4>

Plin je ekološki najpovoljnije gorivo i ima u odnosu na ostala fosilna goriva izrazite prednosti pri izgaranju.

Za istu količinu proizvedene energije potrebna je 3 puta manja masa plina od mase ugljena i 50 % manje plina nego mazuta.

Količine CO_2 nastale pri tome su u sličnom omjeru. Dušikovi oksidi su jedini štetni polutanti koji nastaju nakon izgaranja plina, ali nastaju još uvijek u manjim količinama nego pri izgaranju ugljena i mazuta. Zanimljivo je i količina SO_2 te krutih čestica stvorenih pri izgaranju plina, u odnosu na količinu stvorenu pri izgaranju krutih goriva.

Uporaba plina u svijetu i dalje će se povećavati jer se plin smatra energentom 21. stoljeća.

Kakva je situacija u Hrvatskoj?

Hrvatska ima prirodnoga plina iz vlastitih izvora, iako nedostavno, ali više nego drugih energenata - nalazišta (najveća) Molve u Podravini i sjeverni Jadran

Prirodni plin je smjesa nižih ugljikovodika i anorganskih spojeva i plinova.

Najveći udjel u smjesi ima **metan, CH_4** , (više od 70 %), zatim **etan, propan** i ostali viši članovi homolognog niza alkana.

U prirodnom plinu ima i neugljikovodičnih sastojaka, plinova CO_2 , N_2 , H_2S , COS (karbonil sulfid-otrovan), H_2O , He, Ar, Ne, H_2 te žive. Njihov je udjel različit i iznosi do nekoliko %, a može biti i veći pa je primjerice kiseli plin onaj koji sadrži znatan udjel CO_2 i H_2S .

Sastav plina ovisi o tipu ležišta s kojeg se plin pridobiva. Ovisno o tipu ležišta postoje i različiti nazivi za vrste prirodnog plina:

- ✓ **Prirodni plin** iz plinskih ležišta (suhi plin-bez viših ugljikovodika)
- ✓ **Kondenzatni plin** (plinski kondenzat) iz plinsko-kondenzatnih ležišta – plin koji sadrži tekuće ugljikovodike ($\text{C}_5\text{-C}_{30}$), koji se izdvajaju iz prirodnog plina destilacijom pri atmosferskom tlaku, a najviše se upotrebljava kao "laki benzin" ili petrokemijska sirovina
- ✓ **Naftni (kaptažni) plin** iz naftnih ležišta (mokri plin) – prirodni plin otopljen u ležišnim uvjetima u nafti ili izdvojen u ležištu iznad nafte u plinskoj kapi

Primjer sastava fluida u ležištima ugljikovodika (mas %)

Sastav plina	Suhi plin	Mokri plin	Plin iz plinsko-konden. ležišta
metan	94,41	78,87	70,95
etan	1,44	6,61	8,21
propan	0,34	3,32	3,37
i- butan	0,04	0,71	0,76
n-butan	0,10	1,32	1,61
i-pentan	0,04	0,57	0,77
n-pentan	0,64	0,60	0,54
heksan	0,04	0,92	1,47
heptan i viši ugljikovodici	0,44	3,34	10,88
dušik	0,30	1,79	0,88
ugljik-dioksid	2,78	1,94	0,53
sumporovodik	0,00	0,11	0,02

Sastav plina iz plinskih polja Molve, Kalinovac i Stari Gradec (vol %)

Sastav plina	Molve	Kalinovac	Stari Gradec
metan	71,710	69,969	66,495
etan	3,259	6,760	7,185
propan	1,017	2,349	2,833
i-butan	0,204	0,632	0,916
n-butan	0,227	0,745	1,212
i-pentan	0,088	0,392	0,670
n-pentan	0,057	0,340	0,626
heksan	0,109	0,762	1,369
heptan	0,061	0,856	0,494
oktan	0,041	0,594	1,196
nonan	0,044	0,486	0,853
dekan i viši			
ugljikovodici	0,279	2,566	5,179
dušik	1,640	1,327	0,942
ugljik-dioksid	21,647	12,170	9,023
sumporovodik	0,007	0,007	0,007

Da bi prirodni plin iz podzemnih ležišta dobio svojstva koja se mogu ekonomski vrednovati mora proći nekoliko faza koje obuhvaćaju:

1. **Izradbu bušotine** - nakon izrade kanala bušotine potrebno je ugraditi podzemnu i nadzemnu bušotinsku opremu. U kanal bušotine ugrade se zaštitne cijevi do dubine ležišta plina. Time se osigurava kanal bušotine od urušavanja, a kroz njega plin dotječe iz podzemlja do površine zemlje. Nadzemna bušotinska oprema - obuhvaća ugradnju erupcijskog uređaja sastavljenog uglavnom od zapornih tijela koja omogućavaju kontrolirani rad bušotine (otvaranje i zatvaranje protoka plina, regulaciju proizvodnih količina).
2. Na plinskom polju vrši se **odvajanje kapljeviti ugljikovodika i vode od plina** (dehidracija) kako zbog pada temperature u plinovodu ne bi došlo do ukapljivanja na putu do potrošača ili do postrojenja za konačnu preradu. Da bi se to ostvarilo plin iz bušotine vodi se priključnim plinovodom do postrojenja za pripremu plina tzv. *plinske stanice*.

Na plinskom polju Molve u Podravini (najveće nalazište plina u RH) su tri stanice: CPS Molve I (1980.) kapaciteta 10^6 m³/dan, Molve II (1984.) 3×10^6 m³/dan i CPS Molve III (1992.) 5×10^6 m³/dan.

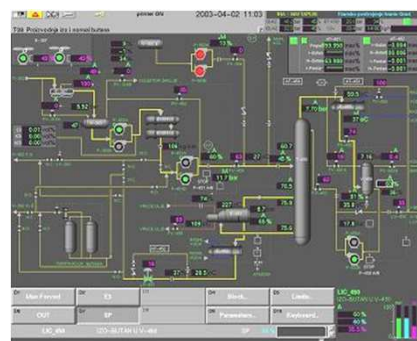
Plinska stanica sadržava:

- ✓postrojenje za odvajanje plina od tekućih ugljikovodika (**degazolinaža**)
- ✓postrojenje za uklanjanje vode (**dehidracija**)
- ✓kompresorsku stanicu.

Po potrebi plinska stanica sadrži još postrojenje za čišćenje plina od CO₂, H₂S i Hg što ovisi o kvaliteti plina i njegovoj daljnjoj upotrebi.



CPS Molve



Procesna slika na operaterskoj stanici

2.1.1. Proces i obrade prirodnog plina

razvrstavaju se u nekoliko zasebnih cjelina:

a) uklanjanje kiselih plinova (CO_2 , H_2S , COS) i tragova žive

Kiseli plinovi su nepoželjni jer su uglavnom otrovni i korozivni

b) pretvorba sumporovodika u elementarni sumpor

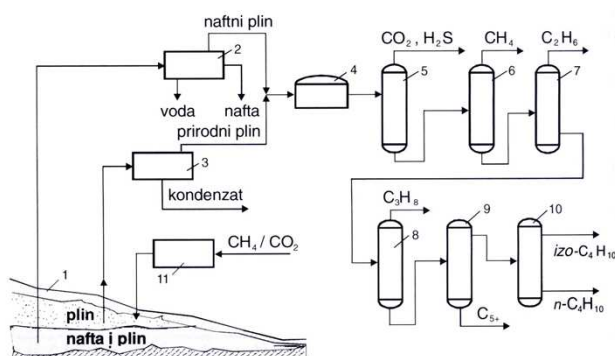
c) uklanjanje vlage

Voda u prirodnom plinu, pod određenim uvjetima, može uzrokovati koroziju, a s ugljikovodicima pod tlakom i nižim temperaturama stvara krute hidrate koji otežavaju transport i skladištenje.

d) odvajanje viših ugljikovodika, C_{2+} (degazolinaža)

Viši ugljikovodici služe kao zasebne sirovine: etan, propan/butan, pentan,...

Shema proizvodnje i prerade prirodnog plina



- 1 - naftna i plinska bušotina
- 2 - odvajanje nafte, naftnog plina i vode
- 3 - odvajanje prirodnog plina i kondenzata
- 4 - plinska stanica
- 5 - odvajanje kiselih plinova
- 6 - odvajanje metana
- 7 - odvajanje etana
- 8 - odvajanje propana
- 9 - odvajanje benzina (C_{5+} , "gazolin")
- 10 - odvajanje butana
- 11 - utiskivanje plinova (sekundarni iscrpak)

2.2. Nafta - kemijski sastav

Nafta, kapljevita do polučvrsta prirodna tvar, nalazi se u zemljinoj kori, sastavljena je pretežno od smjese brojnih ugljikovodika, a uvijek sadrži i sumporove, dušikove i kisikove organske spojeve i u vrlo malim udjelima veći broj metala.

- ✓ ugljikovodici su u nafti zastupljeni s više od 75 %
- ✓ molekule ugljikovodika sadrže C_1 - C_{60} atoma ili čak i više
- ✓ molekulska masa ovih spojeva iznosi od 16 do 10 000 g mol⁻¹

Udjel ugljikovodika u nafti ovisi o podrijetlu

- od 50 % u "teškoj" meksičkoj nafti do 98 % u "lakoj" pensilvanijskoj nafti

Procjenjuje se da nafta sadrži oko 3 000 ugljikovodika

- oko 600 ih je strukturno identificirano

- postupci obrade nafte uglavnom su definirani neugljikovodičnim spojevima (sumpora, kisika i dušika)

Prosječni elementarni sastav nafte:

ugljik	84 – 87 %
vodik	11 – 14 %
sumpor	0,1 – 3,0 % (najviše do 7 %)
dušik	0,1 – 0,6 % (najviše do 3 %)
kisik	0,1 – 1,5 % (najviše do 2 %)
metali	0,01 – 0,03 %
(oko 40 elemenata: V, Ni, Cr, Fe, Al, Si, Ca, Mg, K,)	

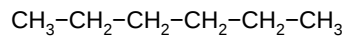
Ugljikovodici koji se nalaze u nafti pripadaju sljedećim skupinama:

- ✓ **alkani**: n-, izo-, granati
- ✓ **cikloalkani**
- ✓ **aromati**

Nafta ne sadržava alkene ni alkine, ali oni nastaju sekundarnim procesima prerade.

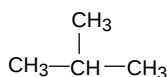
U naftnoj industriji češće se za ugljikovodike upotrebljavaju trivijalni nazivi navedeni u zagradama.

Alkani (parafini), opće formule $C_n H_{2n+2}$ - **zasićeni alifatski ugljikovodici**
- normalni (ravnolančani)

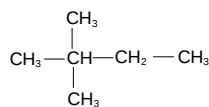


***n*-heksan**

- razgranati (izoalkani, izoparafini) - sadrže metilnu skupinu ($-CH_3$) ili druge alkilne skupine duž lanca



izobutan



2,2-dimetilbutan

treba razlikovati !

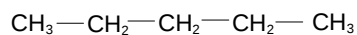
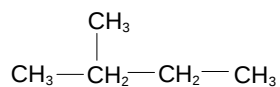
PARAFINI - alkani- zasićeni alifatski ugljikovodici

PARAFIN - smjesa alkana, tj. parafinskih ugljikovodika sa C_{18} - C_{55} ugljikovih atoma u lancu

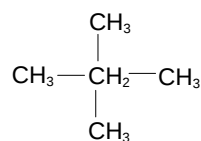
Vrelišta i tališta *n*-alkana

	Naziv	Formula	$t_v / ^\circ C$	$t_t / ^\circ C$	Naziv	Formula	$t_v / ^\circ C$	$t_t / ^\circ C$
plinovi	Metan	CH_4	-164	-182	Oktadekan	$C_{18}H_{38}$	317	28
	Etan	C_2H_6	-89	-183	Nonadekan	$C_{19}H_{40}$	330	32
	Propan	C_3H_8	-42	-190	$t_v / ^\circ C$ (15 mm Hg)			
	Butan	C_4H_{10}	1	-138				
kapljevine	Pentan	C_5H_{12}	36	-130	Ikosan	$C_{20}H_{42}$	208	37
	Heksan	C_6H_{14}	69	-95	Unkosan	$C_{21}H_{44}$	219	40
	Heptan	C_7H_{16}	98	-91	Dokosan	$C_{22}H_{46}$	230	44
	Oktan	C_8H_{18}	126	-57	Trikosan	$C_{23}H_{48}$	240	48
	Nonan	C_9H_{20}	151	-51	Tetrakosan	$C_{24}H_{50}$	250	51
	Dekan	$C_{10}H_{22}$	174	-30	Pentakosan	$C_{25}H_{52}$	259	54
	Undekan	$C_{11}H_{24}$	196	-26	Trikontan	$C_{30}H_{62}$	303	66
	Dodekan	$C_{12}H_{26}$	215	-12	Untrikontan	$C_{31}H_{64}$	312	68
	Tridekan	$C_{13}H_{28}$	234	-6	Dotrikontan	$C_{32}H_{66}$	320	70
	Tetradekan	$C_{14}H_{30}$	252	5	Pentatrikontan	$C_{35}H_{72}$	344	75
	Pentadekan	$C_{15}H_{32}$	270	10	Pentakontan	$C_{50}H_{102}$		92
	Heksadekan	$C_{16}H_{34}$	287	18,1	Heksakontan	$C_{60}H_{122}$		99
	Heptadekan	$C_{17}H_{36}$	303	22,5	Heptakontan	$C_{70}H_{142}$		105

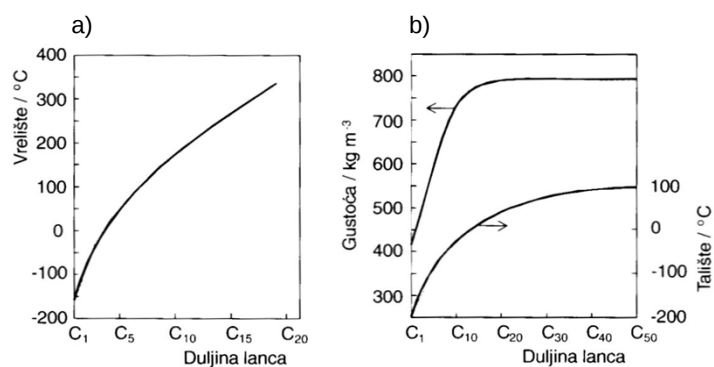
homologni niz parafina

 C_1 - C_4 - plinoviti ugljikovodici (pri normalnim uvjetima) C_5 - C_{16} - kapljevine C_{17+} - čvrste tvari*n*-parafini imaju viša vrelišta od *izo*-parafina*n*-pentan $t_v = 36^\circ\text{C}$ 

2-metil-butan

 $t_v = 28^\circ\text{C}$ 

2,2-dimetil-propan

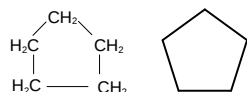
 $t_v = -10^\circ\text{C}$ 

Vrelišta (a), odnosno gustoća i tališta (b) n-alkana u ovisnosti o duljini ugljikovodičnog lanca

Cikloalkani (cikloparafini, **nafteni**), opće formule $C_n H_{2n}$

-zasićeni ciklički ugljikovodici

- najzastupljenija skupina ugljikovodika u nafti (25 - 75 %), nalaze se u svim vrstama nafte i svim frakcijama, pa se zato i zovu **nafteni**



ciklopentan

vrelišta, tališta i gustoća **cikloparafina** većih su vrijednosti od analognih **n-parafina**

ugljikovodik:	$n-C_4H_{10}$		$n-C_5H_{12}$		$n-C_6H_{14}$	
vrelište / °C	1	12	36	49	69	81

S obzirom na strukturu cikloalkani mogu biti:

Monociklički
cikloparafini

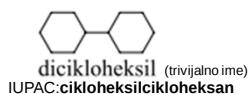


ciklopentan

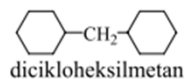


cikloheksan

Biciklički cikloparafini
(združeni prsteni)

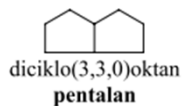


dicykloheksil (trivijalno ime)
IUPAC: cikloheksilcikloheksan

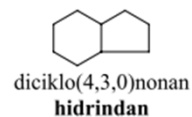


dicykloheksilmetan

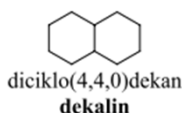
Kondenzirani
cikloparafini



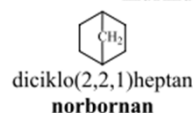
dicyklo(3,3,0)oktan
pentalan



dicyklo(4,3,0)nonan
hidrindan



dicyklo(4,4,0)dekan
dekalin



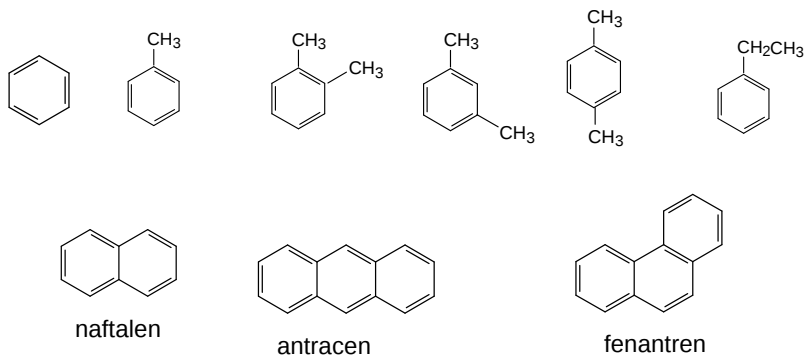
dicyklo(2,2,1)heptan
norbornan



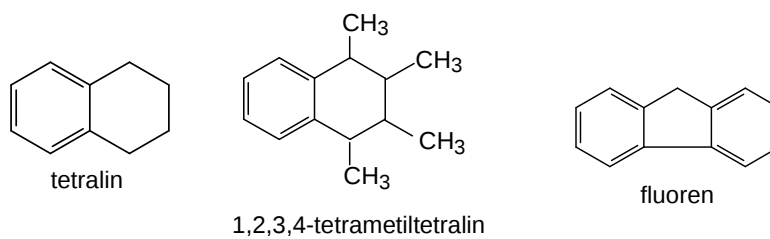
tricyklo(3,3,1,1)dekan
(tri cikloheksanska prstena u konfiguraciji stolca)

Aromati (areni) - ugljikovodici čija je osnova šesteročlani benzenski prsten
 - u nafti se nalaze s udjelom 10 - 20 % (iznimno do 30 %)

najznačajniji aromati u nafti su: **benzen, toluen, o-, m-, i p - ksilen, etilbenzen, naftalen** i njegovi derivati



Hibridni ugljikovodici - ugljikovodici koji sadrže strukturne karakteristike
aromata i cikloparafina



Tetra- i penta- ciklički hibridni ugljikovodici nađeni su u teškim frakcijama plinskih i mazivih ulja

Neugljikovodici

osim ugljikovodika kao temeljne komponente, sve nafte sadrže i druge spojeve:

- ✓ sumporove
- ✓ kisikove
- ✓ dušikove
- ✓ veliki broj metala u malim količinama.

Ovi se spojevi pri preradi nafte koncentriraju uglavnom u težim frakcijama i u nehlapljivim ostacima.

Sumporovi spojevi

(nepoželjni, katalitički otrovi, korozivni, ekološki štetni)

- u nafti su obično zastupljeni u količinama 0,05 - 2 %, izuzetno, primjerice meksičke nafte i do 5% a bahreinska nafta i do 7 % sumpora

Sumpor može biti anorganski ili organski.

Anorganski sumpor: H_2S , S (otopljen u nafti)

Organski sumpor:

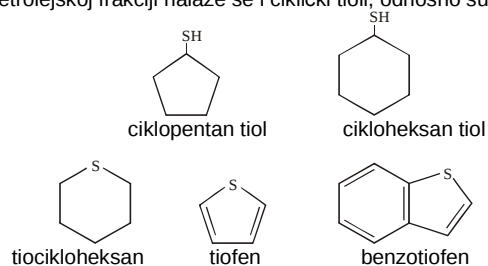
- | | | | |
|------------------------|------------------|---|-----------------|
| ✓ merkaptani ili tioli | R-SH | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$ | butil merkaptan |
| ✓ sulfidi ili tioeteri | R-S-R | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_3$ | dietil sulfid |
| ✓ disulfidi | R-S-S-R | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH}_3$ | dietil disulfid |

R = -alkan, -cikloalkan, -fenil

Merkaptani

- dolaze uglavnom u frakcijama koje imaju područje vrelišta ispod 200 °C
- nositelji neželjenog mirisa i kiselih svojstava

U petrolejskoj frakciji nalaze se i ciklički tioli, odnosno sulfidi, primjerice:



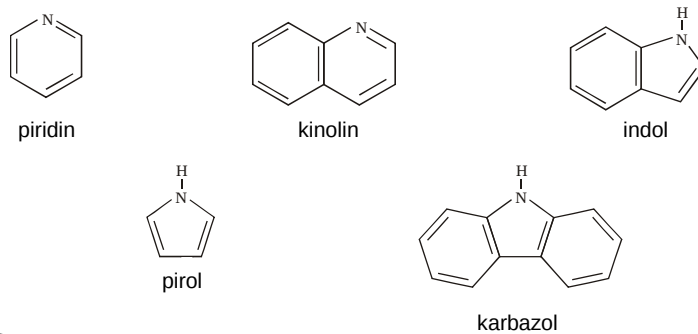
Idući od lakše vrijućih frakcija (benzini) prema težim, sumporni spojevi imaju sve složenije strukture (policiklički).

Dušikovi spojevi

U nafti su najčešće prisutni u količini manjoj od 1 %, iznimno 1 %.

U frakcijama lakšim od petroleja (benzini) su u tragovima, dok je njihov sadržaj najveći u destilacijskim ostacima.

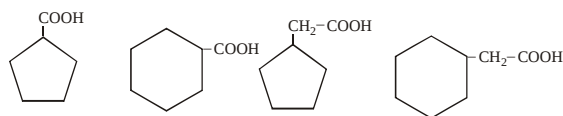
Najčešći dušikovi spojevi koji se nalaze u nafti i derivatima jesu:



Kisikovi spojevi

- nalaze se u nafti s masenim udjelom kisika oko 0,1 %, odnosno kisikovih spojeva 2-3 %
- pretežno kao: slabe kiseline-karboksilne kiseline, fenoli i krezoli
esteri, ketoni, amidi

Karboksilne kiseline izводе se od monocikličkih naftena i nazivaju se *naftenskim kiselinama* - *vrlo su korozivne*, poput masnih kiselina, pri povišenim temperaturama u prisustvu vode s metalima stvaraju soli



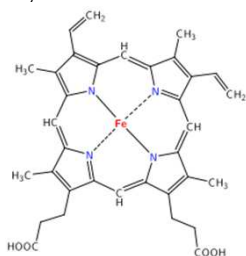
naftenske kiseline

Dolazni spojevi anorganskih soli topljivih u vodi, uglavnom su to kloridi i sulfati **Na**, **K**, **Mg** i **Ca**.

Uklanjaju se u postupcima odsoljavanja sirove nafte.

Zn, **Ti**, **Ca** i **Mg** dolaze u obliku **organometalnih sapuna**, koji djeluju kao stabilizatori emulzije

V, **Ni**, **Fe** i **Co** dolaze u obliku **porfirina**, koji su vrlo stabilni kompleksi.



porfirin

Porfirini – četiri pirolna prstena povezana s metalom (V, Ni, Fe, Co). Ovo su vrlo stabilni kompleksi, snažni katalitički otrovi u procesima kreiranja, imaju površinski aktivna svojstva te potpomažu stvaranje stabilnih emulzija nafte s vodom.

3. *Procesi i proizvodi prerade nafte*

- ✓ nafta se sastoji od velikog broja ugljikovodika i drugih spojeva, s velikim razlikama u svojstvima, osobito naponu para i vrelištima od nekoliko stotina stupnjeva (20 - 700°C)
- ✓ ne može se izravno upotrebljavati ni kao gorivo niti kao kemijska sirovina
- ✓ uporabni naftni proizvodi dobivaju se njezinom preradom, izdvajanjem pojedinih skupina komponenata

Rafinerije - složene tehnološke cjeline za preradu nafte, sastoje se od većeg broja procesnih jedinica



Procesi prerade mogu se razvrstati na sljedeće skupine:

- ✓ procesi **odvajanja** (separacijski procesi) — *primarni procesi*
- ✓ procesi **pretvorbe** (konverzijski procesi)
- ✓ procesi **obrade** (proces čišćenja) — *sekundarni procesi*

U rafinerijskoj preradi najvažniji *primarni* proces je **destilacija**

Sekundarnim procesima (konverzijskim i postupcima obrade) postiže se sljedeće:

- ✓ povećanje iscrpka na vrjednijim proizvodima (benzini, dieselsko i mlazno gorivo) za 30 - 35 %
- ✓ poboljšanje kvalitete primarnih destilata
- ✓ poboljšanje kvalitete proizvoda poput loživog ulja, bitumena i koksa
- ✓ proizvodnja mazivih ulja i masti
- ✓ dobivanje sirovina za petrokemijsku proizvodnju (plinovitih alkana, alkena i aromatskih ugljikovodika)

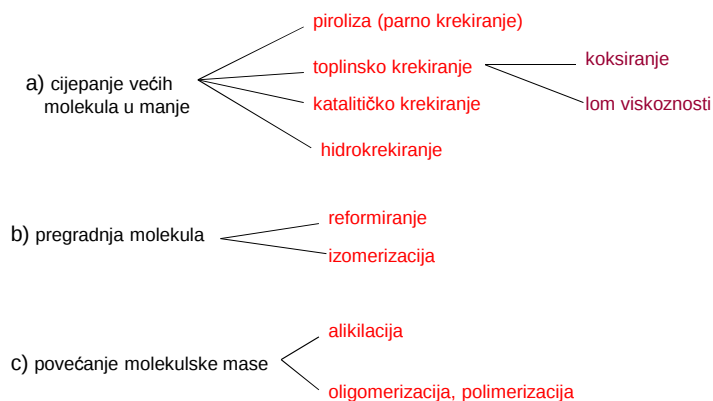
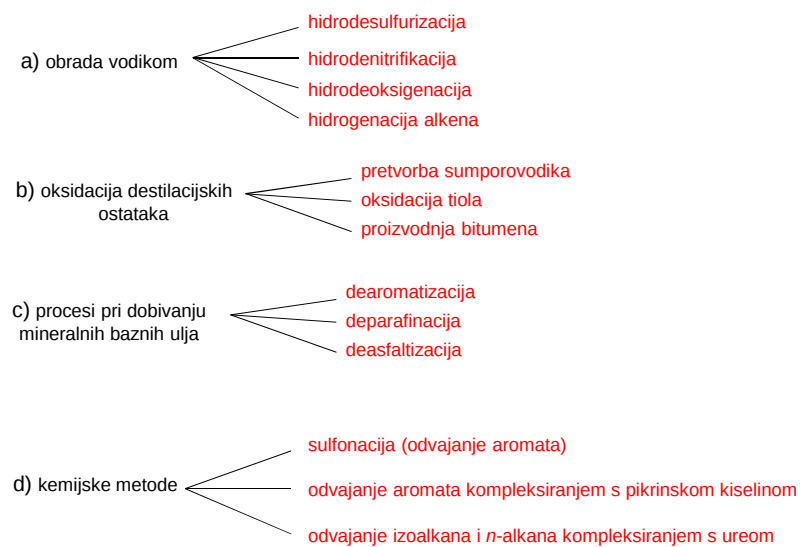
Procesi odvajanja (separacijski, primarni procesi)

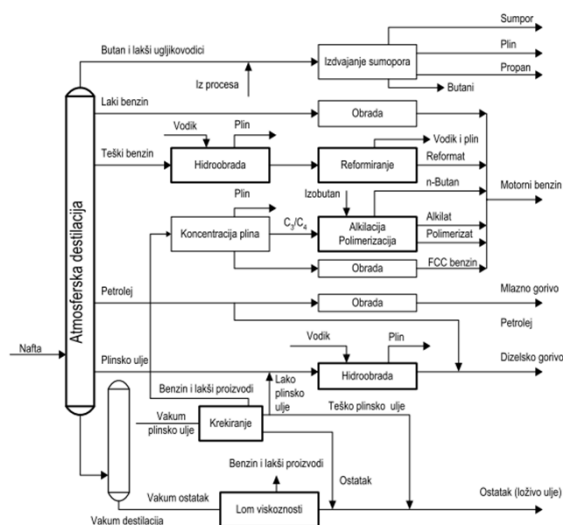
To su procesi kojima se pri preradi nafte ne mijenja ni veličina niti struktura molekula prisutnih ugljikovodika, a sastoji se od jediničnih operacija:

- ✓ **destilacija**: atmosferska i vakuumaska
- ✓ **destilacija**: ekstraktivna, azeotropna, destilacija vodenom parom
- ✓ **apsorpcija, adsorpcija, desorpcija, ekstrakcija, kristalizacija** itd.

Procesi pretvorbe (konverzijski, sekundarni procesi)

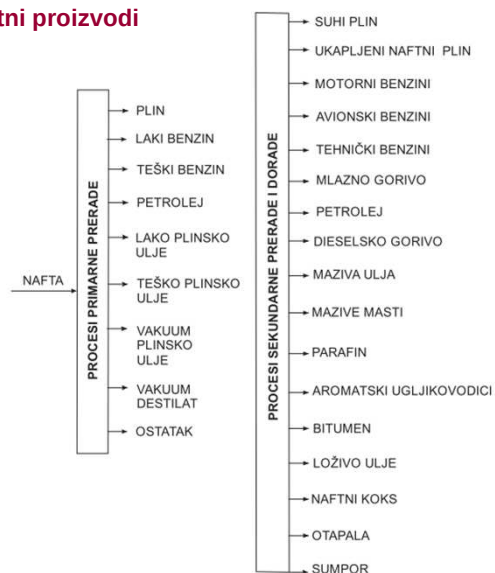
To su procesi kojima se mijenja veličina i/ili struktura naftnih ugljikovodičnih molekula, pa se prema vrst kemijske pretvorbe dijele:

**Procesi obrade** (čišćenja, sekundarni procesi)



Shematski prikaz rafinerijske prerade nafte

Temeljni naftni proizvodi



Shematski prikaz produkata primarnih i sekundarnih procesa prerade nafte

Preradom nafte dobiva se više od 600 proizvoda

Temeljne skupine naftnih proizvoda:

- ✓ **goriva** (motorni benzin, dieselska, turbinska i mlazna goriva)
- ✓ **loživa ulja** (lako i teško)
- ✓ **mineralna maziva ulja**
- ✓ **otapala**
- ✓ **petrolejski koks**
- ✓ **bitumen**
- ✓ **parafinski vosak**
- ✓ **ukapljeni naftni plin**
- ✓ sirovine petrokemijske industrije: - **aromati** (benzen, toluen, ksileni)
- **niži alkeni** (olefini)

3.1. Procesi odvajanja

Nafta je smjesa ugljikovodika koji vriju pri temperaturama od **-150 °C** do **+700 °C**.

Prerada nafte u rafineriji započinje **frakcijskom** destilacijom sirove nafte pri **atmosferskom tlaku** pri čemu se dobivaju primarni produkti, tj. nekoliko temeljnih frakcija (rezova, *engl. cuts*).

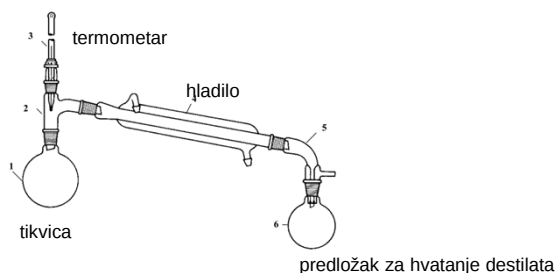
Atmosferskom destilacijom odvajaju se frakcije nižeg vrelišta, najviše do 400 °C. Ostatak atmosferske destilacije upućuje se na vakuum destilaciju, gdje se dobivaju vrjedniji destilati.

Destilacija je postupak kod kojeg se tekućina zagrijava i prevodi u paru, a nastala para odvodi i hlađenjem kondenzira (ukapluje). Kondenzat (destilat) sakuplja se u drugoj posudi.

Hlapljivost tekućine ovisi o njezinu tlaku para. Svaka je tekućina u ravnoteži s parom koja se nalazi iznad tekućine. Tlak para tekućine ovisan je o vrsti tvari i temperaturi. Povećanjem temperature tlak para tekućine raste

Kada se tlak para tekućine izjednači s vanjskim tlakom tekućina vrije, a daljnje dovođenje topline troši se na isparavanje tvari, a ne na povišenje temperature. Ta temperatura, pri kojoj se uspostavlja ravnoteža između plinske i tekuće faze, je **temperatura vrenja** ili **vrelište**. Vrelište je funkcija vanjskog tlaka i zato treba naznačiti tlak pri kojem je vrelište određeno. Ako je tlak u sustavu manji od atmosferskog temperatura vrenja tekućine je snižena.

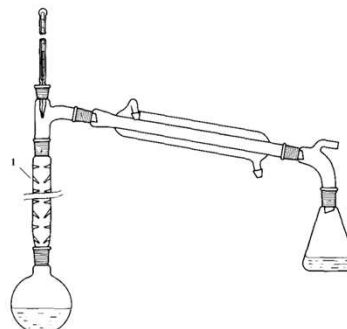
Aparatura za jednostavnu destilaciju



Frakcijska destilacija ili rektifikacija

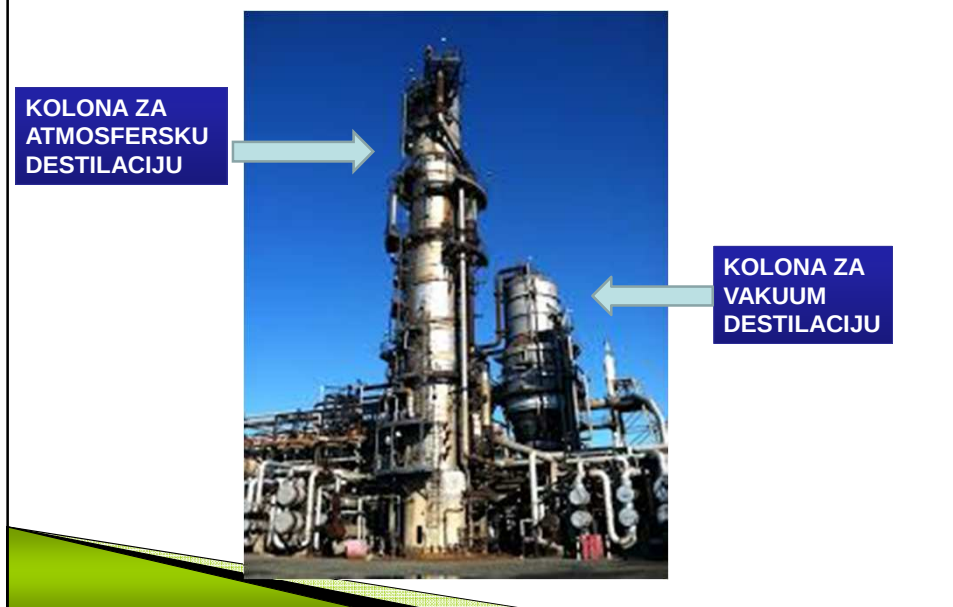
Smjese tekućina čija se vrelišta razlikuju za manje od 80 °C ne mogu se odvojiti jednostavnom destilacijom, jer uz tekućinu nižeg vrelišta već na početku destilacije destilira i tekućina višeg vrelišta. Za odvajanje takvih smjesa tekućina primjenjuje se *frakcijska destilacija* ili *rektifikacija*. Frakcijska destilacija je postupak u kojem se dio kondenzata (tzv. *refluks*) s pomoću posebne kolone, postavljene između tikvice i račve, vraća u tikvicu, pri čemu dolazi u dodir s uzlazećim parama. Prolaženjem pare kroz kolonu dolazi do uspostavljanja niza uzastopnih ciklusa *isparavanje - kondenzacija* i para se postupno obogaćuje komponentom nižeg vrelišta, koja prva destilira u više ili manje čistom obliku. Efikasnost frakcijske destilacije ovisi o duljini kolone i površini u koloni gdje se dodiruju kondenzat i nadolazeća para, a izražava se brojem teorijskih tavana. Što je manja razlika u vrelištima tekućina, to kolona mora sadržavati više teorijskih tavana da bi odvajanje bilo potpunije.

Aparatura za frakcijsku destilaciju razlikuje se od aparature za jednostavnu destilaciju po koloni koja je postavljena okomito između tikvice s okruglim dnom i tzv. "račve" (slika 20). Površina u koloni mora biti što veća radi veće dodirne površine kondenzata i uzlazeće pare. Zato se kolone za frakcijsku destilaciju pune inertnim materijalom poput komadića staklenih cjevčica ili kuglica, komadića porculana ili nhrđajućom čeličnom spužvom, ili su im stijenke oblikovane tako da imaju što veću površinu npr. *Vigreuxova kolona* (1) koja se i najčešće koristi. Frakcijska



izvor: Praktikum iz organske kemije; Web knjižnica KTF-a

3.1.1. Atmosferska destilacija



3.1.1. Atmosferska destilacija

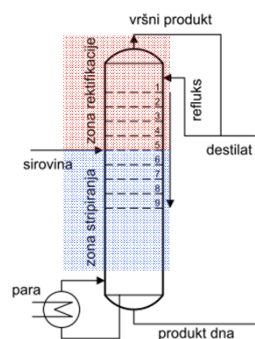
Atmosferska destilacija je kontinuirani proces i provodi se u rektifikacijskim kolonama s tavanima (pliticama).

Rektifikacijske kolone (*toping*) ispunjene su protustrujnim kaskadama, odnosno tavanima (pliticama)
- o broju i tipu tavana ovisi djelotvornost razdvajanja

Dio kolone ispod ulaza sirovine - **zona stripiranja**; njena funkcija je smanjenje količine lakše hlapljivih komponenata u ostatku

Dio kolone iznad ulaza sirovine - **zona rektifikacije**; njena funkcija je uklanjanje teže hlapljivih komponenata iz destilata

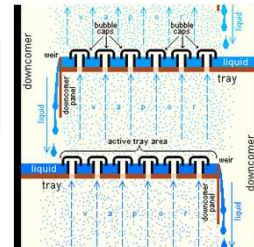
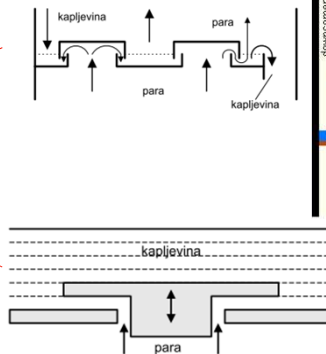
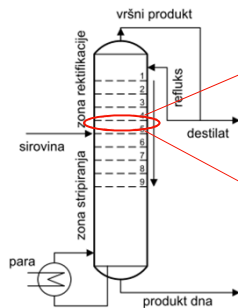
Dio vršnog produkta koji se nakon kondenzacije vraća u kolonu - **pretok** (*refluks, povratni tok*) temeljna je značajka kolone koja utječe na kontakt parne i kapljevite faze te oštrinu razdvajanja komponenti.



Shema procesa rektifikacije

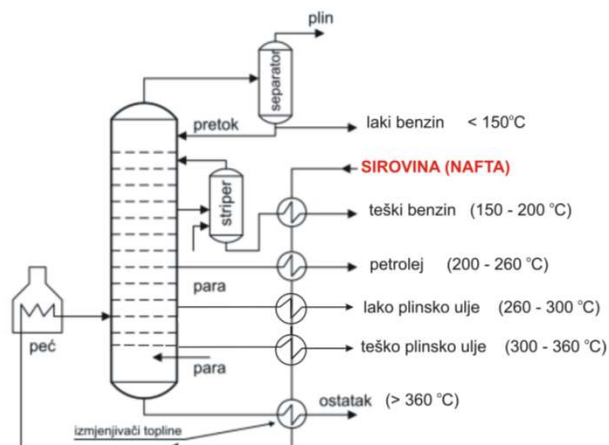
različite izvedbe plitica

Plitice sa zvonima (starija postrojenja)



Plitice s ventilima (moderna postrojenja)

- provodi se pri atmosferskom tlaku u kolonama
- visina kolone oko 40 m, promjera 4,0 do 6,5 m; 35 - 40 plitica različitih izvedbi
- optimalni kapacitet kolone 5 000 000 t godišnje
- broj destilacijskih kolona u pojedinoj rafineriji određuje *kapacitet rafinerijske prerade*

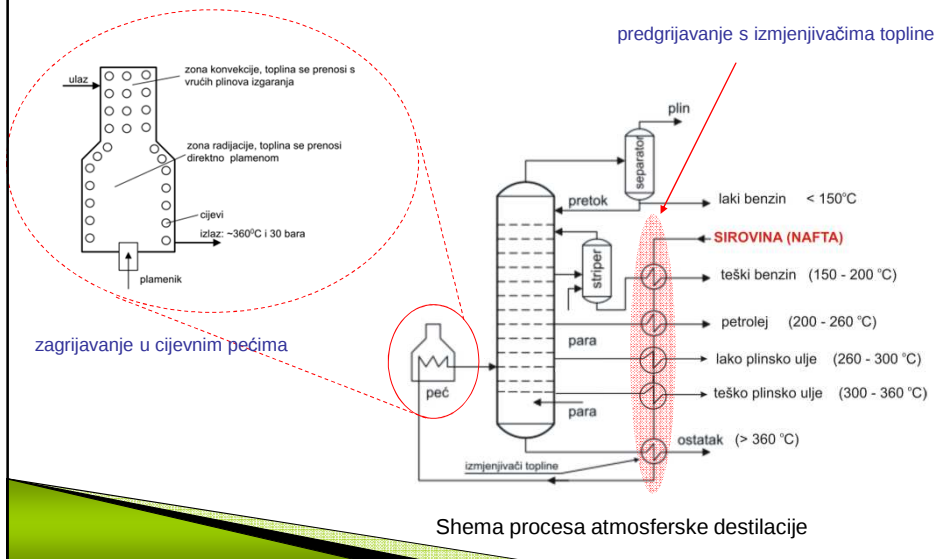


Shema procesa atmosfenske destilacije

Atmosferska destilacija

proces obuhvaća sljedeće stupnjeve :

1. zagrijavanje nafte do temperature 360 °C

**Atmosferska destilacija**

proces obuhvaća sljedeće stupnjeve :

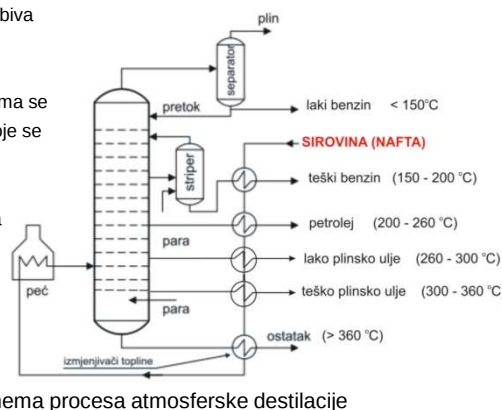
1. zagrijavanje nafte na temperaturu 360 °C

2. frakcioniranje u destilacijskoj koloni

Nakon zagrijavanja na temperaturu od oko 360 °C, nafta se dozira na 1/3 donjeg dijela kolone uz ekspanziju (smanjenje tlaka od 30 bara na 1 bar) pri čemu se zbiva naglo isparavanje u tzv. *flash* zoni destilacije.

Pare odlaze prema vrhu kolone preko plitica na kojima se odvija djelomična kondenzacija težih komponenti koje se vraćaju prema dnu kolone.

Na svakoj se plitici uspostavlja dinamička ravnoteža između parne i kapljevite faze (princip procesa rektifikacije).



Atmosferska destilacija

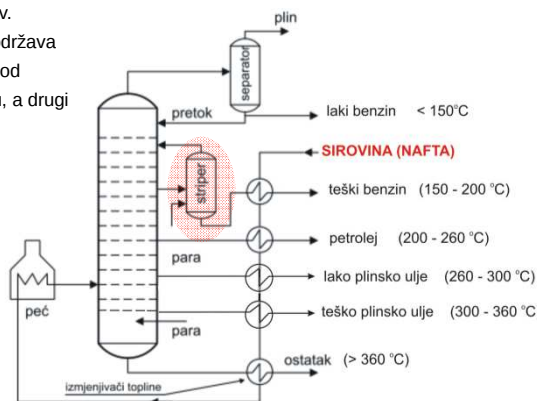
proces obuhvaća sljedeće stupnjeve :

1. zagrijavanje nafte na temperaturu 360 °C
2. frakcioniranje u destilacijskoj koloni
3. stripiranje (desorpcija lakših komponenata)

U kontinuiranom procesu odvojene frakcije odvoje se u bočne, manje frakcijske kolone sa 6-8 plitica, tzv.

stripere, gdje se pregrijanom vodenom parom održava stalna temperatura. Komponente nižeg vrelišta od zadane temperature vraćaju se u glavnu kolonu, a drugi veći dio, zahtijevana je frakcija.

Na dnu kolone također se dozira pregrijana vodena para, temperature ulazne nafte. Time se olakša uklanjanje niže vrelišta komponenata iz ostatka i tako se povećava kapacitet destilacijske kolone.

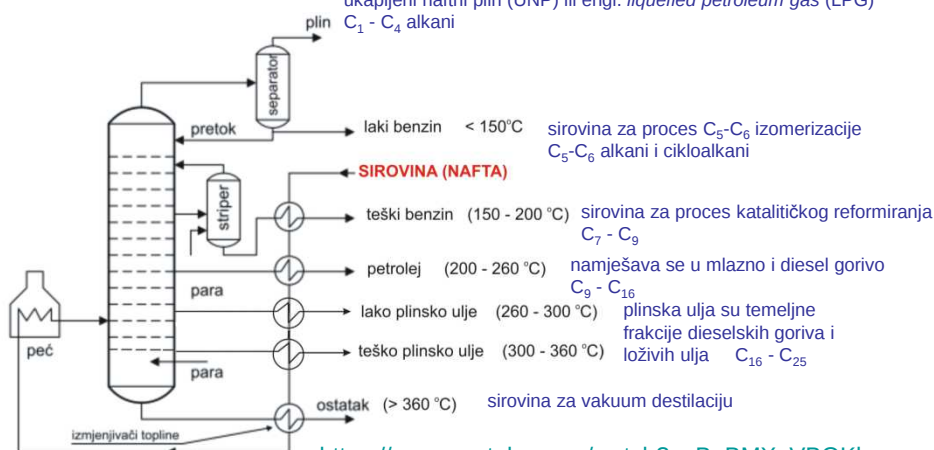


Shema procesa atmosferske destilacije

Atmosferska destilacija

vršni proizvodi: plin i laki benzin
bočni produkti: teški benzin, petrolej, lako i teško plinsko ulje
ostatak: sirovina za vakuum destilaciju

ukapljeni naftni plin (UNP) ili engl. *liquefied petroleum gas* (LPG)
 $C_1 - C_4$ alkani



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

<https://www.youtube.com/watch?v=gYnGgre83Cl>

3.1.2. Vakuum destilacija

Postrojenja za vakuum destilaciju vrlo su slična onima za atmosfersku destilaciju, samo su za isti kapacitet prerade mnogo veća (promjer do 8 m) jer je volumen para veći pri sniženom tlaku nego pri atmosferskom.

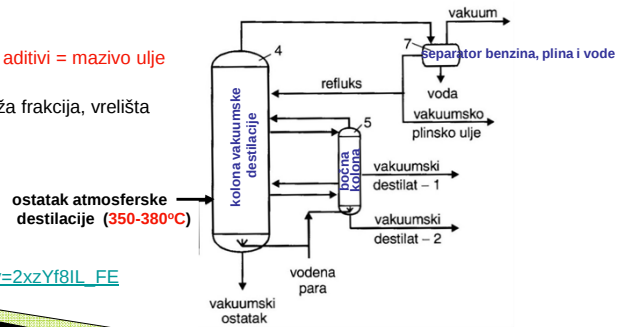
Ova se destilacija primjenjuje za odjeljivanje frakcija visokog vrelišta koje bi se inače razgradile kod destilacije pri atmosferskom tlaku. U vakuumu (4-10,7 kPa) se obično destilira ostatak atmosferske destilacije uz dodatak vodene pare (40 kg/m³) što još snižava radnu temperaturu za 100 do 150 °C.

Produkti destilacije su osnovna ili bazna ulja (tzv. *štokovi*) iz kojih se proizvode maziva ulja.

Osnovna ulja se nakon rafinacije i blendanja (namješavanja) dotjeruju na karakteristike koje traži tržište i još im se dodaju aditivi.

Osnovno ulje (rafinirani blendovi) + aditivi = mazivo ulje

Ostatak vakuum destilacije je najteža frakcija, vrelišta oko 450 °C, tzv. **bitumen**.

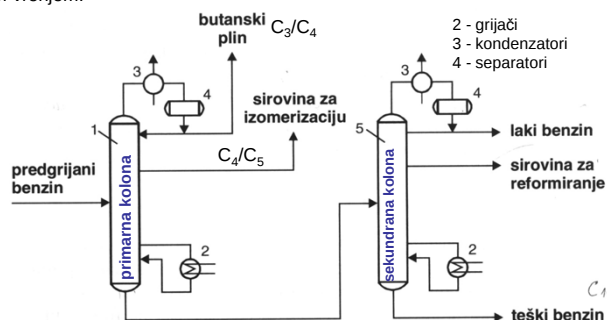


https://www.youtube.com/watch?v=2xzYf8IL_FE

3.1.3. Destilacija ponovljenim vrenjem

Atmosferska i vakuum destilacija pripadaju skupini rektificirajućih destilacija pa njihovom primjenom nije moguće postići potpuno odvajanje, tako da dio komponenata s nižim vrelištem zaostaje u frakcijama višeg vrelišta. Njihovo uklanjanje provodi se u bočnim stripirajućim kolonama.

Ako se želi dobiti proizvod s vrlo malim udjelom niže vrijućih komponenata, tada se provodi destilacija s tzv. ponovljenim vrenjem.



Schema postrojenja za destilaciju benzina ponovljenim vrenjem

Vrlo sličnim postupkom odvaja se i proizvod s vrha kolone atmosferske destilacije; najčešće nizom od četiri manje kolone.

3.2. Procesi pretvorbe (konverzijski procesi)

Procesi pretvorbe u naftnim rafinerijama **kemijski** su **procesi** pretvorbe, kojima se u ukupnoj preradi nafte:

- ✓ povećava udjel pojedinih ekonomičnijih proizvoda
- ✓ poboljšava kvaliteta proizvoda, najčešće promjenom kemijskog sastava.

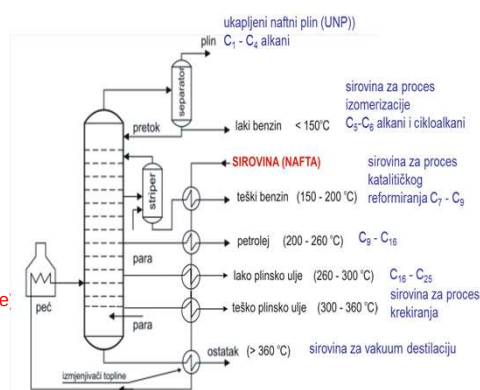
Većina sirovih nafta sadrži samo manje udjele frakcija nižeg i srednjeg vrelišta, posebice **benzina** i **lakog plinskog ulja**.

Zato je glavna namjena konverzijskih procesa pretvorba proizvoda **višeg** u proizvode **nižeg** vrelišta, kemijskim reakcijama kojima se smanjuje molekulska masa viših ugljikovodika u manje molekule nižeg vrelišta.

Skupinom procesa pretvorbe ugljikovodika niže molekulske mase, posebno plinovitih C_3 i C_4 u više, kapljevite ugljikovodike, dobivaju se komponente benzina.

Procesi kojima se mijenja veličina i/ili struktura naftnih ugljikovodičnih molekula prema vrsti kemijske pretvorbe dijele se:

- a) povećanje molekulske mase
 - alikalizacija
 - oligomerizacija (polimerizacija)
- b) pregradnja molekula
 - reformiranje
 - izomerizacija
- c) cijepanje većih molekula u manje
 - piroliza (parno kreiranje)
 - toplinsko kreiranje
 - katalitičko kreiranje
 - hidrokreiranje



3.2.1. Procesi kreiranja

Kreiranje - niz postupaka pretvorbe određenih proizvoda (u preradi nafte i petrokemijskoj proizvodnji) toplinskom obradom pri povišenoj temperaturi, endoternim reakcijama razgradnje pripadajućih viših u niže ugljikovodike.

Piroliza ili parno kreiranje

- najvažniji postupak dobivanja temeljnih petrokemikalija
- sirovina: laki zasićeni ugljikovodici (etan, smjesa propan-butan, benzin, lako plinsko ulje)
- produkti: alkeni (nezasićeni, olefinski ugljikovodici: etilen, propilen, buten, butadien) i aromati

Ovi su proizvodi temeljne sirovine većine petrokemijskih međuproizvoda i polimernih materijala

Toplinsko kreiranje $T = \text{oko } 500^{\circ}\text{C}$, $p = \text{oko } 25 \text{ bara}$

- sirovina: manje vrijedni naftni destilacijski ostaci
- produkti: benzin, dieselsko gorivo i petrolejski koks (proces koksiranja)

Katalitičko kreiranje (najvažniji postupak u suvremenoj preradi nafte)

- sirovina: plinska ulja "težih" naftnih destilacijskih frakcija
- produkti: motorni benzini, olefinski ugljikovodici (alkeni), i drugi plinoviti proizvodi
- vrlo djelotvorni katalitički sustavi - zeoliti (alumosilikati), usitnjene čestice velike reakcijske površine (više od $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)

Hidrokreiranje $T = \text{oko } 350^{\circ}\text{C}$, $p = \text{oko } 100 \text{ bara}$

postupak sličan katalitičkom kreiranju uz dodavanje **vodika** za pretvorbu naftnih destilacijskih ostataka s velikim udjelima aromatskih i poliaromatskih ugljikovodika

- difunkcionalni katalitički sustavi zeolita i plemenitih metala (Pt, Pd, Ni, W)

Toplinsko kreiranje

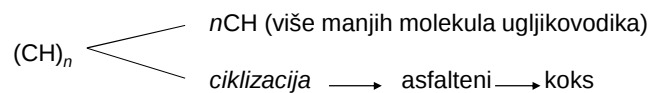
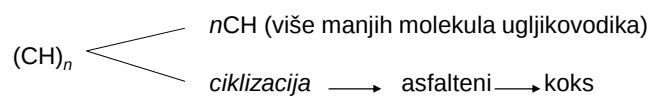
Toplinsko kreiranje podrazumijeva reakcije i procese pri kojima dolazi do razgradnje ugljikovodika pod utjecajem topline, bez utjecaja katalizatora.

Najzastupljeniji su postupci:

- ✓ **koksiranje**
- ✓ **lom viskoznosti.**

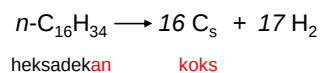
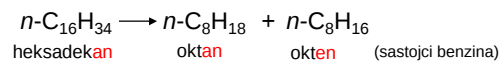
Reakcija razgradnje odvija se mehanizmom slobodnih radikala, a ovisi o molekulskoj masi i strukturi molekule.

Pritom se odvija i reakcija nastajanja koksa, koja je nepoželjna izuzev u procesu koksiranja



primjer 1

kreiranje **heksadekana** (sastojak plinskog ulja)



Proizvodi toplinskog kreiranja ovise o:

- ✓ vrsti sirovine
- ✓ temperaturi
- ✓ tlaku
- ✓ vremenu zadržavanja

Uvjeti procesa toplinskog kreiranja

Sirovina	Proces / proizvod	Vrijeme zadržavanja / s	$t / ^\circ\text{C}$	p / bar
Destilacijski ostatci	koksiranje / plin, benzin, plinsko ulje, koks	dugo (24 sata)	480	1-7
Teško loživo ulje	lom viskoznosti / loživo ulje	dugo	480	18
Plinsko ulje	kreiranje / benzin	60	500	20
Benzin	piroliza / α -olefini	1	780	1
Etan	piroliza / etilen	1	800	1
Metan	piroliza / acetilen	0,1	1400	<1
Metan	koksiranje / tehnički ugljik, čađa	dugo	1400	<1

Reakcijski mehanizmi

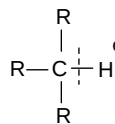
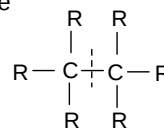
procesi se provode pri temperaturama 450 - 650 $^\circ\text{C}$

(ugljkovodici su nestabilni pri temperaturama višim od 100 $^\circ\text{C}$, ali je mala brzina reakcije)

- na kojem će mjestu doći do cijepanja ovisi o energiji veze

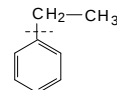
Najmanju energiju imaju alifatske veze

300 - 350 kJ mol^{-1}



energija ugljikovodične veze 380 - 400 kJ mol^{-1}

$\text{C}_{\text{al}} - \text{C}_{\text{ar}}$ veza alifatskog i aromatskog ugljika, pr. alkilirani benzeni

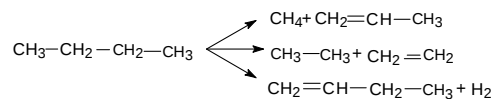


$-\text{C}=\text{C}-$ dvostruka (olefinska) veza 523 kJ mol^{-1}

$-\text{C}\equiv\text{C}-$ trostruka (acetilenska) veza 691 kJ mol^{-1}

a) Toplinska razgradnja alkana

Ravnolančane molekule ugljikovodika najčešće pucaju na sredini pri čemu nastaju manje molekule zasićenih i nezasićenih ugljikovodika, ponekad popraćeno reakcijama dehidrogenacije.



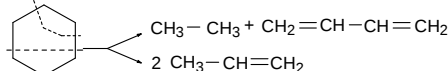
Reakcijska entalpija ΔH pucanja smanjuje se porastom molekulske mase ugljikovodika.

b) Toplinska razgradnja cikloalkana

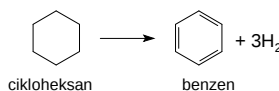
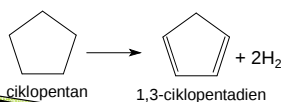
- djelomično dealkiliranje bočnih alifatskih grupa



- cijepanje prstena



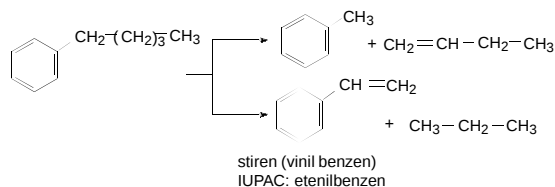
- dehidrogenacija

**c) Toplinska razgradnja alkena**

Alkena nema u početnoj sirovini već nastaju tijekom procesa primarne razgradnje. Put razgradnje sličan je odgovarajućim alkanima pri čemu nastaju manje molekule alkana, alkena, vodika i aromatskih ugljikovodika.

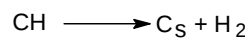
d) Toplinska razgradnja aromatskih ugljikovodika

Nesupstituirani aromatski ugljikovodici su najstabilniji organski spojevi i ne razgrađuju se. Toplinska razgradnja supstituiranih, alkiliranih derivata uglavnom teče reakcijom dealkiliranja:



e) Nastajanje koksa

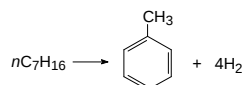
Koks (C_s) nastaje zagrijavanjem svih ugljikovodika (CH) pri dovoljno visokoj temperaturi:



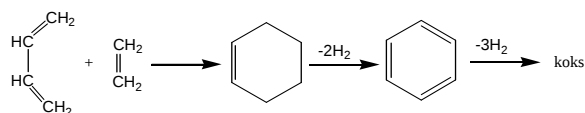
Poredak sklonosti nastajanju koksa u ovisnosti o vrsti ugljikovodika je sljedeći:
aromati > diolefini > olefini > nafteni > parafini

Nastajanje koksa od lančanih ugljikovodika zbiva se preko reakcije ciklizacije (aromatizacije) i nastajanja poliaromatskih struktura:

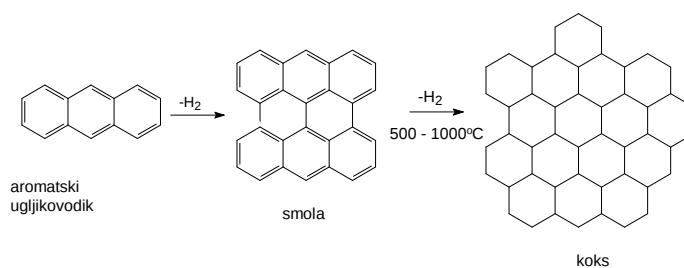
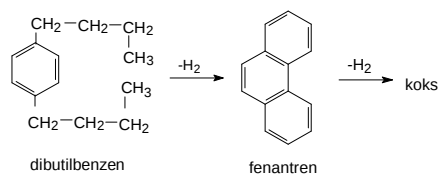
- aromatizacija *alkana* odvija se reakcijom dehidrociklizacije:



- aromatizacija *olefina*:



- ciklizacija i kondenzacija aromatskih ugljikovodika:



Katalitičko kreiranje

Proces **katalitičkog kreiranja** težih u lakše destilacijske frakcije najvažniji je rafinerijski proces.

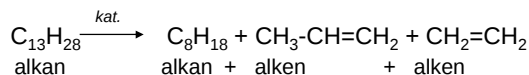
Provodi se uz sudjelovanje katalizatora (sintetičkih zeolita) kojim se:

- ✓ povećava brzina reakcije
- ✓ smanjuje udjel sporednih reakcija (osobito reakcije koksiranja)
- ✓ reakcija usmjerava prema nastajanju proizvoda odgovarajućih primjenskih svojstava (npr. benzina većeg oktanskog broja)

Sirovine su frakcije višeg vrelišta (temperature destilacije 200 - 500°C (C₁₁ - C₂₆)), najčešće plinska ulja uz dodavanje destilacijskih ostataka (do 30 %).

Pretvorbom najviše nastaje benzinska frakcija, vrelište niže od 250 °C, visokog oktanskog broja. Visokom oktanskom broju, osim aromata (oko 30 %) doprinose veliki udjeli nastalih alkena (olefinskih ugljikovodika) (do 30 %).

Primjer reakcije katalitičkog kreiranja alifatskih ugljikovodika:



Najzastupljeniji proces katalitičkog kreiranja je proces u fluidiziranom katalitičkom sloju.

Naziva se **fluidizirano katalitičko kreiranje** (engl. Fluidized Catalytic Cracking, FCC), pa se i kod nas koristi ista kratica, FCC-proces i FCC-benzini.

Danas se 70 % svjetske proizvodnje benzina dobiva katalitičkim kreiranjem, koji je ujedno i najrašireniji katalitički postupak u svijetu.

Toplinsko i katalitičko kreiranje razlikuju se udjelima nastalih proizvoda. Postupkom toplinskog kreiranja nastaje više **plinova** i **težih frakcija**, a katalitičkim postupkom više **izoalkana** (izoparafina), **aromata** i **benzinske frakcije**.

Katalitičko kreiranje ima prednost pred toplinskim kreiranjem zbog:

- ✓ rada pri nižim temperaturama i tlakovima
- ✓ većih brzina procesa (posljedično manje dimenzije postrojenja)
- ✓ većeg iscrpka C_3 i C_4 ugljikovodika u plinskoj frakciji na račun C_1 i C_2 ugljikovodika
- ✓ većeg sadržaja izo-spojeva, osobito izo-butana u butanskoj frakciji
- ✓ većeg sadržaja naftena i aromata u kapljevitim proizvodima
- ✓ većeg oktanskog broja benzina koji su ujedno postojaniji prema oksidaciji jer sadrže manje alkadiena.

Sastav proizvoda katalitičkog kreiranja u fluidiziranom sloju, kao i udjel nastalog koksa, osim o uvjetima procesa, ovisi i o vrsti (sastavu) sirovine.

Najvažnija **sirovina** jesu naftne frakcije vrelišta od 200 do 500 °C, što uključuje:

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

kao i proizvode sekundarnih procesa prerade nafte:

- ✓ plinsko ulje **koksiranja**
- ✓ plinsko ulje **toplinskog kreiranja**
- ✓ plinsko ulje **hidrokreiranja**

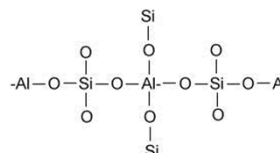
Glavni **proizvodi** katalitičkog kreiranja su:

- ✓ **benzinska frakcija** (vrelišta do 250 °C) visokog oktanskog broja
- ✓ **plinovi** bogati na propenu, butenima i izo-butanu (dobre sirovine za alkilaciju)
- ✓ **katalitičko (cikličko) ulje** koje se upotrebljava kao komponenta za namješavanje u proizvodnji dizel i gorivih ulja.

Katalizator

Prvo postrojenje za katalitičko kreiranje bilo je Houdryjevo (1927. godine). Kao katalizator upotrebljavale su se bentonitne gline aktivirane kiselinom obradom za kreiranje teških ulja, uz dobro iskorištenje na benzinu. Od 1965.god. upotrebljavaju se sintetički **zeoliti**, tj. alumosilikati protodonorskih karakteristika.

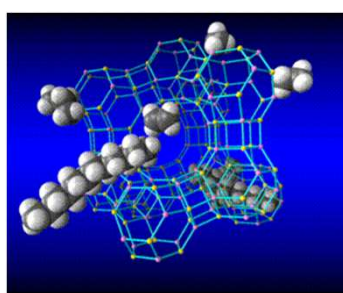
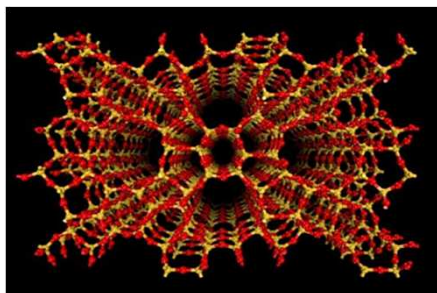
Alumosilikati $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, prirodni ili sintetički.



Zamjenom pojedinih atoma silicija aluminijem nastaje Al kompleks koji je elektronegativan. Da bi bio stabilan naboj se kompenzira protonom.

Omjer Al : Si = 1 : 3,5 do 1 : 4 (standardni sastav je 13 mas. % Al_2O_3 i 87 mas.% SiO_2).

Aktivnost katalizatora osim o omjeru Si/Al ovisi i o prisutnoj vodi.

Zeoliti

Nakon toplinske obrade katalizatora (1000 - 1300 °C) zaostaje 2% konstitucijske vode koja u katalizatoru stvara aktivne vodikove ione H⁺, pa su ovi katalizatori usporedivi s jakim kiselinama.

Prirodne gline aktiviraju se obradom s razrijeđenim kiselinama. Sintetički katalizatori su otporniji prema dušikovim i sumporovim spojevima iz sirovine.

Za proces je važan maseni omjer katalizatora prema ulaznoj sirovini i obično iznosi 2:1 do 10:1.

Katalizator se postupno deaktivira zbog taloženja **koksa** na njemu. Radi zaštite katalitičke površine pri katalitičkom kreiranju i potpunog isparivanja ulazne sirovine redovito se dodaje 5 - 10 mas. % pregrijane pare.

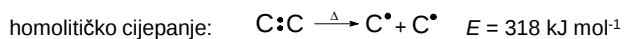
Katalizatori se regeneriraju spaljivanjem istaloženoga koksa. Kroz godinu dana katalizator izdrži nekoliko tisuća regeneracija (regenerira se svakih 10-20 min). Najkritičniji faktor regeneracije je temperatura.

Reakcijski mehanizmi

Kreiranje je kationska lančana reakcija u kojoj su zastupljene sve tri elementarne reakcije: inicijacija, propagacija i terminacija.

Karbokation dugolančanih ugljikovodika je nestabilan i brzo se pregrađuje u manje molekule.

Heterocikličko cijepanje veze C-C uz nastajanje karbokationa i karbaniona iona zahtijeva vrlo veliku energiju (u odnosu na homolitičko cijepanje), pa se događa samo u prisustvu jakih donora elektrona, tj. **katalizatora** s aktivnim kiselinskim centrima:

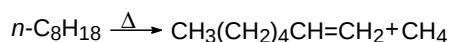


Temeljni kationski mehanizam za sve ugljikovodike je isti, međutim, proizvodi reakcije i utjecaj katalizatora ovise o vrsti prisutnih ugljikovodika (alkeni, cikloalkani, aromati), na sljedeći način:

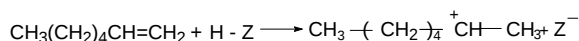
A) **alkani** (parafini)

Primjer katalitičkog kreiranja alkana je kreiranje n-oktana, a odvija se u sljedećim stupnjevima:

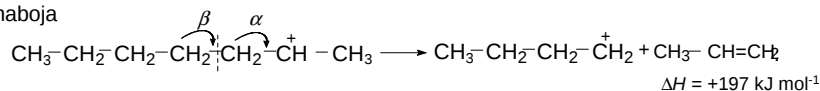
a) inicijalna toplinska razgradnja uz nastajanje molekule alkena:



b) protoniranje alkena djelovanjem zeolitnog katalizatora (H-Z)



c) cijepanje dugolančanog karbokationa (β -cijepanje), uz smanjenje molekulske mase i prijenos naboja



Pucanje kemijske veze u β -položaju od karbokationa povoljnija je reakcija cijepanja prema nastajanju alkena i kraćih karbokationskih lanaca, ali mora sadržavati najmanje 3 C-atoma, što objašnjava nastajanje značajnijih udjela propilena i butena u procesu katalitičkog kreiranja.

d) pregradnja prema stabilnijem karbokationu (**izomerizacija**):

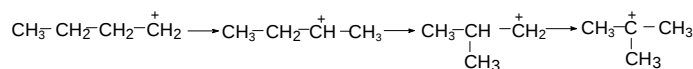
Relativna stabilnost karbokationa ovisi o njegovom položaju u molekuli ugljikovodika, a mijenja se u nizu:



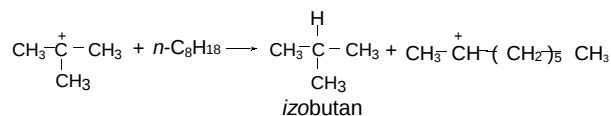
i može se usporediti s energijom njihova nastajanja koja iznosi:

primarni, $\text{R-C}^+\text{H}_2$: 1097 kJmol^{-1} , **sekundarni** $\text{R-C}^+-\text{R}$: 795 kJmol^{-1} i **tercijarni** $\text{R-C}^+(\text{R})-\text{R}$: 695 kJmol^{-1}

Zato se nastali primarni i sekundarni karbokationi brzo se pregrađuju u tercijarne:



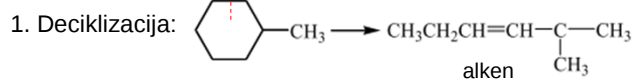
e) propagacija karbokationa prijenosom vodika s neutralne molekule ugljikovodika:



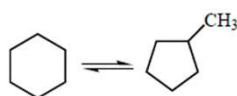
i pretvorba sekundarnog karbokationa uz nastajanje granatog izomera alkana i novog karbokationa.

B) **Cikloalkani** (nafteni)

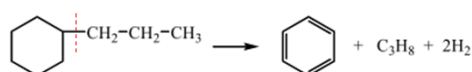
Temeljne reakcije katalitičkog kreiranja cikloalkana su deciklizacija i izomerizacija prstena, te reakcije stvaranja aromata dehidrogenacijom i dealkilacijom.



2. Izomerizacija prstena:



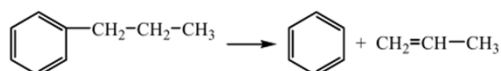
3. dealkiliranje uz dehidrogenaciju (**najvažnija reakcija nastajanja aromata**):

C) **Aromati**

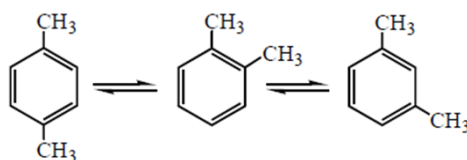
Nesupstituirani aromati su najstabilniji ugljikovodici, te uglavnom ne dolazi do njihove razgradnje. Supstituirani alkilirani aromati stvaraju dealkilacijom alkene uz benzen.

Tipične reakcije aromata su:

1. Dealkilacija:



2. Premještanje metilnih skupina kod polimetilnih homologa benzena:



3. Kondenzacija - nastajanje kondenziranih policikličkih ugljikovodika – koks

Procesna shema

Postrojenja za katalitičko kreiranje mogu raditi:

1. s mirujućim (nepokretnim) katalizatorom (engl. *fixed bed*)
2. s pokretnim slojem katalizatora (engl. *moving bed*)
3. s fluidiziranim katalizatorom (engl. *fluid bed*)

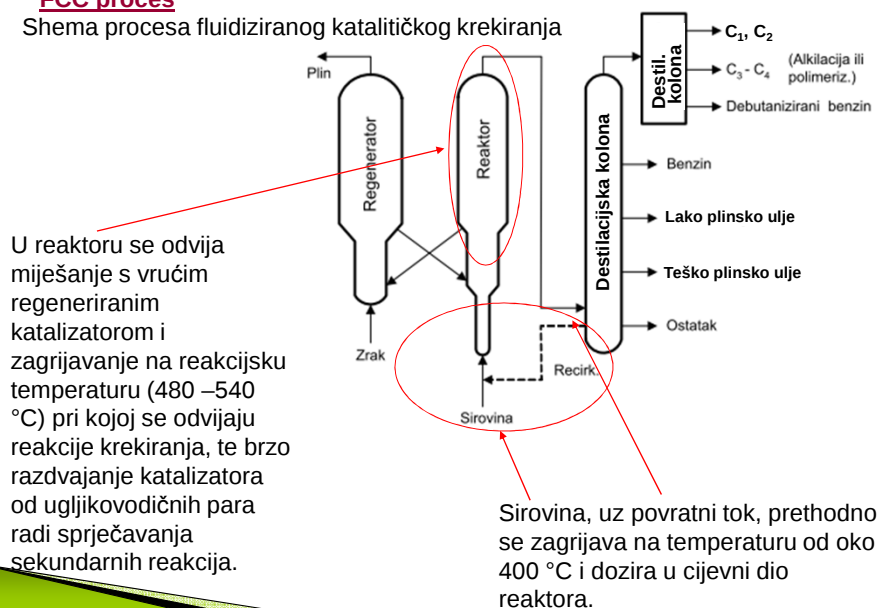
Svim postrojenjima zajedničke su tri faze rada:

- ✓ **kreiranje** koje je endoterman proces
- ✓ ispuhivanje, tj. **priprema katalizatora za regeneraciju**, tijekom kojega se uklanjaju ostatci ulja s katalizatora pomoću vakuuma ili upuhivanjem vodene pare
- ✓ **regeneracija** kao egzoterman proces tijekom koje se spaljuje koks s katalitičke površine pomoću zraka.

Ukupan toplinski efekt triju faza rada je blago **egzoterman**.

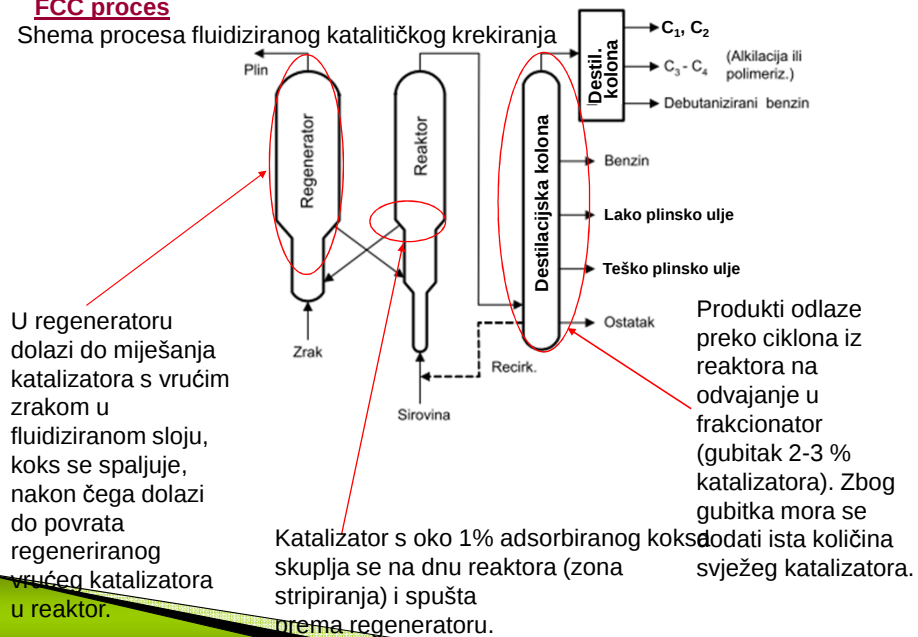
FCC proces

Shema procesa fluidiziranog katalitičkog kreiranja



FCC proces

Shema procesa fluidiziranog katalitičkog kreiranja



Rafinerija Sisak – HDS - FCC postrojenje



Rafinerija Sisak – HDS - FCC postrojenje

Hidrokreiranje

Hidrokreiranje je postupak kreiranja u kojem su povezani procesi katalitičkog kreiranja i katalitičke hidrogenacije, pa se pritom upotrebljava difunkcionalni katalizator kojim se istodobno kataliziraju reakcije razgradnje (kreiranja), izomerizacije i hidrogenacije ugljikovodika.

Hidrokreiranje = **katalitičko kreiranje** + **katalitička hidrogenacija**

katalizator = **zeolit** + **oksidi, sulfidi Mo, Co, Ni, W**

Najpoznatiji katalitički sustavi su sintetički zeoliti uz metalne okside ili sulfide, od kojih su vrlo djelotvorni:

- ✓ oksidi Co-Mo i Ni-Mo
- ✓ sulfidi Ni-W

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

Postupak **hidrokreiranja** najviše služi za pretvorbu lakih i teških naftnih frakcija u vrijednije proizvode:

<u>SIROVINA</u>	<u>PROIZVOD</u>
✓ primarni benzin	→ ukapljeni naftni plin
✓ plinska ulja	→ benzin
✓ destilacijski ostatak	→ lako plinsko ulje, dieselsko gorivo (teško vakuumsko plinsko ulje)

Prednosti hidrokreiranja pred katalitičkim kreiranjem jesu:

- ✓ veće mogućnosti u izboru sirovine
- ✓ veći utjecaj na sastav i udjel proizvoda: benzina, kerozina i "srednjih" destilata.

Nedostatci hidrokreiranja pred katalitičkim kreiranjem jesu:

- ✓ veći investicijski i procesni troškovi.

Reakcijski mehanizmi

Mehanizam reakcije **katalitičkog hidrokreiranja** sličan je reakcijama katalitičkog kreiranja i također teče **karbokationskim** mehanizmom, uz početnu lančanu reakciju protoniranja alkena. Međutim, reakcijama kreiranja nastali nezasićeni ugljikovodici vrlo brzo reagiraju s vodikom, pa proizvodi praktički ne sadrže **alkene** (olefine, nezasićene ugljikovodike).

Najznačajnije reakcije u procesu hidrokreiranja, osim o procesnim parametrima, značajno ovise o sastavu ulazne sirovine, tj. o vrsti ugljikovodika.

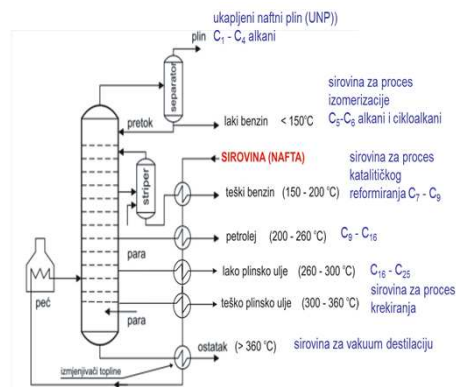
Karakteristike **proizvoda** hidrokreiranja su:

- ✓ potpuna zasićenost ugljikovodika
- ✓ niski sadržaj sumpora i dušika
- ✓ visoki cetanski broj (CB) dieselskih goriva
- ✓ niski oktanski broj (OB) benzina (sirovine za reforming).

Procesi pretvorbe (konverzijski, sekundarni procesi)

Procesi kojima se mijenja veličina i/ili struktura naftnih ugljikovodičnih molekula prema vrsti kemijske pretvorbe dijele se:

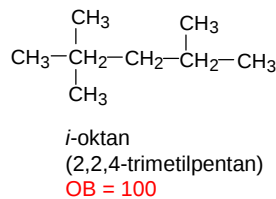
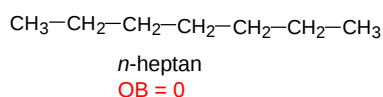
- a) povećanje molekulske mase
 - alkilacija
 - oligomerizacija (polimerizacija)
- b) pregradnja molekula
 - reformiranje
 - izomerizacija
- c) cijepanje većih molekula u manje
 - piroliza (parno kreiranje)
 - toplinsko kreiranje
 - katalitičko kreiranje
 - hidrokreiranje



Reformiranje benzina

Katalitičko reformiranje je proces u sekundarnoj preradi nafte tijekom kojega se odvija konverzija **niskooktanskih benzina** (npr. **primarnog benzina**) iz atmosferske destilacije ili benzina iz nekih drugih sekundarnih, konverzijskih procesa) u **visooktanske benzine**. Tijekom procesa mijenja se kemijski sastav ugljikovodika iz sirovine na način da se spojevi manjeg **oktanskog broja (OB)** prevode u spojeve većeg broja.

Oktanski broj mjeri se za kvalitetu benzina s obzirom na jednolikost izgaranja, odnosno antidetonatorska svojstva benzina. Određuje se tako da se uspoređuje sagorjevanje benzina u laboratorijskom motoru sa sagorjevanjem smjesa pripremljenih iz brzogorivog *i*-oktana (OB = 100) i sporogorivog *n*-heptana (OB = 0). (Npr. oktanski broj 98 znači da benzin sagorjeva na isti način kao smjesa sačinjena iz 98 % *i*-oktana i 2 % *n*-heptana).



Vrijednosti OB spojeva opada u nizu:

- aromati
- razgranati alkeni (olefini)
- razgranati alkani (izoparafini)
- cikloalkani (nafteni) s alkilnim postranim lancem
- ravnolančani alkeni (olefini)
- cikloalkani (nafteni)
- ravnolančani alkani (*n*-parafini)

Vrijednosti oktanskoga broja (OB) ugljikovodika

Ugljikovodik	OB	Ugljikovodik	OB
<i>Alkani</i>		<i>Aromati</i>	
n-pentan	62	benzen	99
2-metilbutan	92	toluen	104
n-heksan	19	etil-benzen	124
2-metilpentan	83	o-ksilen	120
2,3-dimetilbutan	96	m-ksilen	145
n-heptan	0	p-ksilen	146
2-metilheksan	41	izopropil-benzen	132
2,2-dimetilpentan	89	1-metil-3-etil-benzen	162
2,2,4-trimetilpentan (izooktan)	100	1,2,4-trimetil-benzen	171
<i>Cikloalkani</i>			
ciklopentan	91	metilcikloheksan	104
cikloheksan	83	1,2-dimetilcikloheksan	85

Procesom reformiranja bitno se mijenja sastav benzina

- povećavaju se udjeli **aromatskih ugljikovodika** i **izoalkana**

primarni benzin → reformiranje → **reformat benzin**

OB ~55 → kemijska pretvorba → OB~100

- **reformiranje benzina** jedan je od najvažnijih i najzastupljenijih rafinerijskih postupaka

Reformat benzin:

- komponenta je motornog benzina s udjelom većim od 30 %
- sadrži više od 50 % aromata (uglavnom benzena, toluena, ksilena i etil-benzena)
- izvor je preko 80 % aromatskih ugljikovodika koji se upotrebljavaju za proizvodnju petrokemijskih proizvoda

Reformiranje je postupak sličan katalitičkom kreiranju.

U čemu se razlikuju?

- **kreiranjem** se povećava udjel benzinske frakcije pretvorbom težih frakcija u lakše
- **reformiranjem** se značajno povećava kvaliteta, odnosno uporabna vrijednost motornih benzina

Prvi industrijski postupak reformiranja (pred II. svjetski rat) bio je *Hydroforming* s katalizatorom na bazi molibdenovog oksida. (Pojedine tvrtke davale su svoje nazive postupcima, pa su se neki zadržali do danas.)

Svrha procesa je bila proizvodnja aromata za potrebe petrokemijske industrije i benzina za vojnu avijaciju.

Od 1950. u rafinerije je uveden proces nazvan *Platforming* koji radi s katalizatorom Pt na nosaču Al_2O_3 . Dobiveni benzin, "Platforma", sadrži uglavnom *i*-alkane i aromate uz nešto *n*-alkana.

Katalizatori procesa reformiranja jesu veći broj metala i metalnih oksida, ali su najdjelotvorniji **platina** i **renij** (Pt/Re) raspršeni na katalitičkim nosačima aluminijevu oksidu ili zeolitima s komplementarnim djelovanjem:

- ✓ metali kataliziraju reakcije dehidrogenacije i hidrogenacije
- ✓ aktivni nosač (Al_2O_3 , zeolit) donor je protona i katalizira nastajanje karbokationa

Tijekom reformiranja katalizator se inaktivira:

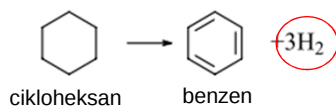
- **koksom** (reverzibilno)
- **spojevima arsena, sumpora ili dušika** (ireverzibilno) pa se njih prije reformiranja treba ukloniti iz sirovine koja će se reformirati.

Reakcijski mehanizmi

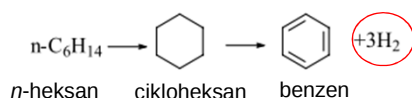
U procesu katalitičkog reformiranja benzina zbiva se veliki broj reakcija, koje se mogu općenito podijeliti u tri skupine:

1. Reakcije kojima nastaje vodik

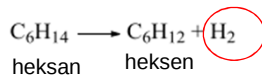
Dehidrogenacija naftenskih (cikloalkana) u aromatske ugljikovodike:



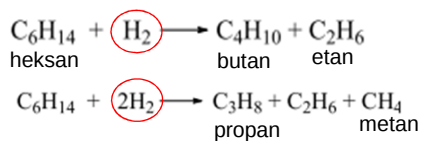
Dehidrociklizacija parafinskih (alkana) u aromatske ugljikovodike:



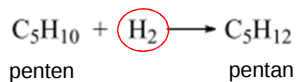
Dehidrogenacija parafinskih (alkana) u olefinske (alkene) ugljikovodike:

**2. Reakcije kojima se troši vodik**

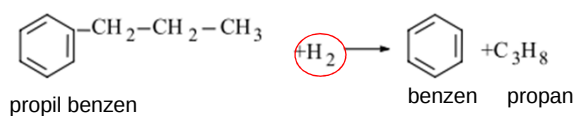
Hidrokreiranje parafinskih ugljikovodika (alkana):



Hidrogenacija olefinskih ugljikovodika (alkena):

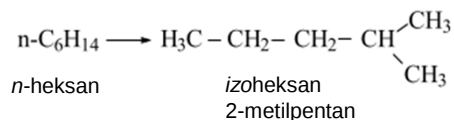


Dealkilacija aromatskih ugljikovodika:

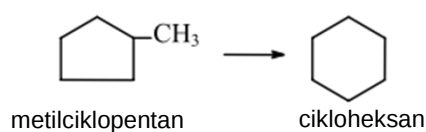


3. Reakcije kojima se mijenja oblik molekule, uz održanje iste molekulske mase.

Izomerizacija parafinskih ugljikovodika (alkana):



Izomerizacija naftenskih ugljikovodika (cikloalkana):



Vodik nastaje reakcijama 1, a troši se u reakcijama 2. Budući da su reakcije nastajanja vodika zastupljenije, višak se odvodi i postaje izvor vodika u rafinerijama za procese obrade vodikom.

Tijekom procesa reformiranja benzina odvija se niz kemijskih reakcija različitim brzinama i različitim toplina reakcije. O brzini kemijske reakcije ovisi vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru, odnosno prostorna brzina.

Kinetičke vrijednosti važnijih reakcija u procesu reformiranja benzina

Reakcija	k (pri 500°C) / mol L ⁻¹ s ⁻¹	ΔH / kJ mol ⁻¹
Cikloheksan → benzen + 3H ₂	$6,0 \cdot 10^5$	221
n-Heksan → 2-metilpentan	$1,1 \cdot 10^0$	-5,9
Metilciklopentan → cikloheksan	$8,6 \cdot 10^{-2}$	-16
n-Heksan → benzen + 4H ₂	$0,8 \cdot 10^{-5}$	266

Ukupna reakcija procesa reformiranja, prema vrijednostima reakcijske topline i zastupljenosti pojedinačnih reakcija, je endotermna i zato se sirovina zagrijava u svim fazama procesa. Proviđi se pri :

$T = 500 - 550^\circ\text{C}$

$p = 20 - 60 \text{ bara}$

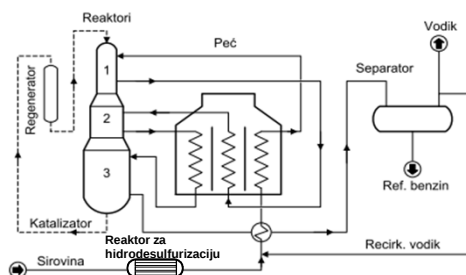
molni omjer vodik/sirovina $\approx 20/1$

Procesna shema

Nekoliko je postupaka reformiranja, a njihova primjena ovisi o vrsti sirovine i željenoj kvaliteti proizvoda. Najpoznatija je izvedba

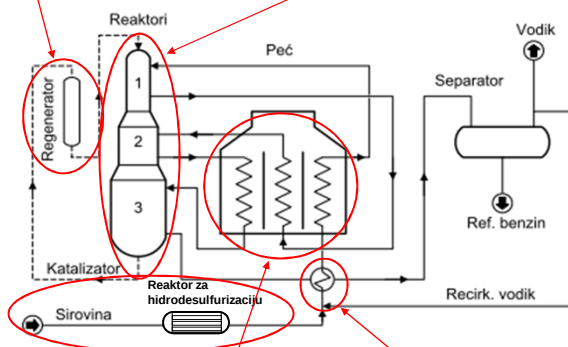
- ✓ proces sa stalnim katalitičkim slojem i s povremenim obnavljanjem katalizatora
- ✓ proces s pokretnim katalitičkim slojem (UOP-proces, Platforming)

Oba procesa su kontinuirana i obnavljanje katalizatora se također provodi kontinuirano u posebnom reaktoru-regeneratoru. Takav katalizator ima stalnu aktivnost kojom se dobivaju i stalan sastav i ujednačena svojstva proizvoda.



Shema procesa reformiranja benzina sa stalnim obnavljanjem katalizatora (engl. *Continuous Catalyst Regeneration, CCR-Platforming*)

Reaktorski prostor sastoji se od tri kaskadno postavljena reaktora i posebnog reaktora za obnavljanje katalizatora.

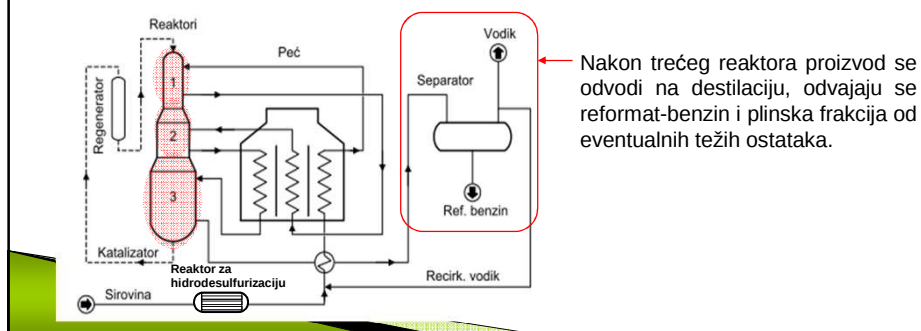


Iz benzinske se sirovine najprije uklanja sumporovi spojevi i teški metali (reaktor za hidrodesulfurizaciju), a zatim se zagrijava preko izmjenjivača topline s izlaznim proizvodom, nakon toga u cijevnoj peći i tada se dozira u prvi vršni reaktor.

Katalizator i reakcijska smjesa postupno prelaze iz prvog u drugi, a zatim u treći reaktor. Reakcijska smjesa se odvaja, a katalizator obnavlja spaljivanjem istaloženog koksa.

Volumen reaktora i sadržaj katalizatora u približnom su omjeru 1:2:4, pa je i vrijeme zadržavanja sirovine u istom omjeru. Taj omjer je određen prema brzinama reakcija:

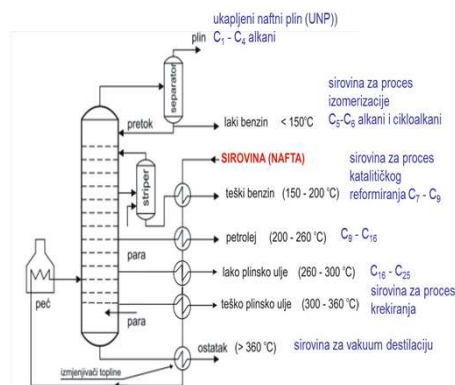
- ✓ u **prvom**, najmanjem reaktoru s najvećom prostornom brzinom, odvijaju se najbrže reakcije **dehidrogenacije cikloalkana i izomerizacije**
- ✓ u **drugom** reaktoru zbivaju se sporije reakcije **izomerizacije C₅ alkilnih naftena u derivate cikloheksana i reakcije dehidrogenacije**
- ✓ u **trećem** reaktoru (reaktor najvećeg volumena i najmanje prostorne brzine) odvijaju se najsporije reakcije **dehidrociklizacije i hidrokreiranja n-alkana**.



Procesi pretvorbe (konverzijski, sekundarni procesi)

Procesi kojima se mijenja veličina i/ili struktura naftnih ugljikovodičnih molekula prema vrsti kemijske pretvorbe dijele se:

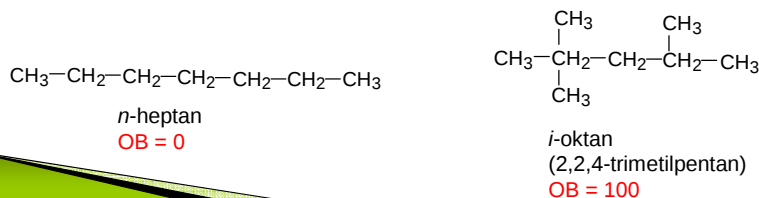
- a) povećanje molekulske mase
 - alilikacija
 - oligomerizacija (polimerizacija)
- b) pregradnja molekula
 - reformiranje
 - izomerizacija
- c) cijepanje većih molekula u manje
 - piroliza (parno kreiranje)
 - toplinsko kreiranje
 - katalitičko kreiranje
 - hidrokreiranje



Reformiranje benzina

Katalitičko reformiranje je proces u sekundarnoj preradi nafte tijekom kojega se odvija konverzija **niskooktanskih benzina** (npr. **primarnog benzina** iz atmosfertske destilacije ili benzina iz nekih drugih sekundarnih, konverzijskih procesa) u **visooktanske benzine**. Tijekom procesa mijenja se kemijski sastav ugljikovodika iz sirovine na način da se spojevi manjeg **oktanskog broja (OB)** prevode u spojeve većeg broja.

Oktanski broj mjera je za kvalitetu benzina s obzirom na jednolikost izgaranja, odnosno antideonatorska svojstva benzina. Određuje se tako da se uspoređuje sagorjevanje benzina u laboratorijskom motoru sa sagorjevanjem smjesa pripremljenih iz brzogorivog *i*-oktana (OB = 100) i sporogorivog *n*-heptana (OB = 0). (Npr. oktanski broj 98 znači da benzin sagorjeva na isti način kao smjesa sačinjena iz 98 % *i*-oktana i 2 % *n*-heptana).



Vrijednosti OB spojeva opada u nizu:

- aromati
- razgranati alkeni (olefini)
- razgranati alkani (izoparafini)
- cikloalkani (nafteni) s alkilnim postranim lancem
- ravnolančani alkeni (olefini)
- cikloalkani (nafteni)
- ravnolančani alkani (*n*-parafini)

Vrijednosti oktanskoga broja (OB) ugljikovodika

Ugljikovodik	OB	Ugljikovodik	OB
<i>Alkani</i>		<i>Aromati</i>	
<i>n</i> -pentan	62	benzen	99
2-metilbutan	92	toluen	104
<i>n</i> -heksan	19	etil-benzen	124
2-metilpentan	83	o-ksilen	120
2,3-dimetilbutan	96	m-ksilen	145
<i>n</i> -heptan	0	p-ksilen	146
2-metilheksan	41	izopropil-benzen	132
2,2-dimetilpentan	89	1-metil-3-etil-benzen	162
2,2,4-trimetilpentan (izooktan)	100	1,2,4-trimetil-benzen	171
<i>Cikloalkani</i>			
ciklopentan	91	metilcikloheksan	104
cikloheksan	83	1,2-dimetilcikloheksan	85

Procesom reformiranja bitno se mijenja sastav benzina

- povećavaju se udjeli **aromatskih ugljikovodika** i **izoalkana**

primarni benzin → *reformiranje* → **reformat benzin**

OB ~55 → *kemijska pretvorba* → OB~100

- **reformiranje benzina** jedan je od najvažnijih i najzastupljenijih rafinerijskih postupaka

Reformat benzin:

- komponenta je motornog benzina s udjelom većim od 30 %
- sadrži više od 50 % aromata (uglavnom benzena, toluena, ksilena i etil-benzena)
- izvor je preko 80 % aromatskih ugljikovodika koji se upotrebljavaju za proizvodnju petrokemijskih proizvoda

Reformiranje je postupak sličan katalitičkom kreiranju.

U čemu se razlikuju?

- **kreiranjem** se povećava udjel benzinske frakcije pretvorbom težih frakcija u lakše
- **reformiranjem** se značajno povećava kvaliteta, odnosno uporabna vrijednost motornih benzina

Prvi industrijski postupak reformiranja (pred II. svjetski rat) bio je *Hydroforming* s katalizatorom na bazi molibdenovog oksida. (Pojedine tvrtke davale su svoje nazive postupcima, pa su se neki zadržali do danas.)

Svrha procesa je bila proizvodnja aromata za potrebe petrokemijske industrije i benzina za vojnu avijaciju.

Od 1950. u rafinerije je uveden proces nazvan *Platforming* koji radi s katalizatorom Pt na nosaču Al_2O_3 . Dobiveni benzin, "*Platformat*", sadrži uglavnom *i*-alkane i arome uz nešto *n*-alkana.

Katalizatori procesa reformiranja jesu veći broj metala i metalnih oksida, ali su najdjelotvorniji **platina** i **renij** (Pt/Re) raspršeni na katalitičkim nosačima aluminijevu oksidu ili zeolitima s komplementarnim djelovanjem:

- ✓ metali kataliziraju reakcije dehidrogenacije i hidrogenacije
- ✓ aktivni nosač (Al_2O_3 , zeolit) donor je protona i katalizira nastajanje karbokationa

Tijekom reformiranja katalizator se inaktivira:

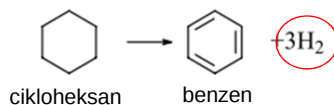
- **koksom** (reverzibilno)
- **spojevima arsena, sumpora ili dušika** (ireverzibilno) pa se njih prije reformiranja treba ukloniti iz sirovine koja će se reformirati.

Reakcijski mehanizmi

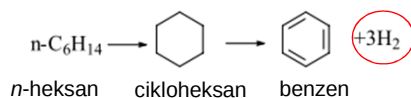
U procesu katalitičkog reformiranja benzina zbiva se veliki broj reakcija, koje se mogu općenito podijeliti u tri skupine:

1. Reakcije kojima nastaje vodik

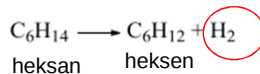
Dehidrogenacija naftenskih (cikloalkana) u aromatske ugljikovodike:



Dehidrociklizacija parafinskih (alkana) u aromatske ugljikovodike:

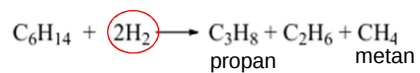
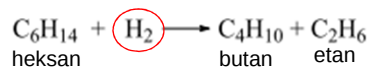


Dehidrogenacija parafinskih (alkana) u olefinske (alkene) ugljikovodike:

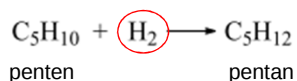


2. Reakcije kojima se troši vodik

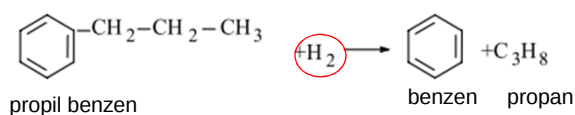
Hidrokreiranje parafinskih ugljikovodika (alkana):



Hidrogenacija olefinskih ugljikovodika (alkena):

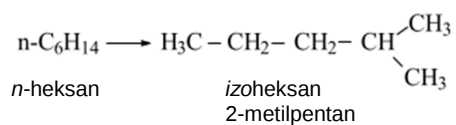


Dealkilacija aromatskih ugljikovodika:

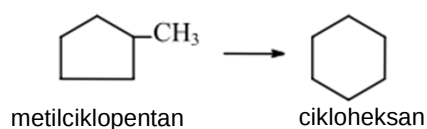


3. Reakcije kojima se mijenja oblik molekule, uz održanje iste molekulske mase.

Izomerizacija parafinskih ugljikovodika (alkana):



Izomerizacija naftenskih ugljikovodika (cikloalkana):



Vodik nastaje reakcijama 1, a troši se u reakcijama 2. Budući da su reakcije nastajanja vodika zastupljenije, višak se odvodi i postaje izvor vodika u rafinerijama za procese obrade vodikom.

Tijekom procesa reformiranja benzina odvija se niz kemijskih reakcija različitim brzinama i različitim toplina reakcije. O brzini kemijske reakcije ovisi vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru, odnosno prostorna brzina.

Kinetičke vrijednosti važnijih reakcija u procesu reformiranja benzina

Reakcija	k (pri 500°C) / mol L ⁻¹ s ⁻¹	ΔH / kJ mol ⁻¹
Cikloheksan → benzen + 3H ₂	$6,0 \cdot 10^5$	221
n-Heksan → 2-metilpentan	$1,1 \cdot 10^0$	-5,9
Metilciklopentan → cikloheksan	$8,6 \cdot 10^{-2}$	-16
n-Heksan → benzen + 4H ₂	$0,8 \cdot 10^{-5}$	266

Ukupna reakcija procesa reformiranja, prema vrijednostima reakcijske topline i zastupljenosti pojedinačnih reakcija, je endotermna i zato se sirovina zagrijava u svim fazama procesa. Proviđi se pri : $T = 500 - 550^\circ\text{C}$

$p = 20 - 60$ bara

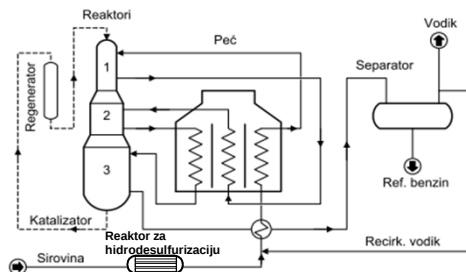
molni omjer vodik/sirovina $\approx 20/1$

Procesna shema

Nekoliko je postupaka reformiranja, a njihova primjena ovisi o vrsti sirovine i željenoj kvaliteti proizvoda. Najpoznatija je izvedba

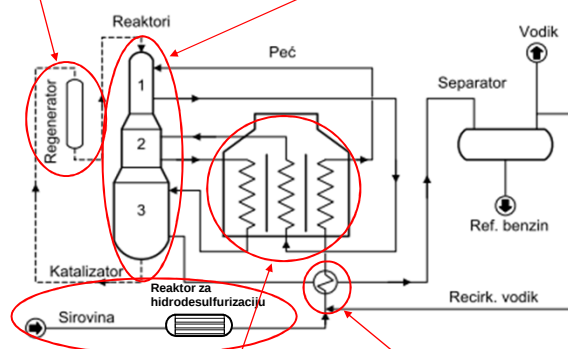
- ✓ proces sa stalnim katalitičkim slojem i s povremenim obnavljanjem katalizatora
- ✓ proces s pokretnim katalitičkim slojem (UOP-proces, Platforming)

Oba procesa su kontinuirana i obnavljanje katalizatora se također provodi kontinuirano u posebnom reaktoru-regeneratoru. Takav katalizator ima stalnu aktivnost kojom se dobivaju i stalan sastav i ujednačena svojstva proizvoda.



Shema procesa reformiranja benzina sa stalnim obnavljanjem katalizatora (engl. Continuous Catalyst Regeneration, CCR-Platforming)

Reaktorski prostor sastoji se od tri kaskadno postavljena reaktora i posebnog reaktora za obnavljanje katalizatora.

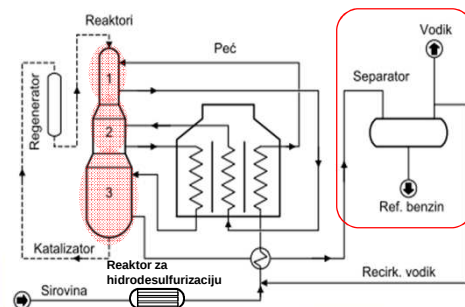


Iz benzinske se sirovine najprije uklanja sumporovi spojevi i teški metali (reaktor za hidrodesulfurizaciju), a zatim se zagrijava preko izmjenjivača topline s izlaznim proizvodom, nakon toga u cijevnoj peći i tada se dozira u prvi vršni reaktor.

Katalizator i reakcijska smjesa postupno prelaze iz prvog u drugi, a zatim u treći reaktor. Reakcijska smjesa se odvaja, a katalizator obnavlja spaljivanjem istaloženog koksa.

Volumen reaktora i sadržaj katalizatora u približnom su omjeru 1:2:4, pa je i vrijeme zadržavanja sirovine u istom omjeru. Taj omjer je određen prema brzinama reakcija:

- ✓ u **prvom**, najmanjem reaktoru s najvećom prostornom brzinom, odvijaju se najbrže reakcije **dehidrogenacije cikloalkana i izomerizacije**
- ✓ u **drugom** reaktoru zbivaju se sporije reakcije **izomerizacije C₅ alkilnih naftena u derivate cikloheksana i reakcije dehidrogenacije**
- ✓ u **trećem** reaktoru (reaktor najvećeg volumena i najmanje prostorne brzine) odvijaju se najsporije reakcije **dehidrociklizacije i hidrokreiranja n-alkana**.



Nakon trećeg reaktora proizvod se odvodi na destilaciju, odvajaju se reformat-benzin i plinska frakcija od eventualnih težih ostataka.

3.3. Procesi obrade (postupci čišćenja)

Osnovna svrha rafinerijskih postupaka je proizvesti potrebne količine različitih proizvoda iz raspoloživih sirovina.

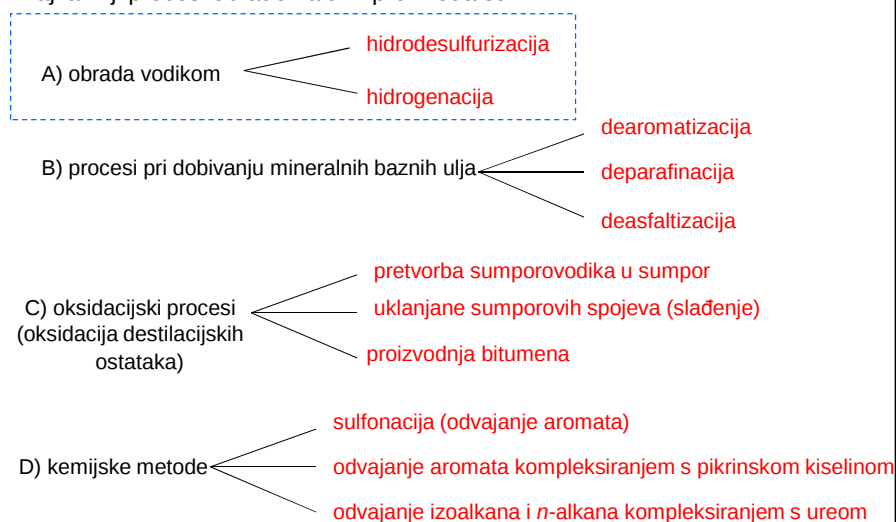
Tako dobiveni proizvodi nisu odmah prikladni za upotrebu zbog:

- ✓ neadekvatnih svojstava
- ✓ nestabilnosti pri skladištenju
- ✓ mirisa ili izgleda
- ✓ zagađenosti vodom ili česticama tvari.

Procesi obrade (čišćenja) koriste se za poboljšanje kvalitete naftnih međuproduktova i gotovih proizvoda.

- uklanjanje sumporovih, dušikovih i kisikovih spojeva (tehnologijski i ekologijski štetni spojevi)
- poboljšanje oksidacijske stabilnosti (hidrogenacijom dvostrukih kemijskih veza nezasićenih spojeva)
- dobivanje nekih temeljnih naftnih proizvoda (mazivo ulje i bitumen)

Najvažniji procesi obrade naftnih proizvoda su:



3.3.1. Obrada vodikom (hidroobrada)

Danas se ovaj proces obrade (rafinacije) najviše primijenjuje u preradi nafte, pogotovo radi sve strožih standarda kvalitete naftnih proizvoda.

Hidroobradi se podvrgavaju gotovo svi derivati:

- ✓ benzin
- ✓ petrolej
- ✓ dizelsko gorivo
- ✓ vakuum plinsko ulje
- ✓ plinsko ulje iz koksiranja i loma viskoznosti
- ✓ lako plinsko ulje katalitičkoga kreiranja
- ✓ bazna ulja.

Hidroobrada, ovisno o količini upotrebljenog vodika, može biti:

1. **Hidrotretiranje**, to je blaga hidrogenacija (hidroobrada) uz $5\text{--}20 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ sirovine pri čemu se malo mijenjaju molekule ugljikovodičnih sastojaka sirovine. Uglavnom se razaraju primjese koje smetaju u preradi ili primjeni sirovine i uklanjaju se štetni proizvodi razgradnje. Postupak se koristi za pripremu sirovine za katalitičko reformiranje (obavezno), a može i za katalitičko kreiranje jer se produžava aktivnost katalizatora, poboljšava selektivnost kreiranja i kvaliteta proizvoda.
2. **Hidrorafinacija**, to je nešto jača hidrogenacija koja se provodi uz potrošnju $20\text{--}200 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ sirovine. Postupak se naziva i **hidrodesulfuriranje/blago hidrokreiranje** (HDS/BHK). Ovom hidrogenacijom donekle se mijenja sastav sirovine, obično do 10 %. Pritom može doći i do djelomične hidrogenolize C–C veza. Često se procesi pod 1. i 2. nazivaju hidrotretiranje.
3. **Hidrokreiranje** je oštra destruktivna hidrogenacija težih frakcija nafte uz potrošnju $200\text{--}600 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ sirovine čime se do 50 % smanjuje veličina većeg dijela molekula.

Hidrodeshulfurizacija

Hidrodeshulfurizacija (odsumporavanje vodikom) je proces blagog hidrokreiranja, pri čemu se uz djelotvorne katalizatore razgrađuju i uklanjaju :

- ✓ sumporovi, dušikovi i kisikovi spojevi
- ✓ hidrogenacijom zasićuju dvostruke veze alkena
- ✓ smanjuje udjel prisutnih metala.

Udio sumpora može se smanjiti i do **1 mg/kg**.

Postupkom **hidrodeshulfurizacije** obrađuju se sljedeće sirovine:

- ✓ **benzin**, priprema za katalitičko reformiranje (smanjenje udjela S, N, O i metala, svi su katalitički otrovi)
- ✓ **mlazno gorivo**, smanjenje udjela S-spojeva ($S < 0,1 \%$)
- ✓ **pirolitički benzin**, povećava se kemijska stabilnost zasićivanjem dvostrukih veza
- ✓ **dieselsko gorivo** i **petrolej**, smanjenje udjela S-spojeva
- ✓ **vakuumski destilati**, smanjenje udjela S-spojeva, posebno kada je to sirovina za katalitičko kreiranje
- ✓ **bazno mineralno ulje**, uklanjanje sumporovih, dušikovih i nezasićenih spojeva, poboljšanje trajnosti i boje proizvoda
- ✓ **destilacijski ostatci**, smanjenje udjela S-spojeva u loživim uljima.

Katalizatori koji se uobičajeno primjenjuju u procesu hidrodeshulfurizacije su Co i Mo oksidi kao smjese: MoO_3 i CoMoO_4 na nosaču ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Reakcije hidrodesulfurizacije razvrstavaju se prema vrsti prisutnih spojeva:

1. sumporovi spojevi

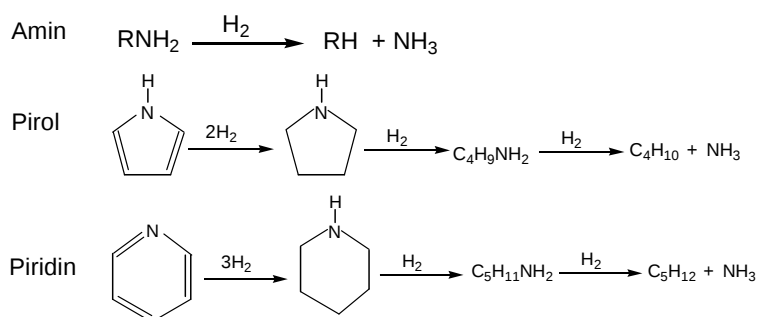
Hidrogenacijom sumporovih spojeva nastaje odgovarajući ugljikovodik i H_2S :

		ΔH (KJ/mol)
Merkaptani (tioli)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-SH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}$	- 71.2
Sulfidi	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}$	-113.3
Tiofen	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S} + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$	- 280.7
Dibenzotiofen	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$	- 46.1

Nastali H_2S najčešće se prevodi u elementarni sumpor (Clausov proces).

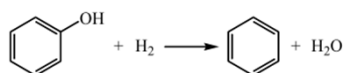
2. dušikovi spojevi

Hidrogenacijom dušikovih spojeva nastaje odgovarajući ugljikovodik i NH_3 :



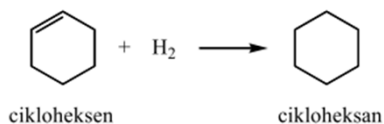
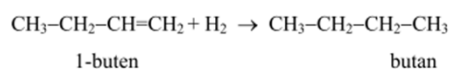
3. kisikovi spojevi

U toj reakciji uz ugljikovodik nastaje i voda:



4. hidrogenacija nezasićenih spojeva

Najzastupljeniji nezasićeni spojevi su alkeni (α -olefini) i cikloalkeni:



Procesni uvjeti:

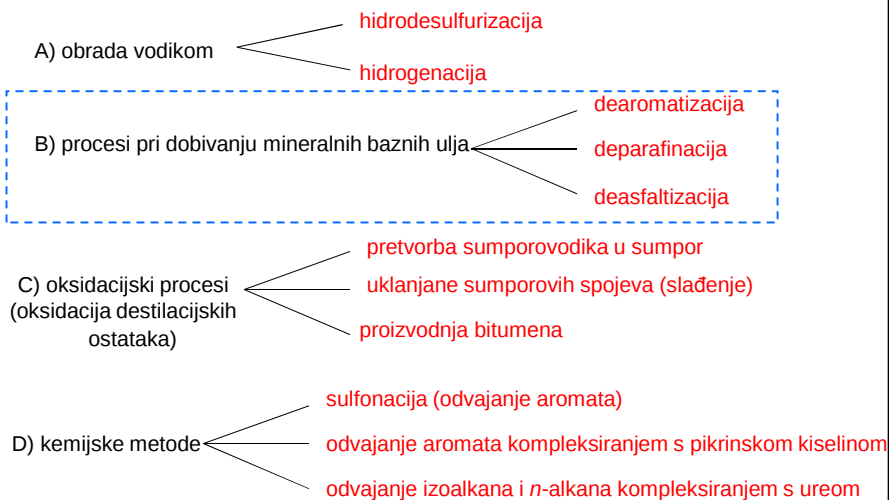
Temperature u procesu hidrodesulfurizacije uobičajeno su u području od 280 do 420°C. Ako su temperature ispod 280°C reakcije se odvijaju premalom brzinom, a ako su iznad 420°C dolazi do neželjenih reakcije stvaranje lakih produkata (plinova) i koksa. Ako se hidrodesulfuriziraju "lakše" frakcije (benzin) temperatura je niža. "Teže" sirovine (ostaci) zahtijevaju visoke temperature. Postepeni gubitak aktivnosti katalizatora nadoknađuje se povišenjem temperature.

Mogući raspon **tlaka** je 15-175 bara, iako se procesi hidrodesulfurizacije najčešće provode u području tlakova 20-70 bara, zavisno o vrsti sirovine.

Omjer vodik/sirovina ovisi o vrsti sirovine. "Teže" sirovine zahtijevaju veće količine vodika. Ovaj omjer se kreće od 5 do 350 m³/m³ sirovine, a volumni udjeli vodika u plinu trebaju biti od 40 do 70% kako bi bilo omogućeno odvijanje reakcija hidrodesulfurizacije.

Prostorna brzina također ovisi o vrsti sirovine, a nalazi se u području 0,1-12 h⁻¹. Što je sirovina "teža" potrebna je manja prostorna brzina. U slučaju hidrodesulfurizacije vakuum ostatka ona je u području 0,1-0,5 h⁻¹.

Najvažniji procesi obrade naftnih proizvoda su:



3.3.2. Proces pri dobivanju mineralnih baznih ulja - – dearomatizacija, deparafinacija, deasfaltacija

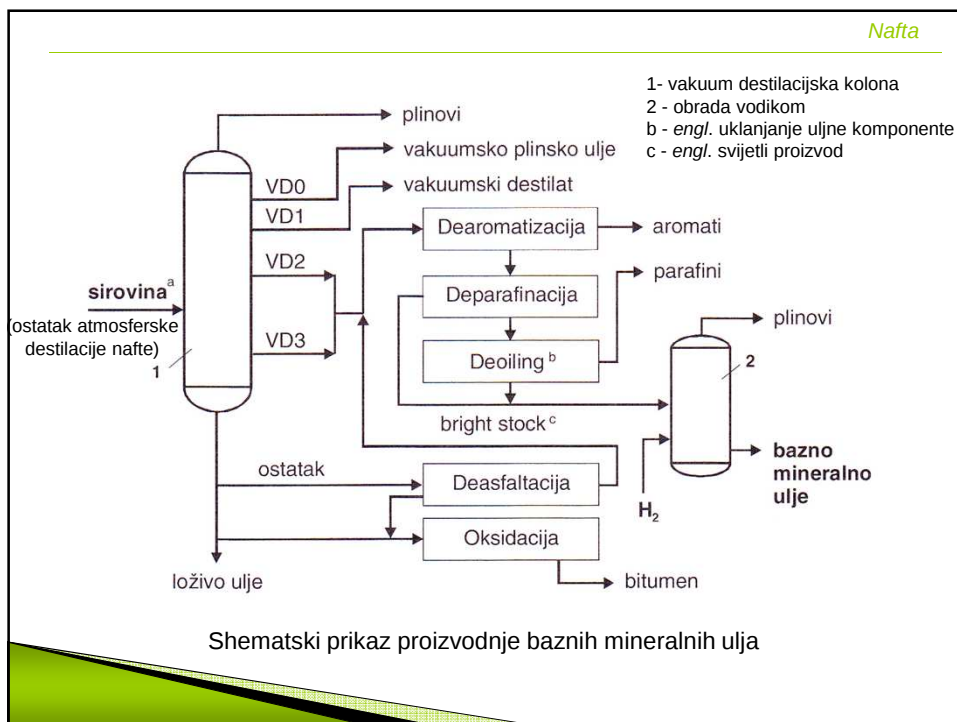
Procesi proizvodnje baznih ulja ovise o vrsti nafte, odnosno o sastavu njezinih prerađevina i zahtijevanim primjenskim svojstvima.

Odgovarajuća svojstva baznih ulja, posebno viskoznost, indeks viskoznosti, stinište, oksidacijska i toplinska postojanost zahtijevaju i određenu vrstu nafte, kao i odgovarajuće procese.

Temeljna sirovina za proizvodnju baznog mineralnog ulja je ostatak atmosferske destilacije nafte, teško isparljiva frakcija s vrelištem višim od 350 °C, koji se vakuumskom destilacijom odvaja u nekoliko destilacijskih frakcija i ostatak. Frakcije se razlikuju po sastavu i viskoznosti, a njihov iscrpak i kasnije kvaliteta baznoga ulja ovisi o izboru nafte kao početne sirovine.

Postoji veći broj postupaka dobivanja, odnosno poboljšavanja svojstava baznog mineralnog ulja, od kojih su najvažniji:

1. **poboljšavanje indeksa viskoznosti (dearomatizacija)**
 - a) dearomatizacija kapljevinskom ekstrakcijom
(uklanjanje aromatskih ugljikovodika)
 - b) blago hidrokrekiranje
2. **poboljšavanje staništa (deparafinacija)**
 - a) odvajanje parafinskih ugljikovodika
(deparafinacija kristalizacijom ili katalitička deparafinacija)
 - b) selektivno hidrokrekiranje
3. **deasfaltacija**
(ekstrakcija vakuumnog ostatka)
4. **obrada vodikom**
(poboljšanje toplinsko-oksidacijske postojanosti)



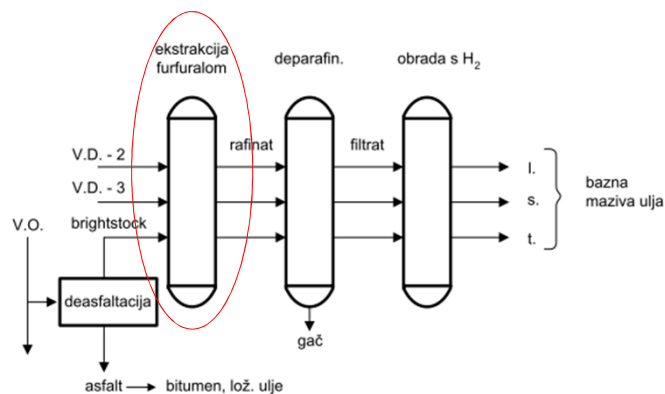
Rafinacija otapalima

Rafinacijom otapalima uklanjaju se pojedini spojevi iz uljnih komponenata koji narušavaju kvalitetu proizvoda. Postupak se temelji na razlici topljivosti pojedinih ugljikovodika u nekom otapalu (koje se samo djelomično miješa s derivatom namijenjenim rafinaciji). Topljivost ovisi o omjeru otapalo / ulje, temperaturi, otapalu i strukturi ugljikovodika.

Miješanjem otapala s uljnom komponentom nastaju dvije faze od kojih je jedna uljna s manjim primjesama otapala (*rafinat*), a druga pretežito otapalo s ugljikovodikom koji je u tom otapalu najbolje topljiv (*ekstrakt*).

Jednostupanjska ekstrakcija često u praksi nije dostatna za razdvajanje različitih tipova ugljikovodika (male razlike u topljivosti). Stoga se koriste višestupanjski protustrujni postupci ekstrakcije (kolone s rotirajućim pliticama, pliticama s ventilima ili rupicama ili kolone s različitim punilima).

U procesu dobivanja baznih mazivih ulja koristi se nekoliko stupnjeva rafinacije otapalima:



Shematski prikaz procesa rafinacije otapalima

Dearomatizacija

Odvajanje aromata (dearomatizacija) iz vakuum destilata i deasfaltiranog vakuum ostatka provodi se njihovom ekstrakcijom selektivnim otapalima.

Najpoznatija otapala su furfural, fenol, N-metil-2-pirolidon, koji mogu udovoljiti sljedećim zahtjevima:

- ✓ visoka selektivnost
- ✓ sposobnost otapanja (niski omjer otapalo/sirovina)
- ✓ lagano odvajanje iz rafinatne i ekstraktne faze
- ✓ nesklonost emulgiranju
- ✓ stabilnost (kemijska, toplinska)
- ✓ povoljnost s obzirom na cijenu
- ✓ nekorozivnost
- ✓ neotrovnost

Furfural je najviše upotrebljavano otapalo koje ima visoku selektivnost, visoku kemijsku postojanost bez prisutnosti kisika i relativno nisku cijenu.

Dearomatizacija furfuralom provodi se u ekstrakcijskoj koloni, najčešće s rotirajućim diskovima ili sitima. Osim aromatskih ugljikovodika, uklanjaju se i policiklički nafteni i smolaste tvari (asfalteni i malteni).

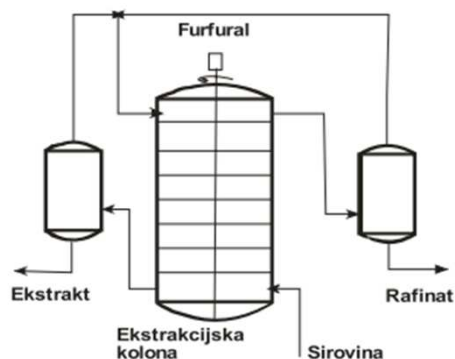
$$T = 120^{\circ}\text{C}$$

$$p = 2 \text{ bara}$$

omjer sirovina/otapalo 1/2 do 1/5.

Uljni destilat se zagrijava i dozira u donjem dijelu kolone, dok se furfural dodaje protustrujno iz destilacijskih kolona.

Rafinatna faza odvaja se s vrha kolone, a ekstrakt s dna, te nakon destilacije, odnosno uklanjanja otapala, vraća natrag u proces. Rafinat se podvrgava deparafinaciji, a ekstrakt se dodaje bitumenu ili loživom ulju.



Shematski prikaz procesa dearomatizacije

Deparafinacija

Rafinat nakon ekstrakcije furfuralom sadrži visokomolekulske parafine koji lako kristaliziraju (povisuju točku tečenja) i smetaju pri upotrebi mazivih ulja. Stoga se izdvajaju iz uljne frakcije postupkom **deparafinacije**.

Otapala koja se najčešće primjenjuju su **metiletilketon** i **toluen**, te njihove smjese.

Svojstva otapala:

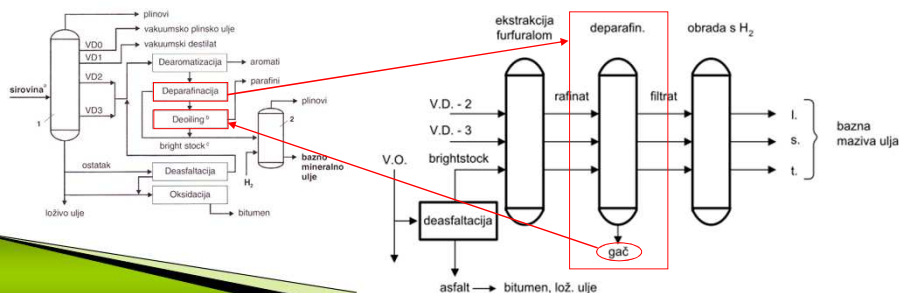
- ✓ pri temperaturi deparafinacije moraju se potpuno miješati s uljem
- ✓ čvrsti parafini moraju biti što manje topljivi u otapalu
- ✓ molekule parafina trebaju lako kristalizirati
- ✓ otapalo treba imati dovoljno nisko vrelište (lakše odvajanje od ulja)
- ✓ poželjno da otapalo bude jeftino, nekorozivno, stabilno i neotrovno.

Proces se temelji na djelomičnoj kristalizaciji i odvajanju viših parafina, te hlađenjem otopine sirovine u otapalu.

Proces kristalizacije provodi se u posudama s dvostrukim stjenkama ili cijevima hlađenjem uz miješanje.

Hlađenje se odvija u dva stupnja (prvi do -10°C i drugi do -40°C), a kristali se izdvajaju rotirajućim filterima.

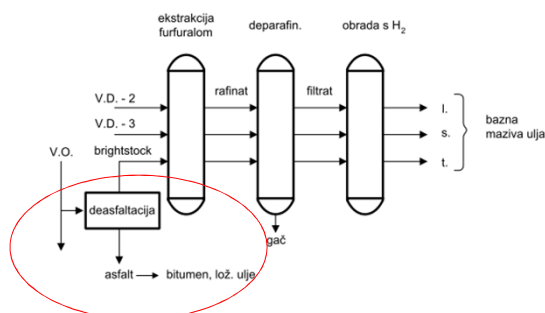
Sirovi parafin, tzv. "gač" sadrži još oko 10% ulja, pa se ponovno otapa i kristalizira (deoiling). Dobiva se kristalni parafin s udjelom ulja od 0.8%.



Deasfaltacija

Uklanjanje asfaltnih tvari iz ostatka vakuumske destilacije provodi se postupkom ekstrakcije **propanom** ili **pentanom**, a poznat je pod nazivom deasfaltacija.

Na taj način se dobiva sirovina za bazno ulje velike viskoznosti, tzv. **bright stock**.



Deasfaltirano ulje je viskozni materijal koji zahtjeva kapljevinsku ekstrakciju i obradu deparafinacijom prije primjene.

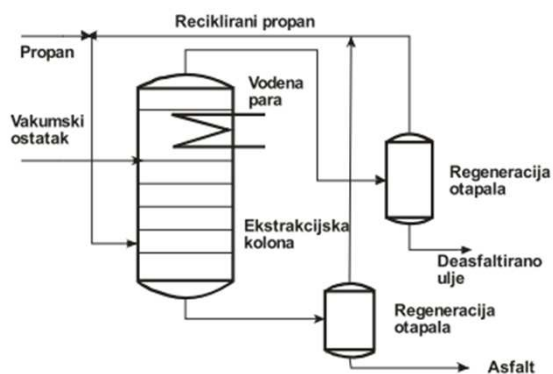
Protustrujna ekstrakcija se odvija u visokoj koloni u koju ulazi s gornje strane vakuum ostatak, a s donje strane propan.

Deasfaltirano ulje i propan se, zbog manje molekulske mase, izdvajaju pri vrhu, a asfalteni i ostatak propana pri dnu kolone.

Parametri procesa:
 omjer sirovina/propan = 1/4 - 1/8
 $T = 60-80^{\circ}\text{C}$
 $p = 30-40$ bara

Temperatura kolone kontrolira se zagrijavanjem s vodenom parom.

Dobar kontakt između sirovine i otapala od velike je važnosti, što se postiže punilima ili diskovima koji se nalaze unutar kolone.



Shematski prikaz procesa deasfaltacije

Dorada vodikom

Proces dorade vodikom sličan je klasičnom postupku hidrodesulfurizacije uz katalizatore Co-Mo, kada se osim nezasićenih, uklanjaju i sumporovi, dušikovi i kisikovi spojevi.

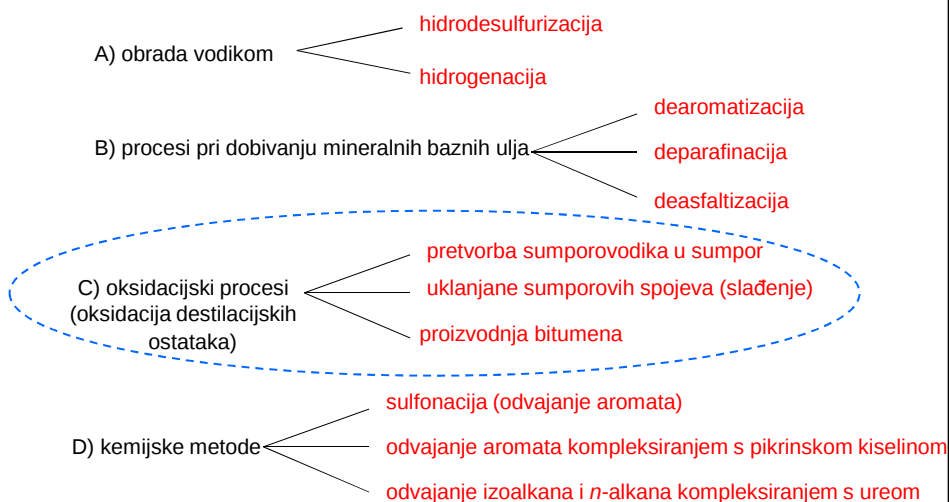
Obrađa baznih mineralnih ulja vodikom provodi se pri blažim uvjetima, pa se tada uklanjaju:

- ✓ **dušikovi organski spojevi** (prije svih i gotovo potpuno se uklanjaju, uzrokuju nastajanje obojenih proizvoda i smanjuju toplinsko-oksidacijsku postojanost, osobito pri višim temperaturama)
- ✓ **sumporovi spojevi** (uklanjaju se djelomično jer su istodobno djelotvorni antioksidansi).

Tipični procesni uvjeti jesu: katalizator Ni, Mo na Al_2O_3 i tlak vodika 20 - 60 bara.

Za određena maziva ulja, osobito ona koja se upotrebljavaju u podmazivanju rashladnih uređaja, transformatora ili turbina, ulja se dodatno obrađuju (čiste), najčešće adsorpcijom s prirodnim adsorbensima (glinama ili boksitom).

Najvažniji procesi obrade naftnih proizvoda su:



Oksidacijski procesi – proizvodnja bitumena



Bitumen je koloidni sustav visokomolekulnih **asfaltena** i smolastih **maltena** te naftnih, pretežito **poliaromatskih ugljikovodika**. Struktura mu je vrlo složena.

Postoji više vrsta bitumena koji se međusobno razlikuju sastavom i molekulskom građom, pa se mogu dobiti u većem rasponu primjenskih i reoloških svojstava.

Tehnički je najvažniji **asfaltni bitumen** od kojeg se miješanjem s kamenim brašnom, prirodnim ili drobljenim pijeskom ili kamenim tucanikom dobiva **asfalt**, prestižni građevinski materijal.



Miješanjem više vrsta asfaltnih bitumena ili miješanjem s dijelom mineralnih ulja postižu se zahtijevana uporabna svojstva.

Asfalt se najviše upotrebljava u:

- ✓ cestogradnji za izradu kolnika i pločnika, aerodromskih pista i drugih površina
- ✓ građevinarstvu za hidroizolaciju i impregnaciju
- ✓ proizvodnji kabela, baterija, boja i lakova.

Najvažniji postupci dobivanja bitumena su:

- ✓ dodatna vakuumaska destilacija ostatka atmosferske destilacije
- ✓ oksidacija naftnih destilacijskih ostataka pri visokim temperaturama
- ✓ dorada ostatka (precipitacija) u procesu deasfaltacije pri dobivanju baznih mazivih ulja.

Ako sirovina ima povoljan sastav, bitumen se dobiva samo dodatnom destilacijom ostatka atmosferske destilacije nafte pri niskom tlaku, kojom se smanjuje udjel naftnih ugljikovodika nižih molekulskih masa.

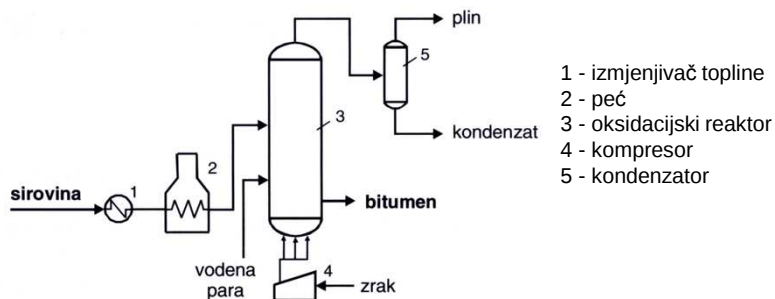
Reakcija oksidacije je vrlo egzotermna i teče mehanizmom slobodnih radikala. Uz reakcije oksidacije odvijaju se još i reakcije dehidrogenacije, kondenzacije i polimerizacije.

Zbog pristupačne sirovine, kao i veće iskoristivosti, najveće količine bitumena dobivaju se upravo tim postupkom.

Procesna shema

U vertikalnom reaktoru zagrijana sirovina miješa se mehaničkom miješalicom ili samo strujom zraka. Najvažniji procesni parametri su protok sirovine, protok zraka i temperatura. S dna reaktora upuhuje se zagrijani zrak pod tlakom brzinom $10^3 \text{ m}^3/\text{m}^3$ sirovine, protustrujno.

Egzotermnom reakcijom oksidacije temperatura u reaktoru se održava pri $250 - 300^\circ\text{C}$. Ova temperatura je oko 100°C niža od temperature destilacije sirovine, a trajanje reakcije je do 15 sati.

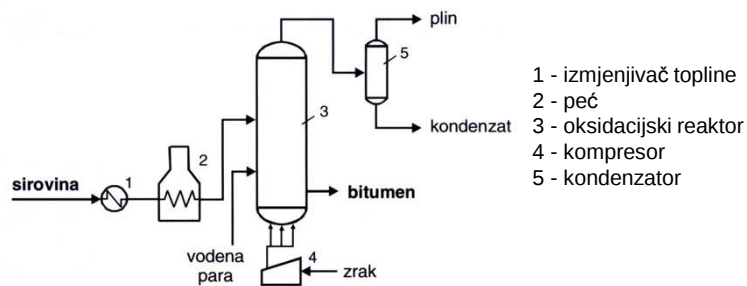


Procesna shema dobivanja bitumena oksidacijskim postupkom

Procesna shema

Otpadni plinovi odvođeni se s vrha reaktora, a sadrže niskomolekulne ugljikovodike, CO_2 , sumporove spojeve, dušik i vodenu paru. Nakon hlađenja odvođeni se na baklju i spaljuju.

Bitumen se skladišti u spremnicima pri temperaturi 165°C , iz kojih se najčešće odvođi i prevozi posebnim autocisternama.



Procesna shema dobivanja bitumena oksidacijskim postupkom

Nedostatak bitumena je njegova velika osjetljivost prema temperaturnim promjenama.

- pri niskim temperaturama je tvrd i krto
- pri višim temperaturama je mekan i ljepljiv materijal.

Svojstva bitumena bitno se poboljšavaju dodavanjem određenih polimernih materijala, prije svega elastičnost u širokom temperaturnom području. Takav bitumen se naziva *polimer-bitumen*.

Polimerni dodatci dodaju se u masenim udjelima 2 - 10 %, najviše poliolefini (ataktni polipropilen (aPP), kopolimer etilen/vinilaceta (EVA)) i elastoplastomeri, *blok*-kopolimeri stiren/butadien/stiren (SBS).

4. Temeljni naftni proizvodi

Preradom nafte dobiva se više od 600 proizvoda.

Plinoviti proizvodi

✓ vodik, metan, etan, etilen, propan, propilen, butan, buteni

Najvažniji plinoviti proizvodi se ukapljaju - ukapljeni naftni plinovi, tzv. C_3/C_4 frakcija (smjesa propan/butan); koriste se kao gorivo u kućanstvu, za pogon motora, kao sirovina za proizvodnju kemikalija.

Kapljivi (tekući) proizvodi

Specijalni benzini koji se razvrstavaju prema vrelištu: petroleter (30-70°C), medicinski benzin, benzin za ekstrakciju (tv = 60-165°C), benzin za gumu, naftna otapala aromatske i nearomatske osnove.

Motorni i avionski benzini razvrstavaju se prema oktanskom broju i služe kao goriva za motore s unutrašnjim sagorjevanjem.

Petrolej za rasvjetu i kao motorno gorivo

Mlazna goriva, za pogon mlaznih motora (frakcija benzina i petroleja, tv = 165-285 °C)

Diesel goriva, za pogon diesel motora (smjesa petrolejske frakcije i frakcije lakoga plinskog ulja, tv = 160-340 °C)

Ulja za loženje

Maziva ulja, razvrstavaju se prema namjeni kao:

- **motorna ulja**, upotrebljavaju se za podmazivanje motora.
- **industrijska ulja**, osim što služe za podmazivanje mogu se primjenjivati kao izolacijska i hidraulična ulja, ulja za obradu metala i medicinska ulja.

Polukapljivi (polutekući) proizvodi - ne teču pod normalnim uvjetima:

Antifrikcijske (mazive) i **zaštitne masti**

Bitumeni (primjena u cestogradnji, građevinarstvu, izolacijama).

Čvrsti proizvodi

naftni (parafinski) **voskovi** (C_{18} - C_{55})

petrolkoks (čvrsto gorivo, za proizvodnju elektroda, grafita)

Petrokemikalije – prije svega **aromati** i **niži olefini** **uglikovodici**. Sirovina za njihovu proizvodnju najčešće je primarni benzin, a rjeđe plinsko ulje, ali se mogu koristiti i ostale frakcije dobivene preradom nafte.

Česte petrokemikalije

Osnovne	Izvedene
Alifatske	
metan	octena kiselina
etan	anhidrid octene kiseline
etilen (eten)	acetona (propanon)
propan	aceten (etin)
propilen (propen)	poliakrilne smole
butadien (1,3)	butanoli
n-butan	epoksi smole
i-butan	etanol
buteni	etilenglikol
i-buten (2-metil-propen)	etilenoksid
dodecen	formaldehid
nonen	glicerol (1,2,3-propantriol)
	metanol
	nylon
	polietilen (polieten)
	vinilne smole
	etilenklorid
	etilendiklorid

Česte petrokemikalije

Osnovne	Izvedene
Aromatske	
benzen	fenol
toluen	fenolne smole
ksileni	ftalni anhidrid
krezol	poliesterske smole
aromatska otapala	stiren
naftalen	sintetske gume
	polistirenske smole
	dodecil-benzen sulfonati
Anorganske	
sumporovodik	sumpor
vodik	amonijak
čadja	dušična kiselina
	amonijev nitrat
	amonijev sulfat
	urea
	hidrazin

Motorni benzin

Motorni benzin služi kao pogonsko gorivo motora s unutarnjim izgaranjem u kojem se stlačena goriva smjesa (benzin i zrak) inicijalno pali električnom iskrom. Ti se motori nazivaju Otto-motori (njemački izumitelj Karl Otto, prvi motor godine 1878.).

Motorni benzin smjesa je naftnih ugljikovodika (i u manjim udjelima dodataka, aditiva) pretežito niskomolekulnih ravnolančanih i granatih parafina i olefina, zatim alkiliranih ciklopentana, cikloheksana i alkiliranih benzena, molekulâ s 5 -10 ugljikovih atoma. Gustoća i vrelišta benzina u širokom su rasponu, $\rho = 0,7- 0,8 \text{ g cm}^{-3}$ i vrelišta, $t_v = 30-200 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Motorni benzin nastaje miješanjem (engl. *blending*), nekoliko vrsta benzina, prvenstveno dobivenih konverzijskim, sekundarnim procesima prerade nafte, posebice katalitičkim krekiranjem, reformiranjem i alkilacijom i u manjem obimu, izomerizacijom i polimerizacijom, te drugim procesima. Na taj način osigurava se motornim benzinima uvijek odgovarajuća i stalna kakvoća tj. primjenska svojstva, posebice oktanski broj (OB).

Aromatski ugljikovodici imaju visoke vrijednosti oktanskoga broja, međutim zbog težeg izgaranja i stoga štetnoga, otrovnoga djelovanja plinova izgaranja njihov je udjel u benzinu ograničen.

Sumporovi spojevi vrlo su nepoželjni u motornim benzinima jer izgaranjem stvaraju sumporove okside, a također značajno smanjuju djelotvornost katalitičkoga sustava automobilskog pretvarača (konvertora).

Tlak para ukazuje na isparljivost benzina i njegov utjecaj na početno paljenje motora.

Određuje se s tri normirane metode i to: destilacijskom krivuljom, naponom para u zatvorenom cilindru po Reidu pri 38°C iskazan u kPa, i omjerom para/ kapljevina.

Isparljivost motornih benzina ovisi o sadržaju lakohlapljivih komponenti, temperaturi okoline, temperaturi motora i nadmorskoj visini.

Prosječni udjeli komponenti motornog benzina

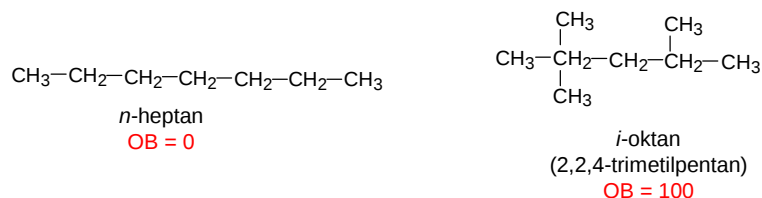
Komponenta	Volumni udjel / %	OB
1. Primarni benzin	3	55-75
2. FCC-benzin	36	84-89
3. Reformat benzin	34	86-96
4. Alkilat benzin	12	90-95
5. Izomerizat-benzin	5	85-88
6. Polimerizat-benzin	5	90-93
7. Hidrokreking-benzin	2	85-87
8. Koking-benzin	1	60-70
9. MTBE (metil-terc-butil eter)	2	107

Aditivi (dodatci) su kemijski spojevi ili smjese koje i u vrlo malim udjelima poboljšavaju određeno svojstvo temeljnom proizvodu.

Motornim benzinima dodaje se veliki broj aditiva te su njihov sastavni dio, a najznačajnije su sljedeće vrste:

- ✓ poboljšavala oktanskog broja
- ✓ antioksidanti
- ✓ deaktivatori metala
- ✓ inhibitori korozije
- ✓ deemulgatori
- ✓ aditivi protiv ulegnuća sjedišta ventila
- ✓ detergents (aditivi kontrole taloga)
- ✓ poboljšavala mazivosti.

Oktanski broj mjera je za kvalitetu benzina s obzirom na jednolikost izgaranja, odnosno antidetonatorska svojstva benzina. Određuje se tako da se uspoređuje sagorjevanje benzina u laboratorijskom motoru sa sagorjevanjem smjesa pripremljenih iz brzogorivog *i*-oktana (OB = 100) i sporogorivog *n*-heptana (OB = 0). (Npr. oktanski broj 98 znači da benzin sagorjeva na isti način kao smjesa sačinjena iz 98 % *i*-oktana i 2 % *n*-heptana).



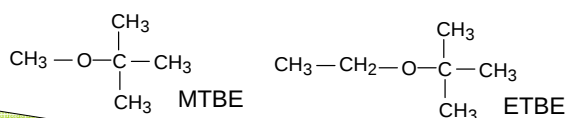
U ovisnosti o uvjetima rada motora, posebice brzini vrtnje, razlikuje se tzv. *istraživački oktanski broj*, IOB (engl. *Research Octane Number*, RON) dobiven mjerenjem pri maloj brzini vrtnje motora (600 o/min), a vrijednost dobivena pri velikoj brzini vrtnje motora (900 o/min), naziva se *motorni oktanski broj*, MOB (engl. *Motor Octane Number*, MON). U načelu je IOB > MOB, pa se u najvećem broju slučajeva pod nazivom oktanski broj navodi IOB.

Poboljšavala oktanskog broja

Osim promjenom kemijskoga sastava, benzinima se vrijednost oktanskoga broja može povećati i odgovarajućim dodatcima (aditivima) od kojih su najpoznatiji olovni alkili, posebice **tetrametil-olovo** ($\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$) i **tetraetil-olovo** ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$), TEO, a zatim ugljikovodici koji sadrže kisik tzv. oksigenati.

Njihovo djelovanje temelji se na brzoj razgradnji pri radnim temperaturama i nastajanju alkilnih radikala koji ubrzavaju radikalske reakcije procesa gorenja. Međutim, zbog velike štetnosti olovnih spojeva zabranjuje se njihova uporaba. Osim ekološke štetnosti, Pb-spojevi su ujedno i katalitički otrovi za katalizatore pretvorbe CO u CO_2 i NOx u N_2 , u ispušnim plinovima, prolaskom kroz konvertor, "katalizator automobila".

Zato se za povećanje oktanskoga broja benzina danas upotrebljavaju neškodljivi kisikovi spojevi, oksigenati, s velikim vrijednostima OB, od kojih je najpoznatiji **metil-terc-butil eter** (MTBE), **etil-terc-butil eter** (ETBE), a zatim metanol i etanol.



Dieselsko gorivo

Dieselsko gorivo, smjesa je petrolejske frakcije i frakcije lakoga plinskog ulja vrelišta, $t_v = 160-340^\circ\text{C}$, a sadrži pretežito ugljikovodike $\text{C}_{12}-\text{C}_{25}$, iz skupine alkana (parafina), cikloalkana (cikloparafina, naftena) i aromatskih ugljikovodika.

Upotrebljava se za pogon dieselskog motora s unutarnjim izgaranjem (prema njihovu izumitelju, njemačkom inženjeru Rudolfu Dieselu, godine 1897.), kada do paljenja dolazi samozapaljenjem stlačene smjese goriva i zraka.

Važna su mu svojstva: gustoća, destilacijska krivulja, cetanski broj (cetanski indeks), stinište, filtrabilnost, plamište, korozivnost i sadržaj sumpora.

Nekoliko je vrsta dieselskog goriva, a dijele se prema uporabi za pogon automobila, teških vozila (kamiona), traktora, brodskih i željezničkih motora, vojnih vozila i dr.

Cetanski broj (CB)

Pokazatelj je kakvoće, posebice sklonosti zapaljenja dieselskog goriva. Određuje se u normiranim motorima uspoređujući izgaranje s referentnom smjesom ugljikovodika, volumnih udjela lakozapaljivog **n-heksadekana**, **cetana** (CB = 100), pri kojem je i dobio naziv i teško zapaljivog **α -metilnaftalena** (CB = 0).

Danas se sve više kao standard upotrebljava i stabilniji heptametil-nonan s CB = 15.

Cetanski broj dieselskog goriva obično je u rasponu 40-60, s tim da goriva velikih vrijednosti CB pokazuju poželjno brzo paljenje, a malih CB, zakašnjelo paljenje i štetno lupajuće izgaranje. Cetanski broj se može približno odrediti i izračunom putem empirijskih izraza iz fizikalno-kemijskih svojstava goriva, jer ovisi o kemijskom sastavu, odnosno vrsti ugljikovodika.

Razmjeran je udjelu n -alkana ili n -alkilnih skupina u naftenima i aromatima, i raste u nizu:

n -alkani (+ alkilirani cikloalkani i aromati) > granati alkani > cikloalkani > aromati

pa je ponašanje CB približno suprotno od OB. Aromatski ugljikovodici imaju vrlo niske vrijednosti cetanskog broja, a ravnolančani alkani najveće vrijednosti dok naftenski ugljikovodici imaju srednje vrijednosti CB-a.

Mineralna maziva ulja

To su smjese uljne osnove tzv. **bazna ulja** čiji su sastojci uglavnom viši ugljikovodici dobiveni od naftnih prerađevina i odgovarajućih dodataka (**aditiva**), koji značajno poboljšavaju jedno ili više svojstava maziva.

Prema primjeni, sastavu i podrijetlu maziva ulja dijele se na:

- ✓ **mineralna** maziva ulja
- ✓ **sintetička** maziva ulja

95 % mazivih ulja i masti proizvodi se na osnovi baznih mineralnih ulja dobivenih od naftnih prerađevina.

Maziva ulja služe za podmazivanje metalnih površina strojeva i uređaja jer smanjuje trenje i druge štetne posljedice, kao što su trošenje tarnih površina, nastajanje topline i gubitak energije pri pokretanju i radu strojeva ili uređaja.

Tribologija – nauka o trenju i trošenju materijala

Svojstva mazivih ulja dijele se na fizikalna i kemijska a najvažnija su:

Fizikalna svojstva

Viskoznost, kao glavno svojstvo maziva, je unutarnji otpor kretanju slojeva kapljevine (tečenju). Ovisi o temperaturi i tlaku. SI jedinica je Pa s.

Indeks viskoznosti I.V. (Viscosity index) je relativni broj koji pokazuje kako se viskoznost mijenja promjenom temperature.

Dean i Davis su ulju dobivenom iz pensilvanijske nafte (parafinska nafta) pridružili broj 100 (najmanja promjena) a onom iz naftenske nafte (Gulf Coast) nulu. Sva ostala ulja su između, ali danas moderna tehnologija proizvodi i ulja indeksa viskoznosti većih od 100.

Stinište je temperatura pri kojoj ulje hlađenjem prestaje teći. Podatak je važan za podmazivanje pri niskim temperaturama.

Plamište je temperatura pri kojoj se pare ulja pri stalnom zagrijavanju i približavanju otvorenog plamena u posebnoj posudi prvi put zapale. Kod svježih motornih ulja plamište je oko 200-250°C, kod rabljenih ulja zbog razrjeđenja gorivom je znatno niže. Ovo je svojstvo važno za skladištenje ulja.

Kemijska svojstva

- oksidacijska postojanost
- toplinska postojanost
- zaštita od korozije

Motorna ulja **klasificiraju se prema viskoznosti**, tzv. SAE (Society of American Automotive Engineers) klasifikacija, u grupe sljedećih oznaka:

5 W	20
10 W	30
15 W	40
20 W	50
25 W	60

Ulja označena s W su zimska ulja kojima se viskoznost određuje pri -18 °C. Vrijednosti trebaju biti takve da osiguravaju start motora pri niskim temperaturama. Primjerice, ulje oznake SAE 5 W zadovoljava primjenu pri vanjskim temperaturama nižim od -30 °C. Ljetna ulja su bez oznake W, viskoznost im se određuje pri 100 °C, zadovoljavaju sve uvjete podmazivanja pri visokim temperaturama. Primjerice, ulje oznake SAE 30 zadovoljava primjenu pri vanjskim temperaturama od nula do +30 °C. Motorna ulja koja zadovoljavaju samo zimske ili ljetne uvjete jesu jednogradna ulja za razliku od multigradnih ili višesezonskih ulja (na pr. SAE 20W-40, SAE 15W-50).

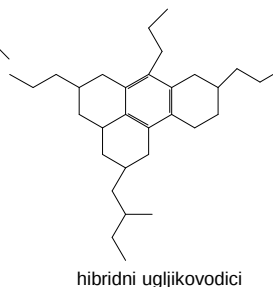
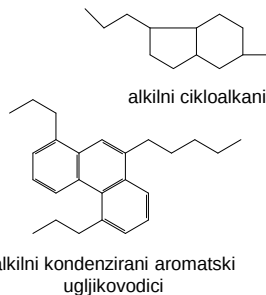
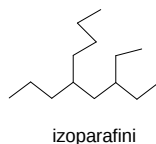
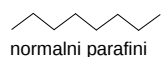
Bazna mineralna ulja, smjesa su viših ugljikovodika dobivenih preradom nafte, pretežno alkiliranih cikoalkana (naftena) i alkiliranih hibridnih aromatsko-naftenskih ugljikovodika sastavljenih od molekula s 25 – 40 C atoma i vrlo visokog vrelišta, 300 – 365°C pri 0,1 bar.

Ovakav kemijski sastav osigurava dobra primjenska svojstva.

Nisu poželjni

- **aromatski ugljikovodici** jer snižavaju indeks viskoznosti
- **linearni parafini** (alkani) jer lako kristaliziraju i tako povisuju stišište

Temeljne vrste i molekulna građa ugljikovodika u baznim mineralnim uljima jesu:



Maziva ulja smjesa su odgovarajućih baznih ulja i aditiva koji su otopljeni u tim uljima. Potrebno je da aditivi ostanu otopljeni u cijelom rasponu radnih uvjeta.

Aditivi za pripremu mineralnih mazivih ulja su mnogobrojni, a razvrstavaju se u dvije temeljne skupine, ovisno o djelovanju:

Poboljšavala svojstava:

- ✓ poboljšavala trajnosti (antioksidanti)
- ✓ poboljšavala viskoznosti i indeksa viskoznosti
- ✓ snižavala tecišta
- ✓ disperzanti i detergentsi
- ✓ poboljšavala mazivosti

Dodatci koji štite metalnu površinu strojnih dijelova:

- ✓ za zaštitu od habanja (trošenja)
- ✓ za zaštitu od korozije
- ✓ za poboljšanje čvrstoće mazivog sloja
- ✓ za poboljšavanje svojstava u primjeni pri visokim tlakovima.