

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju

Dr. sc. Katica Sertić-Bionda

PROCESI PRERADE NAFTE

Predavanja

Zagreb, 2006.

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Nafta	3
2.1. Kemijski sastav	3
2.2. Fizikalna svojstva	8
2.2.1. Gustoća	8
2.2.2. Viskoznost	9
2.2.3. Površinska i međufazna napetost	10
2.2.4. Toplinska svojstva	10
2.2.5. Nisko temperaturna svojstva	10
2.2.6. Visoko temperaturna svojstva	11
2.2.7. Optička svojstva	12
2.3. Klasifikacija i karakterizacija nafte	13
2.3.1. Empirijska karakterizacija nafte	13
2.3.2. Strukturno-grupna analiza	13
2.4. Pridobivanje, sabiranje i priprema nafte	14
2.5. Transport nafte	15
2.6. Odsoljavanje nafte	16
3. Procesi i proizvodi prerade nafte	18
3.1. Podjela procesa	18
3.1.1. Primarni procesi	18
3.1.2. Sekundarni procesi	19
3.1.3. Procesi obrade	21
3.2. Temeljni proizvodi	23
3.3. Destilacija	25
3.3.1. Atmosferska destilacija	27
3.3.2. Vakuumska destilacija	29
3.4. Toplinsko kreiranje	30
3.4.1. Termodinamika	30
3.4.2. Reakcijski mehanizmi	33

3.4.3. Kinetika	36
3.4.4. Procesi	37
3.4.4.1. Koksiranje	37
3.4.4.2. Lom Viskoznosti (visbreaking)	39
3.5. Katalitičko kreiranje	41
3.5.1. Termodinamika	41
3.5.2. Katalizatori	42
3.5.3. Reakcijski mehanizmi	48
3.5.4. Kinetika	51
3.5.5. FCC proces	53
3.6. Hidrokreiranje	58
3.6.1 Termodinamika	59
3.6.2. Katalizatori	59
3.6.3. Reakcijski mehanizmi	59
3.6.4. Proces	62
3.7. Katalitičko reformiranje benzina (reforming)	64
3.7.1. Reakcije	65
3.7.2. Termodinamika	66
3.7.3. Katalizatori	68
3.7.4. Reakcijski mehanizmi	71
3.7.5. Kinetika	74
3.7.6. Proces	77
3.8. Izomerizacija C ₅ -C ₆ parafina	82
3.8.1. Reakcije	82
3.8.2. Termodinamika	84
3.8.3. Katalizatori	84
3.8.4. Reakcijski mehanizmi	85
3.8.5. Proces	86
3.9. Alkilacija	90
3.9.1. Termodinamika	91
3.9.2. Reakcijski mehanizam	91

3.9.3. Sirovine i kvaliteta proizvoda	92
3.9.4. Proces	93
3.10. Polimerizacija (oligomerizacija)	95
3.10.1. Termodinamika	96
3.10.2. Katalizatori	96
3.10.3. Reakcijski mehanizam	96
3.10.4. Proces	97
3.11. Hidrodesulfurizacija	99
3.11.1. Termodinamika	99
3.11.2. Katalizatori	100
3.11.3. Reakcijski mehanizmi	100
3.11.4. Proces	102
4. Naftni proizvodi	105
4.1. Motorni benzini	106
4.2. Dieselsko gorivo	112
4.3. Maziva ulja	116
4.3.1. Procesi dobivanja mazivih ulja	117
4.3.2. Osnovna svojstva	121
4.3.3. Aditivi	121
4.3.4. Klasifikacija mazivih ulja	122
5. Oznake	124
6. Literatura	127

1. UVOD

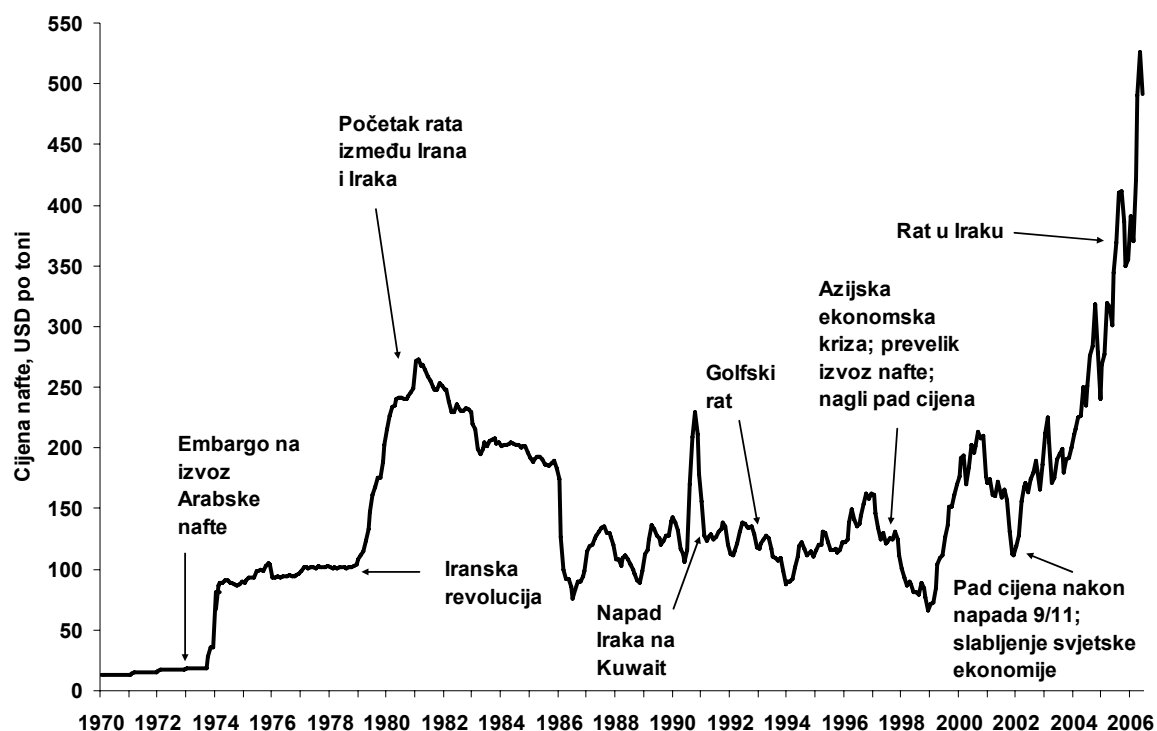
Nafta, kapljevita do polučvrsta prirodna tvar, nalazi se u zemljinoj kori, sastavljena je pretežito od smjese brojnih ugljikovodika, a uvijek sadrži i sumporove, dušikove i kisikove organske spojeve te u vrlo malim udjelima teške metale. Najčešće je smeđe-zelene do smeđe-crne boje. Naziv nafta perzijskog je podrijetla, nastao od glagola *nafata*, znojiti se (znoj zemlje), a *petrolej*, s istim značenjem, složenica je od grčke riječi *petros* (kamen) i latinske riječi *oleum* (ulje).

Od većeg broja teorija o postanku nafte, danas se smatra kako je nafta nastala od ostataka organskih tvari taloženih u zemljinim slojevima, bilnog i životinjskog podrijetla, posebice od alga i mikroorganizama kao planktona i bakterija koje se vrlo brzo razmnožavaju. Nafta kao lijek upotrebljavala se od davnih vremena, što je zapisano u jednom od najstarijih staroegipatskih, farmaceutskih dokumenata "Papirus Ebers". U sjevernoj Americi skupljali su je Indijanci na površini zemlje, te je rabili kao univerzalni lijek. Nafta je bila i u XV stoljeću na popisu lijekova Božidarovićeve ljekarne u Dubrovniku pod nazivom "Olio petrolio". Marco Polo opisao je velike zdence u Azerbajdžanu iz kojih se vadila nafta i upotrebljavala za liječenje kožnih bolesti i kostobolje. U zadnje vrijeme preradom nafte izoliran je ljekoviti sastojak naftalan. Međutim, najznačajnija primjena nafte započinje od sredine XIX stoljeća kada je usavršen postupak za dobivanje petroleja, dugo vremena upotrebljavanog za rasvjetu. Pronalaskom motora s unutarnjim izgaranjem krajem stoljeća i razvojem motornih industrija započinje značajna primjena naftnih destilata. Destilacijom nafte do 200°C dobiven je benzin, do 280°C dieselsko gorivo, dok se ostatak, nakon destilacije, upotrebljavao kao loživo ulje, za proizvodnju parafina, te bitumena.

U povijesti pridobivanja nafte u sjevernoj Hrvatskoj poznato je nekoliko nalazišta od davnina koja se vezuju za potrebe, kopanje bunara i sl. Nalazišta "pakline" (prirodnog bitumena) i "ulja" (nafte) bila su razlogom da se neko naselje, dio zemljišta ili potok nazovu npr. Paklina, Paklenica, Paklenjača, Uljanik i sl. Naftna groznica kod nas započinje osamdesetih godina XIX stoljeća favoriziranjem domaće (austrougarske) proizvodnje i prerade nafte, koja je bila stimulirana visokim uvoznim carinama za naftu.

Nafta se nalazi pretežito u zasebnim ležištima, nastalim pod utjecajem erozijskih procesa migracijom kroz pukotine iz matičnih u kolektorske stijene. U tim se ležištima, uz naftu nalazi i zemni plin koji se pretežito sastoji od metana, a sadrži još i plinove i pare viših ugljikovodika, te sumporovodik, ugljikov dioksid i druge plinove. U zavisnosti o podrijetlu i

nalazištu, nafta se može značajnije razlikovati u sastavu i zato je ispravnije govoriti u množini, odnosno o naftama. Razlikuju se u prosječnoj molekularnoj masi, gustoći, vrelištu, viskoznosti i drugim fizičko-kemijskim svojstvima.



SLIKA 1.1. Cijena nafte u razdoblju od 1970. do 2006. godine

Svjetska proizvodnja i potrošnja nafte uvjetovana je ponajprije energetske potrebama, a zatim i potrebama petrokemijske industrije. Razvitak u proizvodnji nafte uvjetovan je njenom potrošnjom i u prošlosti on nije bio ravnomjeran. Cijena nafte također je varirala, a njena vrijednost ovisila je o stanju u svjetskoj ekonomiji, proizvodnji i potražnji, te o mnogim drugim čimbenicima (slika 1.1.).

Naftu je teško upotrebljavati u njenom izvornom obliku, ali nakon frakcionacije određene frakcije imaju svojstva koja olakšavaju njihovu upotrebu. Naftna industrija je od svojih početaka jako napredovala u razvijanju procesa prerade, posebice separacijskih i konverzijskih procesa.

Najveći napredak u naftnoj industriji postignut je u razdoblju od 1940. do 1970. godine za što je najviše zaslužna industrijalizacija europskih i azijskih zemalja, nakon II svjetskog rata, koje su preuzele tehnologiju od Amerikanaca i s vremenom je unaprijedile.

U tom vremenskom razdoblju cijene nafte su bile vrlo niske: 1.80 USD po barelu nafte (12.58 USD po toni nafte) kao što je Arabian Light, a sredinom 70-tih godina, zbog ekonomski nepogodne situacije u svijetu, cijena je polako počela rasti i dostigla vrijednost od 12 USD (83.88 USD po toni nafte) po barelu. Veće cijene nafte značajno utječu na racionalnu potrošnju što je dovelo do inovacija i unaprjeđenja postojećih procesa, te novih tehnoloških rješenja. Povećana je učinkovitost procesa, posebice procesi reformiranja razvojem novih selektivnih katalizatora. Razvitkom procesa alkilacije i izomerizacije poboljšana je kvaliteta nastalih produkata, uz primjenu procesa hidrodesulfurizacije za krajnju doradu. Također, tim procesima povećan je prinos benzina sa 20 na 30%, srednjih destilata sa 35 na 40%, a smanjen udjel teških ulja s 35 na 15%.

Nafta je neobnovljivo, fosilno gorivo i prema tome ograničene dostupnosti. Međutim, još dugo vremena biti će glavni izvor energije i to otkrivanjem novih izvora, otkrivanjem novih postupaka vađenja iz postojećih izvora i poboljšanim procesima prerade. Potražnja je najviše usmjerena na lake proizvode (motorna goriva, petrokemijske sirovine, ukapljene plinove) i neke posebne proizvode (maziva ulja, bitumen). Zbog rastuće važnosti naftnih proizvoda buduća istraživanja kretati će se u smjeru optimizacije procesa, posebice razvitkom novih, trajnijih, aktivnijih i selektivnijih katalizatora koji omogućuju blaže procesne uvjete (tlak, temperaturu, vrijeme zadržavanja, itd.).

Proces reformiranja ima dvije osnovne funkcije: poboljšanje oktanskog broja i proizvodnja vodika. Regeneracija unutar ovog procesa omogućava veću i ujednačeniju proizvodnju tokom vremena. Koksiranje i visbreaking procesi su niske selektivnosti i zato će se vremenom zamijeniti procesima hidrokrekiranja i obrade ostataka vodikom. Proces alkilacije i izomerizacije, čiji su produkti "idealne" molekule, su procesi budućnosti. Uvođenje, posebice alkilacije, ponekad može biti jako zahtjevan proces. Zamjena tekućih katalizatora (fluorovodik i sulfatna kiselina) čvrstim katalizatorima poželjno je poboljšanje procesa. Ova dva procesa kao produkte daju tražene komponente, za razliku od ostalih procesa prerade koji daju šire frakcije, i time su sličniji procesima dobivanja petrokemijskih proizvoda.

2. NAFTA

2.1. Kemijski sastav

Nafta (zemno ulje, petroleum, crude oil) – na molekularnoj razini sadrži ugljikovodične spojeve kao i organske spojeve sumpora, dušika i kisika, a mogu biti prisutni i metali ali u manjoj količini. Iako veći dio sastava nafte čine ugljikovodici, njezina svojstva glede obrade većinom su određena neugljikovodičnim sastavom (sumpor, kisik i dušik). Organski sumporovi, kisikovi i dušikovi spojevi imaju tendenciju koncentriranja u naftnim frakcijama s višim temperaturama vrelišta i na taj način bez obzira na njihov početni sadržaj u sirovoj nafti znatno otežavaju obradu tih naftnih frakcija. Ugljikovodični dio nafte većinom se sastoji od parafinskih, naftenskih i aromatskih organskih spojeva. Olefinski spojevi se uobičajeno ne nalaze u sirovoj nafti, a i acetilenski ugljikovodici također. Udjel parafina u sirovoj nafti ovisi o vrsti nafte, međutim, općenito će se udjel parafinskih ugljikovodika smanjivati s povećanjem molekulske mase. U benzinskim frakcijama će tako udjel parafinskih ugljikovodika dosežati 80 %, dok će u mazivim uljima iznositi do 30 %.

Količina različitih spojeva nekog homolognog niza znatno varira s obzirom na njihov apsolutni i relativni sadržaj. U bilo kojoj frakciji sirove nafte može postojati manji broj spojeva koji čine veći dio sadržaja te frakcije, a vrsta tih spojeva ovisit će o prirodi izvornog materijala kao i o relativnom sadržaju pojedinih spojeva koji prevladavaju u uvjetima starenja sirovine.

Elementarni sastav – prosiječno (%):

C	83-87	
H	11-14	
S	0.5-6	
N	0.1-2.0	
O	0.05-1.5	
		<div> <div>ugljikovodici</div> <div> <div>parafini: n-, izo-, granati</div> <div>cikloparafini (= nafteni)</div> <div>aromati → derivati benzena</div> </div> </div>



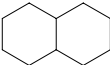
Metali u tragovima: ~ 40 metala. Najvažniji: Fe, Al, Ca, Mg, Ni, V.

Primjer sastava nafte – Ponca City (SAD):


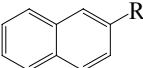
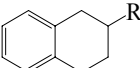
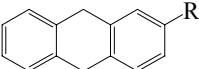
1. Parafini

n-	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{R}$	14%
izo-	$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{R}$	} 18%
granati	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)_n - \text{R}$	

2. Cikloparafini

alkil-ciklopentani		10%
alkil-cikloheksani		6%
kondenzirani		5%

3. Aromati

alkil-benzeni		18%
binuklearni		17%
tri + tetra		4%
arom. cikl.		5%
Fluoreni		3%
		<hr/> Σ = 100%

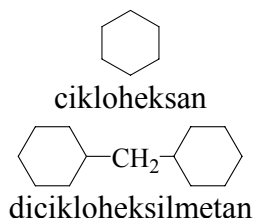
Parafini – su zasićeni ugljikovodici s općom formulom: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (alkani), a mogu biti ravno lančani (normalni, n-parafini) ili razgranati (izoparafini).

Lakši plinoviti parafini, $\text{C}_1\text{--C}_4$, nalaze se otopljeni u nafti ili u ležištima prirodnog plina gdje im je udjel veći od 95 %, a pretežno su to metan, etan, propan, butan, izobutan i 2,2-dimetilpropan.

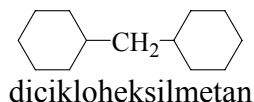
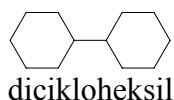
Kapljeviti parafini, $\text{C}_5\text{--C}_{17}$, najzastupljeniji su parafinski ugljikovodični spojevi u nafti, čija temperatura vrelišta raste s porastom molekulske mase. Također, s povećanjem broja ugljikovih atoma parafinskih spojeva progresivno raste i broj mogućih izomera ($\text{C}_6\text{...}5$ izomera, $\text{C}_{12}\text{...}355$ izomera, $\text{C}_{18}\text{...}60532$ izomera) koji imaju veći oktanski broj o n-parafina. Čvrsti parafini, $\text{C}_{16}\text{--C}_{78}$, prisutni su u svim naftama, otpoljeni ili dispergirani, s različitim udjelima koji često mogu biti do 5 %, ali u nekim naftama je utvrđeno i 7, odnosno 12 % od čega je oko 50 % n-parafina.

Cikloparafini – su zasićeni ugljikovodici s općom formulom: C_nH_{2n} (cikloalkani, nafteni). To su najzastupljeniji ugljikovodični spojevi koji se nalaze u nafti te mogu imati udjel od 25 do 75 %, a s obzirom na strukturu su monociklički, biciklički i kondenzirani (određene su strukture s bočnim lancima do 30 C atoma i kondenzirani spojevi s 4 i više prstena).

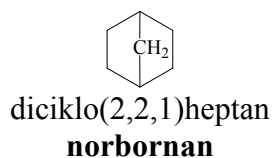
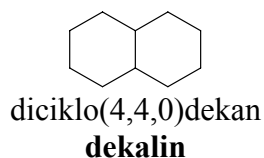
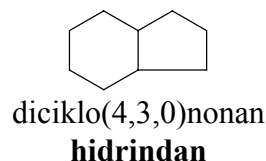
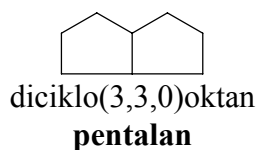
1. Monociklički cikloparafini:



2. Biciklički cikloparafini (združeni prsteni) :

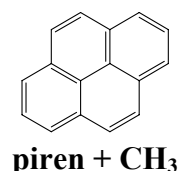
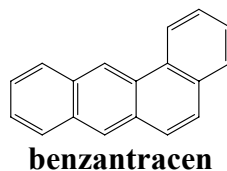
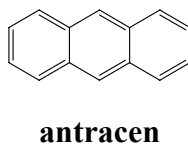
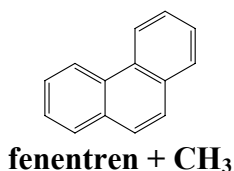


3. Kondenzirani cikloparafini:



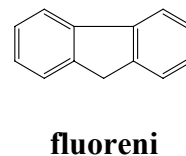
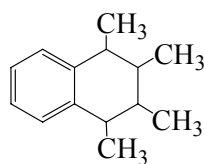
Aromati – su ugljikovodici čija je osnova šesteročlani benzenski prsten, a u nafti se nalaze s udjelom između 10 i 20 % (posebno do 30 %). Najvažniji aromatski spojevi u nafti su benzen, toluen, etilbenzen, o-, m-, p-ksileni, naftalen i njegovi derivati (manje od 3 %).

Derivati naftalena:



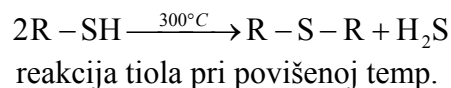
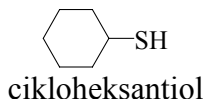
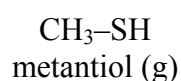
Hibridni ugljikovodici – su ugljikovodični spojevi koji sadrže strukturne karakteristike aromata i cikloparafina. Tetra- i penta-ciklički hibridni ugljikovodici nađeni su u teškim frakcijama plinskih i mazivih ulja.

Hibridni ugljikovodici:

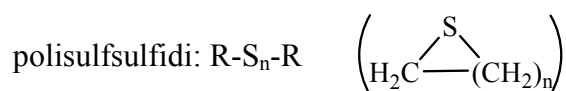


Sumporovi spojevi – su jedni od najvažnijih heteroatomskih organskih spojeva koji se nalaze u nafti s udjelom između 0.1 i 2 % (iznimno do 7 %). U nafti je prisutno više od 200 različitih sumpornih spojeva, a najčešći su sumporovodik, merkaptani (tioli), sulfidi, disulfidi, i tiofeni.

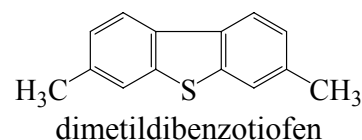
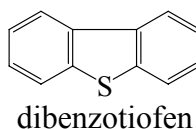
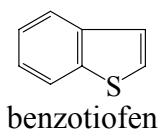
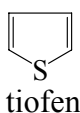
1. Merkaptani imaju opću formulu: $R-SH$, korozivni su i vrlo neugodnog mirisa (etiltiol, (tioli): C_2H_5-SH , osjeća se pri koncentracijama 0.6-0.02 mg/kg)



2. Sulfidi: imaju opću formulu: $R-S-R$, disulfidi: $R-S-S-R$,

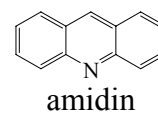
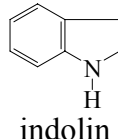
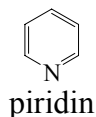


3. Tiofeni:

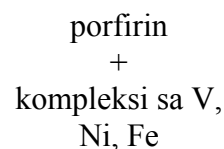
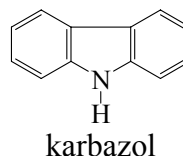
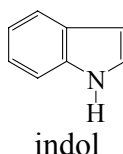
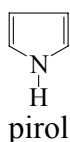


Dušikovi spojevi – prisutni su u nafti u udjelima koji variraju između 0.02 i 1.5 %, a mogu biti bazični (izdvajaju se s H_2SO_4) i neutralni.

1. Bazični (~30 %):

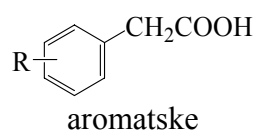
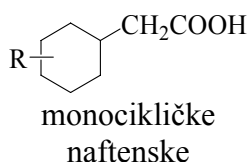
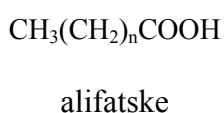


2. Neutralni (~70 %):

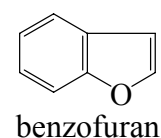
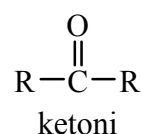
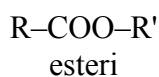


Kisikovi spojevi – se u nafti mogu nalaziti u različitim oblicima organskih spojeva te je njihov udjel uobičajeno manji do 2%. Organski kisikovi spojevi su pri višim temperaturama vrlo korozivni, a posebno za Pb, Zn, Cu.

Karboksilne
kiseline:



+ dicikličke



Metali – V, Ni, Fe, Mo, Cu, Na, Si, Al, Zn i metalni spojevi koji se pojavljuju u sirovoj nafti s udjelima između 0.02 i 0.03% imaju veliki značaj pri preradi nafte u odnosu na njihov vrlo mali sadržaj. Tako će čak i tragovi željeza, bakra te posebno nikla i vanadija u ulaznim sirovinama za katalitičko kreiranje utjecati na aktivnost katalizatora i uzrokovati povećane prinose plina i koksa te smanjeni prinos benzina.

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

1. Cink, titanij, kalcij i magnezij nalaze se u obliku soli i organometalnih sapuna koji imaju površinsko aktivna svojstva, a adsorbirani su na međufaznoj površini voda/nafta i ponašaju se kao stabilizatori emulzija. Pri povišenoj temperaturi dolazi do hidrolize metalnih soli pri čemu nastaju spojevi koji uzrokuju pojavu korozije.



2. Vanadij, bakar, nikel i dio željeza nalaze se u obliku spojeva topljivih u nafti. Ovi metali imaju sposobnost stvaranja kompleksa s pigmentima pirola koji se nalaze u klorofilu i hemoglobinu te su sigurno bili dio izvornog biljnog i životinjskog materijala. Nikel i vanadij često stvaraju i komplekse s porfirinom.

2.2. Fizikalna svojstva

2.2.1. Gustoća

Gustoća – definira se kao masa uzorka u jedinici volumena pri određenoj temperaturi, a izražava se u g/cm^3 ili kg/m^3 .

Relativna gustoća – definira se kao omjer mase određenog volumena uzorka i mase istog volumena vode pa je prema tome bezdimenzijska veličina.

Gustoća i relativna gustoća ugljikovodičnih naftnih frakcija dva su svojstva koja imaju široku primjenu za njihovu preliminarnu karakterizaciju. Gustoća se još izražava i u stupnjevima °API (American Petroleum Institute), a izračunava se iz slijedećeg izraza:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{relativna gustoća (15.56/15.56 } ^{\circ}\text{C)}} - 131.5$$

Relativne gustoće naftnih frakcija uobičajeno imaju vrijednosti od 0.8 (45.3 °API) za lakše frakcije do iznad 1.0 (10 °API) za teške asfaltenske frakcije.

Na gustoću naftnih frakcija utječe njihov kemijski sastav. Povećanje sadržaja aromatskih spojeva uzrokuje povećanje gustoće dok povećanje sadržaja zasićenih spojeva uzrokuje smanjenje gustoće naftne frakcije.

Gustoća (relativna gustoća) i °API mogu se izmjeriti pomoću tzv. areometra ili pomoću piknometra. Zavisnost gustoće o temperaturi, odnosno koeficijent širenja vrlo je važno tehnološko svojstvo jer se većina naftnih proizvoda prodaje s obzirom na volumen te se relativna gustoća najčešće određuje pri temperaturi (21 °C), a ne na standardnoj temperaturi (15.56 °C).

2.2.2. Viskoznost

Viskoznost – je najvažnije svojstvo kapljevina koje utječe na tecivost nafte i naftnih proizvoda i mjera je unutarnjeg otpora gibanju kapljevine kojeg uzrokuju kohezivne sile među molekulama ili molekulskim nakupinama.

Dinamička viskoznost – definira se kao omjer primijenjenog smičnog naprezanja i gradijenta brzine smicanja. Jedinice kojima se iskazuje dinamička viskoznost u cgs sustavu je poise odnosno centipoise, a SI sustavu Pascal sekunda (Pas) odnosno miliPascal sekunda (mPas).

Kinematička viskoznost – je mjera za otpor tečenju pod utjecajem gravitacije. Određuje se mjerenjem vremena protoka tekućine kroz kapilaru poznatih dimenzija, a predstavlja omjer dinamičke viskoznosti i relativne gustoće.

Indeks viskoznosti – se koristi za brojčano prikazivanje utjecaja temperature na viskoznost. Dean i Davis skala indeksa viskoznosti temelji se na pridruživanju 0 vrijednosti za tipičnu naftu pridobivenu s obala Meksičkog zaljeva te vrijednosti 100 za tipičnu naftu iz Pennsylvanije, a ostalim naftama i naftnim frakcijama pridruživane su vrijednosti između 0 i 100 izračunate prema formuli:

$$\text{Indeks viskoznosti} = \frac{L - U}{L - H} \times 100$$

gdje su L i H viskoznosti referentnih naftnih uzoraka s vrijednostima indeksa viskoznosti 0 i 100, a U je viskoznost nepoznatog uzorka, s time da su sve vrijednosti viskoznosti uzete pri 38 °C.

2.2.3. Površinska i međufazna napetost

Površinska napetost – je mjera sila koje djeluju na granici između dvije faze, odnosno na granici između kapljevine i čvrste tvari te kapljevine i plina (zraka)

Međufazna napetost – je mjera sila koje djeluju na granici između dvije nemješljive kapljevine.

Temperatura i molekulska masa imaju značajan utjecaj na površinsku napetost. Vrijednosti površinske napetosti naftnih frakcija nalaze se u uskom području od oko 24 do 38 dyn/cm. Mjerenjem površinske napetosti naftnih produkata prema vodenim otopinama može se doći do vrijednih podataka glede sastava i molekulske mase.

2.2.4. Toplinska svojstva

2.2.4.1. Nisko temperaturna svojstva

Točka magljenja – je temperatura pri kojoj se u naftnim frakcijama prisutni parafinski ili drugi spojevi, koji prelaze u čvrsto stanje, pojavljuju u obliku magle ako se uzorak hladi u točno propisanim uvjetima. To se događa uslijed zgušnjavanja raznih ugljikovodičnih spojeva prisutnih u naftnim frakcijama.

Točka tečenja – je najniža temperatura pri kojoj nafta, odnosno naftna frakcija još uvijek može teći ako je hlađenje provedeno u točno definiranim uvjetima.

Točka smrzavanja – je temperatura pri kojoj ugljikovodični spojevi prelaze iz kaljevitog u čvrsto stanje. Za naftne frakcije koje su pri sobnoj temperaturi u čvrstom stanju (parafinski vosak) ova temperatura se naziva točka taljenja.

Odnosi točaka magljenja, tečenja i smrzavanja, odnosno taljenja znatno variraju između pojedinih naftnih frakcija. Točke magljenja i tečenja se primjenjuju za predviđanje temperatura pri kojoj određena viskoznost ulja odstupa od prave (Newtonske) viskoznosti u području niskih temperatura. One su korisne i za identifikaciju ulja te pri planiranju načina skladištenja rezervi ulja jer niske temperature mogu uzrokovati probleme pri rukovanju s nekim uljima.

Filtrabilnost – je svojstvo dieselskog goriva koje se definira kao donja temperaturna granica do koje se odvija nesmetan protok unutar sustava za dovod goriva, a utvrđuje se kao temperatura pri kojoj dolazi do taloženja kristala voska koji začepljuju pore filtra propisane aparature.

2.2.4.2. Visoko temperaturna svojstva

Isparljivost – kapljevine ili ukapljenog plina definira se kao tendencija kapljevine da pređe u plinovitu fazu. Kako je jedna od tri ključne stavke izgaranja u plamenu prisutnost goriva u plinskom stanju, isparljivost je primarno svojstvo kapljeviti ugljikovodičnih goriva. Na temelju isparljivosti ugljikovodičnih goriva provedena je opća podjela naftnih produkata na ukapljeni naftni plin, primarni benzin, motorni i avionski benzin, kerozin, plinska ulja, dieselska goriva i loživa ulja.

Točka paljenja – je temperatura na koju se u točno definiranim uvjetima treba zagrijati uzorak nafte ili naftne frakcije kako bi se razvijene pare u smjesi sa zrakom prinošenjem propisanog plamena trenutno zapalile.

Točka gorenja – je temperatura na koju se u točno definiranim uvjetima treba zagrijati uzorak kako bi mogao kontinuirano gorjeti zapaljen propisanim plamenom.

Točka paljenja je vrlo važan podatak za provođenje sigurnog rukovanja, transporta, skladištenja i korištenja naftnih proizvoda. Na temelju točke paljenja mogu se predvidjeti potencijalne opasnosti od požara ili eksplozije.

Za proizvode s točkama paljenja ispod 40 °C potrebno je poduzeti posebne mjere sigurnosti pri rukovanju. Uzorci koji imaju točku paljenja višu od 60 °C prestaju predstavljati opasnost, a važnost im poraste kada ta temperatura postane neizravna mjera za neko drugo svojstvo.

Destilacija – je postupak kojim se u prikladnoj tikvici isparava kapljevita naftna frakcija na atmosferskom ili smanjenom tlaku pri čemu se dobivaju podaci o temperaturnom području vrenja ispitivanog uzorka. Dobivene vrijednosti temperatura ukazuju na sastav ispitivanog uzorka s obzirom da temperatura vrenja ovisi o molekulskoj masi i strukturi. Temperatura vrenja se povećava s povećanjem molekulske mase, a izoparafini imaju niže temperature vrenja od odgovarajućih n-parafina.

Anilinska točka – se definira kao temperatura pri kojoj se dvije jednake količine ispitivane ugljikovodične kapljevine i anilina u potpunosti miješaju. Anilinska točka je vrlo važan parametar za karakterizaciju naftnih frakcija. Za naftne frakcije pojedinog tipa povećava se s povećanjem molekulske mase, a za one s istom molekulskom masom naglo se povećava s povećanjem udjela parafina.

2.2.5. Optička svojstva

Indeks refrakcije – definira se kao omjer brzine svjetla u vakuumu i brzine svjetla iste valne dužine u ispitivanoj tvari. Vrijednosti indeksa refrakcije za bliske naftne frakcije sa sličnim molekulskim masama rastu s porastom udjela parafina, naftena i aromata. Vrijednosti za policikličke naftene i aromate uobičajeno su veće od onih za monocikličke naftene i aromate. Slične naftne frakcije imati će indeks refrakcije veći što im je veća molekulska masa, a to je posebno izraženo za parafinske frakcije. Dakle poznavanjem indeksa refrakcije može se dobiti uvid u sastav ugljikovodičnih naftnih smjesa te će kao i za gustoću niže vrijednosti indicirati prisutnost parafinskih spojeva a veće vrijednosti prisutnost aromatskih spojeva.

Refrakcijska disperzija – definira se kao razlika između vrijednosti indeksa refrakcije ispitivane tvari dobivene pri dvije točno određene valne duljine svjetla. Dvije valne duljine svjetla koje su uobičajeno koriste su 656.3 nm (C, crvena) i 486.1 nm (F, plava) koje pripadaju vodikovom spektru.

Specifična disperzija je refrakcijska disperzija podijeljena s vrijednošću relativne gustoće ispitivane tvari pri istoj temperaturi:

$$\text{Specifična disperzija} = \frac{n_F - n_C}{d}$$

Ovaj izraz ima veliku važnost u kemiji nafte jer svi zasićeni ugljikovodici: nafteni i parafini imaju slične vrijednosti specifične disperzije bez obzira na molekulsku masu, dok aromati imaju znatno veće vrijednosti, a nezasićeni alifatski spojevi imaju vrijednosti koje se nalaze između te dvije krajnosti.

Specifična refrakcija se definira slijedećim izrazom:

$$C = \frac{n - 1}{(n^2 + 2)d}$$

gdje je n indeks refrakcije, d relativna gustoća i C konstanta koja ne ovisi o temperaturi.

Molekulska refrakcija je specifična refrakcija pomnožena s molekulskom masom ispitivane tvari, a njezina važnost je u tome što se vrijednosti mogu dodijeliti atomima i strukturnim jedinicama kao što su dvostruke veze i prsteni te se njihovim zbrajanjem može dobiti vrijednost za bilo koji čisti spoj.

2.3. Klasifikacija i karakterizacija nafte

2.3.1. Empirijska karakterizacija nafte

Karakterizacijski broj (K) – predložen od istraživača američke tvrtke "Universal Oil Products Company" (*UOP Characterisation Factor*), dovodi u korelaciju dvije temeljne fizikalne značajke naftne frakcije: prosječno vrelište i relativnu gustoću.

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

Indeks korelacije (I_k) – drugi je važan empirijski izraz koji se koristi u karakterizaciji naftnih frakcija (potječe od američkog rudarskog instituta "Bureau of Mines"), a definiran je jednadžbom:

$$I_k = 473.7 d - 456.8 + 48640 / T$$

gdje je d relativna gustoća i T prosječna temperatura vrenja (K).

TABLICA 2.1. Vrijednosti K i I_k za različite tipove nafti ili naftnih frakcija

Frakcija	K	I_k
Parafinska	12.5-13.0	0-15
Naftenska(ili smjesa)	10.5-12.5	15-50
Aromatska	9.0-10.5	>50

2.3.2. Strukturno-grupna analiza

n - d - M metoda – je strukturno-grupna analiza koju je razvio Tadem 1947.godine poboljšanjem prethodnih metoda u području SGA, a temelji se na otkriću linearnih zavisnosti između sastava i fizikalnih značajki naftne frakcije. Korištenjem empirijskih izraza i nomograma određuju se:

- "Raspodjela ugljika" - postotak ugljika u aromatskim ($\%C_A$), naftenskim ($\%C_N$) i parafinskim ($\%C_P$) strukturama.
- "Sadržaj prstenova" - ukupni broj prstenova po molekuli (R_T), kao i prosječan broj aromatskih (R_A) i naftenskih (R_N) prstenova po molekuli.

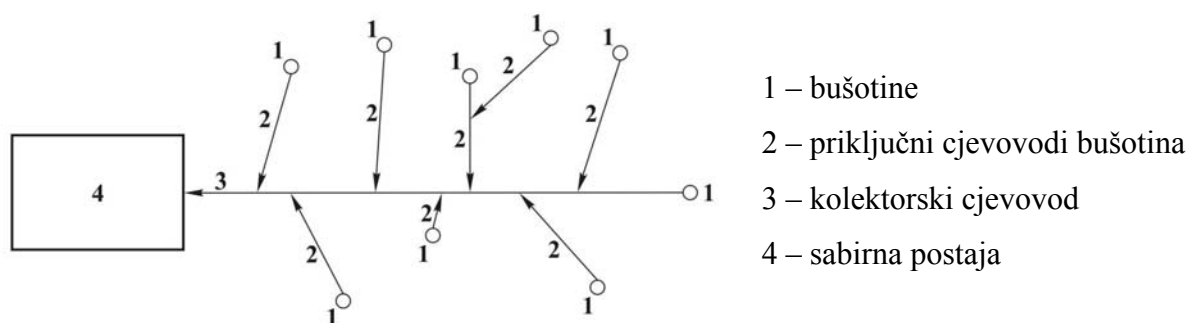
Metoda se temelji na eksperimentalnom određivanju gustoće (d), indeksa refrakcije (n) i molekulske mase (M).

2.4. Pridobivanje, sabiranje i priprema nafte

Pridobivanje nafte – ovisi o energiji ležišta i prema tome može se provoditi u tri faze. U primarnoj fazi nafta se na površinu izvodi pod utjecajem prirodne energije ležišta. U sekundarnoj fazi se obnavlja ili se zaustavlja smanjivanje energije ležišta ubrizgavanjem vode ili plina. U tercijarnoj fazi se uz navedene postupke primjenjuju grijanje i kemijska obradba.

Iskoristivost zaliha nafte pojedinog ležišta ovisi još o svojstvima stijena s obzirom na njihovu poroznost i eventualno postojanje pukotina (vrsta i veličina), o drugim kapljevina koje se nalaze u nafti i položaju granice između njih, zatim o viskoznosti nafte, te o tvarima koje se ubrizgavaju i međusobnom položaju bušotina za proizvodnju i bušotina za ubrizgavanje.

Sabiranje nafte – iz bušotina u sabirne postaje provodi se pomoću cijevnog sustava koji može biti pojedinačan ili kolektorski. Broj potrebnih sabirnih postaja ovisi o veličini naftnog polja. U sabirnim postajama smještene su i postrojenja za pripremu nafte za transport te spremnici za prihvatanje nafte pripremljene za otpremu.



SLIKA 2.1. Shema kolektorskog sabiranja nafte.

Priprema nafte za transport – obuhvaća izdvajanje vode i plina iz nafte. Sirova nafta prosječno po jednoj toni sadrži od 50 do 100 m³ plinova: H₂S, CO₂, C₁-C₄ ugljikovodici, te 200 do 300 kg vode uz prisutnost otopljenih soli i ostalih nečistoća.

Izdvajanje plina iz nafte počinje već u ležištu i nastavlja se na putu nafte kroz bušotinu i cjevovode do sabirne postaje pod utjecajem smanjivanja tlaka i temperature, a potpuno odvajanje se provodi u odjeljivaču plina u sabirnoj postaji (nafta se izdvaja na dnu, a plin na vrhu odjeljivača). U slučaju većeg sadržaja plina, a kako bi se povećalo iskorištenje, provodi se višestruko odvajanje nakon čega se plin otprema pod relativno visokim tlakom.

Voda se iz nafte u sabirnim postajama izdvaja primjenom uređaja, tzv. dehidratora, u kojem se odvijaju kombinirani toplinski, taložni i kemijski procesi odvajanja.

Tijekom kombiniranog procesa izdvajanja vode iz nafte provodi se prvo izdvajanje zaostalog plina, zatim se dodaje deemulgator nakon čega se odvajaju naftna i vodena faza. Nafta koja se izdvojila na površini odvodi se u spremnik i zatim u naftovod.

2.5. Transport nafte

Transport nafte vrlo je važna gospodarska grana zbog iznimno velikih količina nafte koja je u prometu. U transportu nafte dominiraju naftovodi i specijalno opremljena plovila, tzv. tankeri, dok se rjeđe koriste željezničke i automobilske cisterne kojima se većinom prevoze proizvodi dobiveni iz nafte.

Uporaba naftovoda je najjeftiniji i najbrži način transporta 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 te pogone za održavanje.

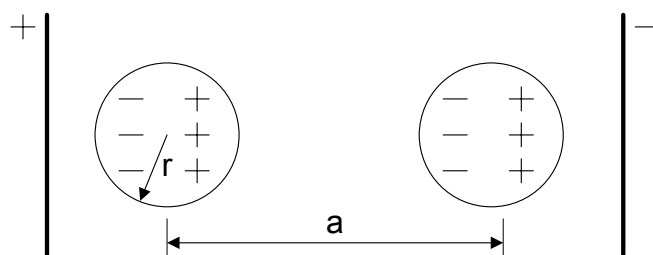
Otpremne postaje su opremljene spremnicima od čeličnog lima volumena od 5×10^3 do $20 \times 10^3 \text{ m}^3$ i centrifugalnim pumpama pokretanim elektromotorima. Promjer magistralnog naftovoda ovisi o protoku i duljini transporta. Međupostaje su opremljene, kao i otpremne postaje, centrifugalnim pumpama ali najčešće bez spremnika. Tijekom transporta naftovodom temperatura nafte se smanjuje izmjenom topline s tlom pri čemu raste njezina viskoznost i dolazi do hidrauličkih gubitaka, a može doći do potpunog gubitka fluidnosti. Za održavanje fluidnosti nafte i smanjenja hidrauličkih gubitaka uobičajeno se postavljaju posebne postaje za grijanje koje koriste različita grijala, cirkulaciju tople vode i sl.

Prihvatne postaje u naftovodima služe za uklanjanje parafinskih voskova istaloženih u cijevima te za dodavanje aditiva, tzv. depersanata, odnosno različitih polimernih spojeva koji utječu na kristalizaciju i sprječavaju taloženje.

2.6. Odsoljavanje nafte

Odsoljavanje nafte je proces izdavanja anorganskih soli otopljenih u nafti pri čemu se najveći dio soli izdvaja odvodnjavanjem, nakon čega zaostaje od 10 do 600 mg soli / kg sirovine. Uobičajeno su soli otopljene u vodenoj fazi koja s naftom stvara emulziju, a mogu se nalaziti i kao vrlo sitne čestice (kristali) suspendirane u nafti. Emulziju stabiliziraju naftenske kiseline, asfaltne tvari i ioni adsorbirani na graničnim površinama faza. Stabilnost emulzije smanjuje se zagrijavanjem, miješanjem nafte s vodom te dodavanjem deemulgatora koji pospješuju koalescenciju čestica vode i njihovo taloženje, a najpoznatiji su natrij-oleat i organski sulfonati. Mineralne kiseline i lužine, kao elektroliti, olakšavaju koalescenciju kapljica vode. Najdjelotvorniji postupak je kombiniranje više metoda: ispiranje anorganskih soli vodom, otopinom deemulgatora i električno odsoljavanje.

Električno odsoljavanje nafte temelji se na principu induciranja dipola u kapljicama dispergirane faze pomoću električnog polja.



SLIKA 2.2. Kapljice dispergirane faze pod utjecajem električnog polja

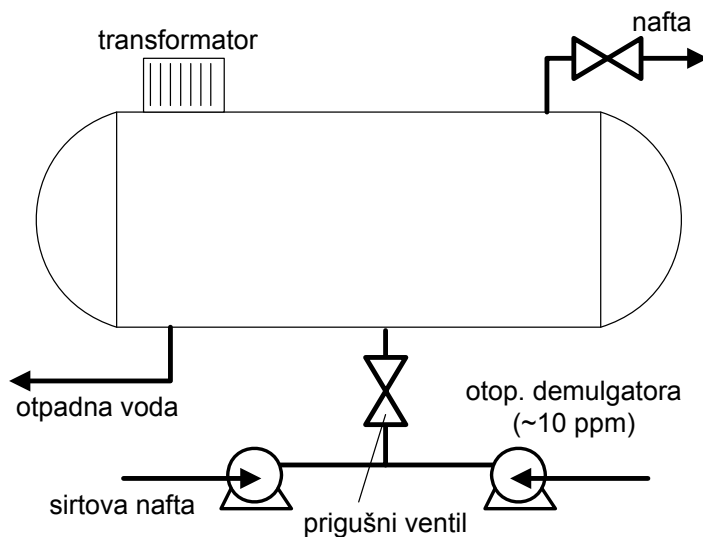
Kapljice se pod utjecajem električnog polja orijentiraju tako da su suprotni polovi susjednih kapljica jedan nasuprot drugome te se privlače silom prema jednadžbi:

$$F = K E^2 r / a^4$$

gdje je F privlačna sila među česticama, E jakost polja, r polumjer i a udaljenost središta kapljica.

Proces električnog odsoljavanja nafte provodi se uz dodatak vodene otopine deemulgatora u količini 3-6 % prema količini nafte. Smjesa nafte i vodene otopine deemulgatora se zatim odvodi u odsoljivač gdje se pod utjecajem primjereno jakog električnog polja (35 kW) razdvajaju nafta i vodena otopina soli. Proces se može voditi pri temperaturama do 120 °C i uz količinu vode do 15 %, a ta su ograničenja određena električnom vodljivošću emulzije.

Tlak u sustavu mora biti takav da se sve komponente održavaju u kapljevitom stanju.

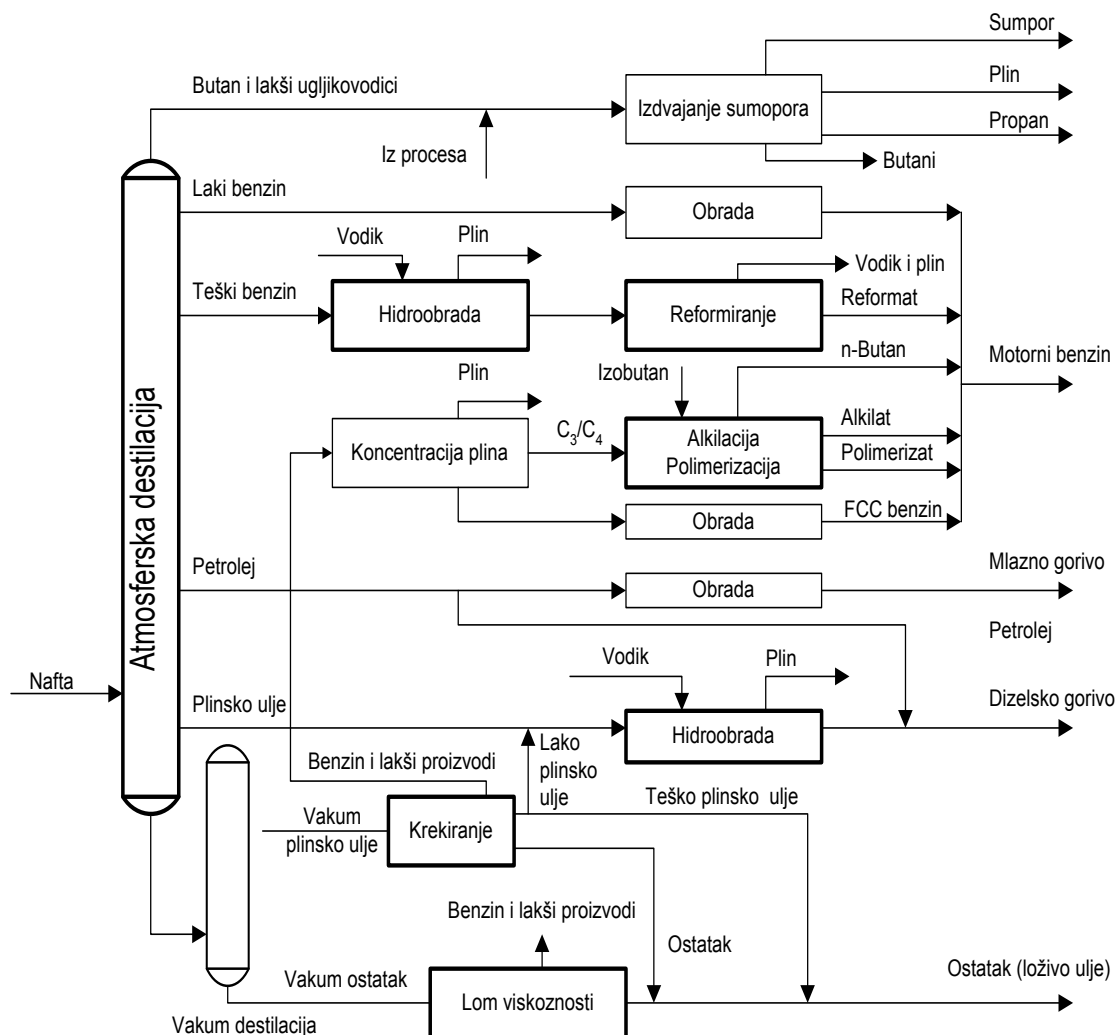


SLIKA 2.3. Shema procesa električkog odsoljavanja nafte

Tlak se regulira prigušnim ventilom. Povećanjem pada tlaka pospješuje se emulgiranje ali istovremeno se usporava taloženje vode pri čemu dolazi do naglog porasta sadržaja anorganskih primjesa. Protok nafte određen je vremenom zadržavanja nafte u odsoljivaču. Ukoliko nafta sadrži veće količine naftenskih kiselina nakon odsoljavanja mora se provesti neutralizacija dodatkom natrijeve lužine.

3. PROCESI I PROIZVODI PRERADE NAFTE

3.1. Podjela procesa



SLIKA 3.1. Shematski prikaz rafinerijske prerade nafte

3.1.1. Primarni procesi

Primarni procesi su oni kojima se pri preradi nafte ne mijenjaju ni veličina ni struktura prisutnih ugljikovodika, a čine ih jedinične operacije: destilacije, apsorpcije, adsorpcije, desorpcije, ekstrakcije, kristalizacije, itd.

Destilacija

Destilacija je prvi proces u rafinerijskoj preradi kojim se dobivaju temeljne frakcije (plinska frakcije, laki benzin, teški benzin, lako plinsko ulje, teško plinsko ulje, vakumski destilati, ostatak), koje se pretežito koriste kao sirovine u sekundarnoj preradi nafte. Proces se provodi u destilacijskim kolonama, a razlikuju se:

- Destilacija pri atmosferskom tlaku
- Destilacija pri sniženom tlaku (vakuumaska destilacija)

Atmosferskom destilacijom odvajaju se frakcije s vrelištem do 400°C, jer porastom temperature dolazi do reakcija krekiranja, pa se daljnja frakcionacija provodi vakuumskom destilacijom. Rasponi vrelišta ovise o sastavu nafte i željenim svojstvima proizvoda.

3.1.2. Sekundarni procesi

Sekundarni procesi su konverzijski procesi, odnosno procesi u kojima dolazi do pretvorbe prisutnih ugljikovodika radi povećanja udjela pojedinih, ekonomičnijih proizvoda, te radi povećanja njihove kvalitete, najčešće promjenom kemijskog sastava. Glavna namjena konverzijskih procesa je pretvorba proizvoda višeg u proizvode nižeg vrelišta. Tipični konverzijski procesi su: krekiranje, alkilacija, izomerizacija, oligomerizacija i reformiranje.

Toplinsko krekiranje

Podrazumijeva procese cijepanja ugljikovodika višeg vrelišta u ugljikovodike nižeg vrelišta pri povišenim temperaturama, bez utjecaja katalizatora. Najzastupljeniji procesi su:

- Lom viskoznosti je blaži oblik toplinskog krekiranja, kojemu je cilj smanjenje viskoznosti i točke tečenja destilacijskih ostataka radi poboljšanja kvalitete loživih ulja.
- Koksiranje je proces za dobivanje vrjednijih proizvoda od destilacijskih ostataka, uz proizvodnju koksa.

Temperatura je najvažnija varijabla procesa i ovisi o vrsti sirovine i procesu, a kreće se u intervalu od 450 do 650°C. Tlak manje utječe na tok procesa, a ovisi o tome da li se proces vodi u tekućoj, miješanoj ili parnoj fazi. Prostorna brzina je u izravnoj vezi s temperaturom i vrstom sirovine. Sirovine procesa su ostatci destilacije, dok su produkti: plin, benzin, plinsko ulje, koks.

Katalitičko kreiranje (FCC)

To je proces kreiranja težih destilacijskih frakcija u lakše, a provodi se u prisutnosti katalizatora koji su danas uglavnom na temelju sintetičkih zeolita. Tijekom procesa zbiva se veliki broj reakcija svih prisutnih ugljikovodičnih vrsta, a temeljne reakcije nastalih karbokationa su: β -cijepanje, izomerizacija i prijenos vodika. Najzastupljeniji je proces u fluidiziranom katalitičkom sloju (eng. Fluidized Catalytic Cracking, FCC).

Sirovine za procese katalitičkog kreiranja mogu biti vakuum plinska ulja, teško plinsko ulje iz atmosferske destilacije, plinska ulja dobivena procesima toplinskog kreiranja, a dodaju se i manji udjeli ostataka destilacije. Proizvodi procesa su frakcije benzina, ukapljenog naftnog plina i cikličkog ulja, a uglavnom se koriste kao komponente za namješavanje gotovih proizvoda.

Hidrokreiranje

Hidrokreiranje je proces kreiranja u prisutnosti vodika. Koristi se difunkcionalni katalizator koji istodobno pospješuje reakcije kreiranja i hidrogenacije ugljikovodika. Kao katalizatori koriste se najčešće zeoliti uz metalne okside i sulfide (Co-Mo, Ni-Mo). Poznat je veći broj izvedbi procesa (jednostupanjski, višestupanjski), a primjenjuju se s ciljem konverzije šireg spektra lakih i teških frakcija u vrijednije proizvode, kao npr.:

benzin	→	ukapljeni naftni plin
plinsko ulje	→	benzin
destilacijski ostatak	→	dieselsko gorivo

Katalitičko reformiranje benzina

Katalitičko reformiranje je proces kojim se frakciji benzina s atmosferske destilacije (primarni benzin) povećava vrijednost oktanskog broja. Reformiranjem dolazi do kemijske pretvorbe ugljikovodika u prisutnosti katalizatora reakcijama: dehidrogenacije naftena (aromatizacije) dehidrociklizacije parafina, hidrokreiranja parafina te izomerizacije parafina i naftena. Reakcije se zbivaju u prisustvu difunkcionalnih katalizatora, najčešće Pt-Re/ Al_2O_3

Procesi koji su u primjeni:

- s nepokretnim slojem katalizatora
- s kontinuiranom regeneracijom katalizatora

Na prinose i sastav reformat-benzina, uz svojstva sirovine utječu procesne varijable, prvenstveno tlak, temperatura, prostorna brzina i omjer vodik/ugljikovodici.

Izomerizacija lakog benzina

Izomerizacija C_5 - C_6 ugljikovodika je poseban proces iz skupine procesa reformiranja benzina, u kojem se n-alkani prevode u izoalkane, tzv. izomerat – benzin koji služi kao komponenta motornog benzina, povećavajući njegov oktanski broj. Sirovina je benzinska frakcija vrelišta do 80°C i sadrži pretežito n-pentan i n-heksan. Proces se može upotrebljavati i za dobivanje odgovarajućih izo-alkana, a najvažnije su reakcije i procesi pretvorbe:

- n-butan \rightarrow izobutan sirovina za proces alkilacije
- smjesa n-pentan / n-heksan komponenta motornog benzina

Alkilacija

Alkilacija je proces koji se temelji na katalitičkoj reakciji izobutana s laganim olefinima (propen, buten) radi proizvodnje visoko razgranatih parafina višeg vrelišta, tzv. alkilat-benzina. Mehanizam reakcije se temelji na stvaranju karbokationa iz izobutana uz kiseli katalizator (HF , H_2SO_4).

Primarni proizvodi su izoparafini, izomeri heptana i oktana, dok su sekundarni proizvodi lakši ili teži od primarnih i nisu poželjni. Procesom alkilacije dobiva se primjenski i ekološki najprihvatljiviji benzin koji služi kao komponenta za poboljšanje kvalitete motornim benzinima.

Oligomerizacija (polimerizacija)

Oligomerizacija je proces kojim se iz plinovitih alkena, nastalih uglavnom u procesima kreiranja uz kationski katalizator (H_3PO_4) dobivaju kapljevite komponente motornih benzina vrlo visokih vrijednosti oktanskog broja, tzv. polimer-benzin.

3.1.3. Proces obrade

Procesi obrade koriste se za poboljšanje kvalitete naftnih međuproizvoda i gotovih proizvoda, uglavnom za uklanjanje sumporovih, dušikovih i kisikovih spojeva, te poboljšanje oksidacijske stabilnosti. Najvažniji procesi obrade su: obrada vodikom, oksidacijski procesi, procesi pri dobivanju mazivih ulja i kemijske metode.

Obrada vodikom

Obuhvaća procese blage hidrogenacije uz potrošnju cca $20 \text{ m}^3 \text{ H}_2 / \text{m}^3$ sirovine, kojima se odstranjuju nepoželjne komponente, većinom sumporovi spojevi, a zatim i kisikovi i dušikovi spojevi, reakcijama:

- hidrodesulfurizacije
- hidrogenitrifikacije
- hidrodeoksigenacije
- hidrogenacije olefina

Široki raspon procesnih uvjeta: tlak, temperatura, prostorna brzina, omjer vodik/ugljikovodici prilagođava se primjenjenim sirovinama, a to mogu biti benzini, mlazna goriva, dieselska goriva, vakuumski destilati, bazna mineralna ulja i destilacijski ostaci.

Odvajanje sumporovih spojeva

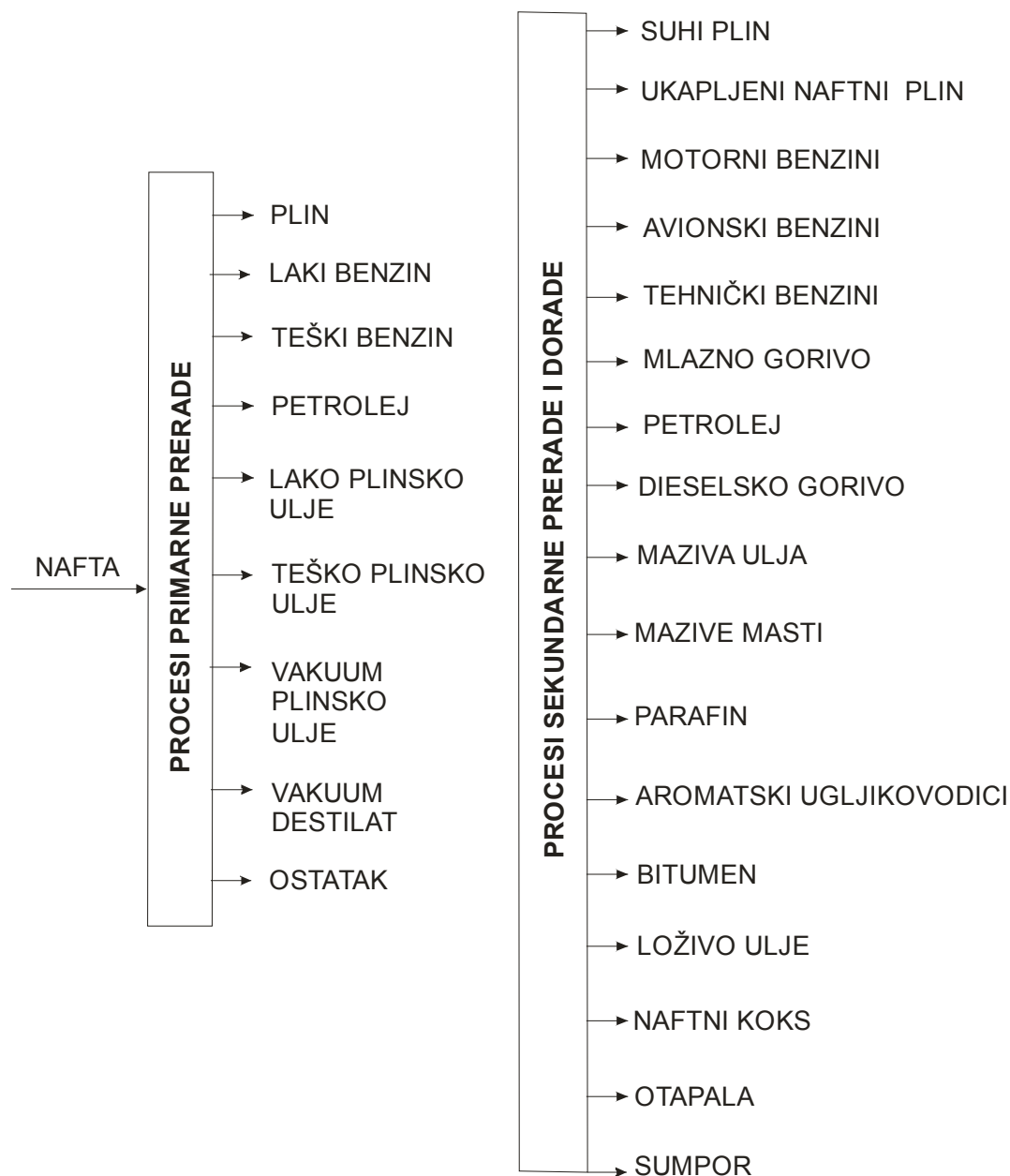
iz lakših frakcija (ukapljeni naftni plin, lagani benzin) koji se u njima većinom nalaze u obliku merkaptana, provodi se procesima slađenja, odnosno njihovim prevođenjem u disulfide (neškodljivi spojevi, topljivi u lužini) uz dodavanje zraka. Slađenje je potrebno jer su merkaptani štetni, korozivni spojevi, lošeg mirisa, prisutni uglavnom u srednjim i lakšim frakcijama (butan, benzini, otapala, kerozinska frakcija, plinska ulja), a čine 40 do 100% sumporovih spojeva.

Jedan od procesa odvajanja merkaptana je Merox proces kojim se merkaptani oksidacijom prevode u disulfide, koji se potom uklanjaju s natrijevom lužinom (nastaje sol topljiva u vodi) procesom tekućinske ekstrakcije.

Uklanjanje ugljikovodika – koji imaju nepovoljan utjecaj na određena svojstva produkata provodi se vrlo često postupcima rafinacije otapalima:

- Deasfaltacija se upotrebljava za uklanjanje asfalta i parafinskih voskova iz vakuum ostataka. Koristi se za proizvodnju baznih mazivih ulja i za poboljšavanje svojstava uljne komponente (viskoznost, točka tečenja itd.).
- Odvajanje aromata iz vakuum destilata za proizvodnju baznih mazivih ulja (motorna ulja), gdje aromati smanjuju indeks viskoznosti.
- Odvajanje aromata iz kerozina. Aromate je potrebno ukloniti jer stvaraju čađu kod sagorijevanja kerozina.

3.2. Temeljni proizvodi



SLIKA 3.2. Shematski prikaz produkata primarnih i sekundarnih procesa prerade nafte

Motorni benzini

Motorni benzini su smjesa ugljikovodika pretežito ravnolančanih i granatih parafina i olefina, zatim alkiliranih ciklopentana, cikloheksana i benzena, molekula s 5 do 10 ugljikovih atoma i rasponom vrelišta u intervalu 70 do 200°C.

Zavisno o vrsti motora, motorni benzini se razvrstavaju prema fizikalno-kemijskim svojstvima, a najviše prema primjenskim od kojih su najvažniji:

- Oktanski broj: brojčani pokazatelj kakvoće motornog benzina s obzirom na jednolikost izgaranja (antidetonska vrijednost). Određuje se usporedbom s referentom smjesom sporogorivog n-heptana i brzogorivog izooktana
- Hlapivost benzina: pokazuje utjecaj na početno paljenje motora.

Dieselska goriva

Dieselsko gorivo je smjesa kerozinske frakcije i frakcije lakog plinskog ulja vrelišta između 160 – 340°C, a sadrži pretežito ugljikovodike $C_{15} - C_{25}$. Nekoliko je vrsta dieselskih goriva, a dijele se prema uporabi za pogon automobila, teških vozila, brodskih i željezničkih motora.

Pokazatelji kakvoće dieselskog goriva su:

- Cetanski broj (CB): pokazatelj sklonosti zapaljenja. Određuje se usporedbom s referentom smjesom ugljikovodika, volumnih udjela lako zapaljivog cetana (CB=100) i teško zapaljivog α -metilnaftalena (CB=0) ili empirijskim izrazima
- Anilinska točka: metoda prikladna za analizu diesela, benzina i mazivih ulja
- Cetanski indeks
- Dieselski indeks: za izračunavanje cetanskog broja
- Filtrabilnost: mogućnost primjene goriva na niskim temperaturama.

Maziva ulja

Mineralna maziva ulja su kapljevita maziva dobivena miješanjem baznih ulja i odgovarajućih dodataka za poboljšavanje određenih svojstava. Maziva ulja su smjese viših ugljikovodika dobivenih višestrukim postupcima prerade nafte, pretežito ugljikovodici sastavljeni od molekula s 25 do 40 ugljikovih atoma vrlo visokog vrelišta 300 do 365°C.

Svojstva koja određuju kvalitetu mazivih ulja su:

- Viskoznost
- Indeks viskoznosti: daje nam podatak o promjeni viskoznosti sa temperaturom.

3.3. Destilacija

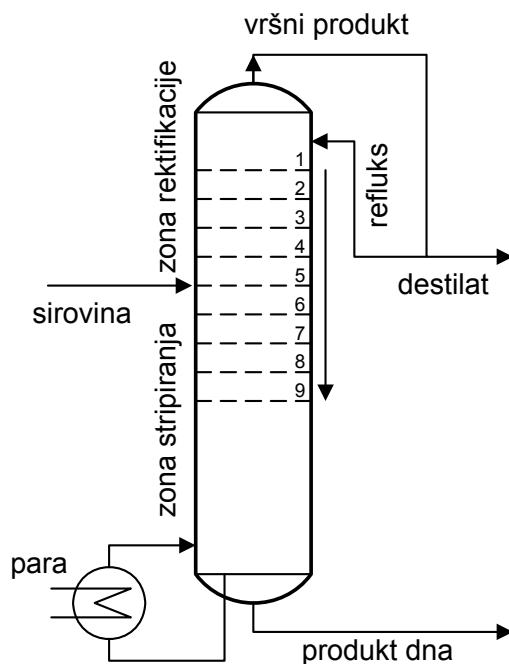
Destilacija je prvi proces u rafinerijskoj preradi kojim se dobivaju temeljne frakcije (frakcija plina i lakog benzina, teški benzin, lako plinsko ulje, teško plinsko ulje, vakumsko plinsko ulje, vakumski destilat, ostatak), koje se uglavnom koriste kao sirovine u sekundarnoj preradi nafte ili izravno za namješavanje gotovih proizvoda. Primjenjuju se dva osnovna tipa procesa:

- Destilacija pri atmosferskom tlaku
- Destilacija pri sniženom tlaku (vakuumaska destilacija)

Kao produkti dobivaju se : vršni proizvod, bočne frakcije ili rezovi (engl.*cuts*) i destilacijski ostatak. Atmosferskom destilacijom odvajaju se frakcije nižeg vrelišta, najviše do 400°C, a atmosferski ostatak upućuje se kolonu za vakuumsku destilaciju, gdje se dobivaju vrijedni destilati. Atmosferska destilacija je kontinuirani proces i provodi se u rektifikacijskim kolonama s tavanima (pliticama). Dio kolone ispod ulaza sirovine zove se zona stripiranja i njena je funkcija smanjenje udjela laganih komponenti u ostatku. Gornji dio kolone je zona rektifikacije i u njoj se uklanjaju teže komponente iz destilata (slika 3.3.).

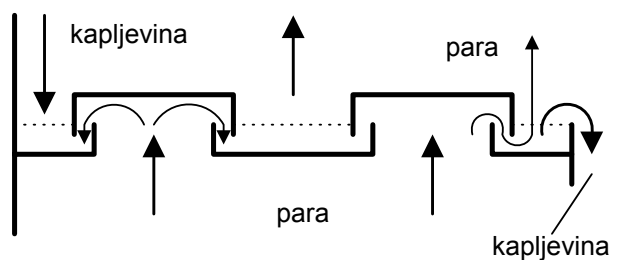
Princip: pare u koloni dolaze u dodir s kondenzatom pri čemu dolazi do izmjene tvari i energije te parna faza postaje bogatija lakše hlapljivim komponentama, a kapljevita faza teže hlapljivim komponentama. Rektifikacijske kolone ispunjene su protustrujnim kaskadama, odnosno tavanima (pliticama), a o njihovom broju i tipu ovisi djelotvornost razdvajanja. Dio vršnog produkta koji se nakon kondenzacije vraća u kolonu, odnosno pretok (povratni tok, refluks) temeljna je značajka kolone koja utječe na kontakt parne i tekuće faze te oštrinu razdvajanja komponenti.

Plitice mogu biti različitih izvedbi, primjerice sa sitima, zvonima ili ventilima (slike 3.4. i 3.5.)

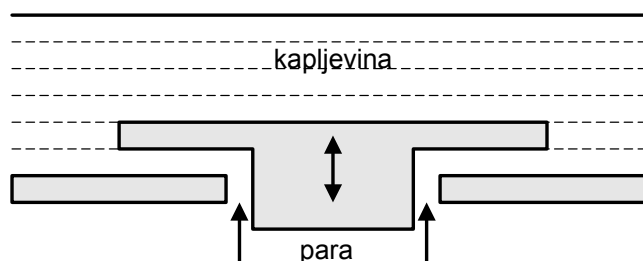


SLIKA 3.3. Shema procesa rektifikacije

Plitice sa zvonima se mogu naći u starijim postrojenjima. Prednosti su im relativno visoka djelotvornost i fleksibilnost s obzirom na promjene kapaciteta kolone, a nedostaci su visoki troškovi i velika težina plitica. Plitice s ventilima se češće primjenjuju u modernim postrojenjima, posebno u kolonama većih kapaciteta.



SLIKA 3.4. Plitica sa zvonima



SLIKA 3.5. Plitica s ventilima

3.3.1. Atmosferska destilacija

Atmosferska destilacija se provodi pri atmosferskom tlaku u kolonama visine oko 40 m, promjera od 4.0 do 6.5 m, s oko 35-40 tavana (plitica) različitih izvedbi. Optimalni kapacitet kolone je oko $5 \cdot 10^6$ t godišnje, a pojedine rafinerije imaju različiti broj destilacijskih kolona te njihov ukupni kapacitet određuje *kapacitet rafinerijske prerade*.

Proces atmosferske destilacije obuhvaća stupnjeve:

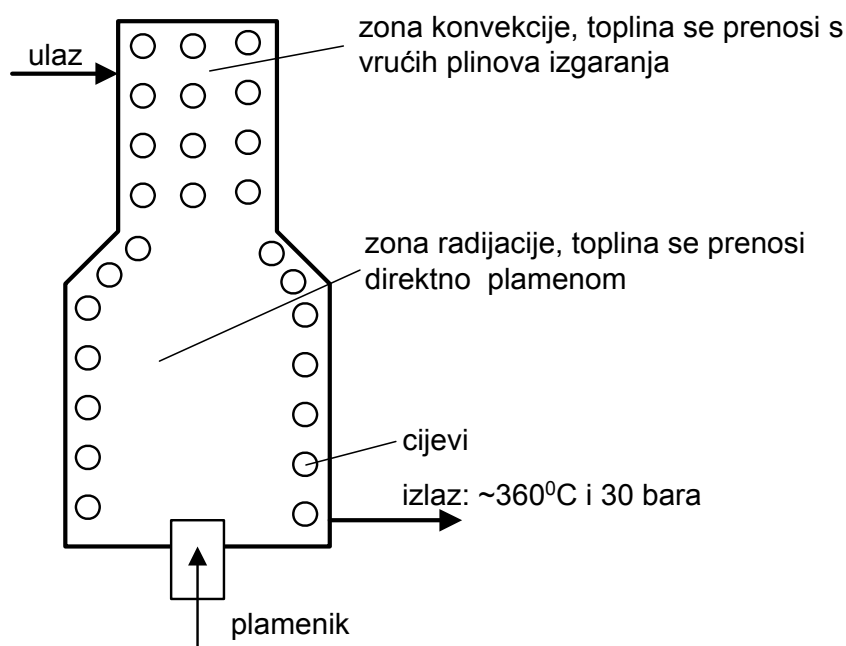
- zagrijavanje nafte na temperaturu od 360 °C,
- frakcionaciju u destilacijskoj koloni,
- stripiranje (desorpcija lakših komponenti)

Zagrijavanje sirovine

Zagrijavanje sirovine se provodi na dva načina. Za predgrijavanje se primjenjuju izmjenjivači topline koji su uobičajeno sastavljeni od snopova čeličnih cijevi u cilindričnom plaštu. Konačna temperatura sirovine se postiže u cijevnim pećima (engl. *pipe still*) u kojima se nafta prvo zagrijava vrućim plinovima u zoni konvekcije, a zatim izravno plamenom u zoni radijacije (slika 3.6.). Kao goriva za peći primjenjuju se ulje za loženje, rafinacijski plinovi i zemni plin. Izvedbu peći uvjetuje kapacitet, namjena i uvjeti rada, a peći se razlikuju prema obliku ložišta, rasporedu cijevi, položaju plamenika i načinu vođenja dimnih plinova.

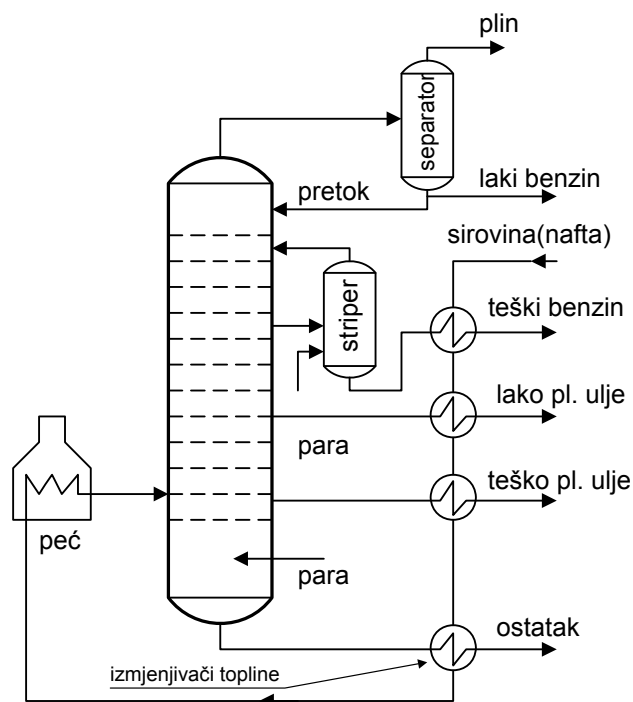
Peći mogu biti konstruirane i tako da nafta prvo ulazi u predgrijač (mala peć), u kojem se postiže temperatura do 200 °C, pri čemu se odvajaju samo dvije frakcije: vršna, koja se sastoji od plinova i lakog benzina, i ostatak koji odlazi u glavnu peć čime se povećava kapacitet.

Osim za zagrijavanje nafte prije atmosferske destilacije i ostatka atmosferske destilacije prije ulaza u kolonu za vakuumsku destilaciju, peći se primjenjuju i za zagrijavanje sirovina i međuprodukata endotermih procesa (toplinsko i katalitičko kreiranje, katalitičko reformiranje benzina).



SLIKA 3.6. Shematski prikaz cijevne peći

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.



SLIKA 3.7. Shema procesa atmosferske 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). Izdvajanje komponentata nižeg vrelišta u struji pregrijane vodene pare provodi se pomoću malih frakcijskih kolona, tzv. *stripera*. Na dnu kolone dozira se pregrijana vodena para radi smanjenja parcijalnog tlaka ugljikovodičnih para, čime se povećava kapacitet destilacijske kolone.

Frakcije atmosferske destilacije:

- laki benzin (<150 °C)
- teški benzin (150-200°C)
- petrolej (200-260°C)
- lako plinsko ulje (260-300°C)
- teško plinsko ulje (300-360°C)
- ostatak (>360°C)

Vršni proizvod je plinska frakcija iz koje se odvajanjem dobiva ukapljeni naftni plin (UNP) (engl. *liquefied petroleum gas*) i laki benzin, koji se u destilacijskom području C_5^+ -80°C koristi kao sirovina za proces C_5 - C_6 izomerizacije. Prvi bočni produkt je teški benzin, a primjenjuje se kao sirovina za proces katalitičkog reformiranja benzina (frakcija 80-200°C). Frakcija petroleja namješava se u mlazno i dieselsko gorivo, a plinska ulja su temeljne frakcije dieselskih goriva i loživih ulja. Ostatak atmosferske destilacije je sirovina za vakuumsku destilaciju.

3.3.2. Vakuumska destilacija

Vakuumska destilacija ostatka atmosferske destilacije provodi pri sniženom tlaku radi sniženja temperature vrelišta sirovine i dobivanja konačnih frakcija bez produkata kreiranja, s obzirom da proces teče ispod 400°C. Prije ulaska u vakuum kolonu atmosferski ostatak se zagrijava na temperaturu 350-380°C. Ulaskom smjese pare i kpljevine u vakuum kolonu s 20-25 plitica (ventili), na čijem je vrhu tlak od oko 4 kPa, dolazi do naglog isparavanja. Pare zauzimaju veći dio volumena, pa su kolone većih dimenzija, odnosno promjeri im sežu do 8.5 m.

Tipične frakcije vakuumske destilacije su:

- Vakumsko plinsko ulje (350-390°C)
- Vakumski destilati (390-550°C)

Vakumsko plinsko ulje pretežito služi kao komponenta za namješavanje loživog ulja.

Broj rezova (engl.*cuts*) vakuumskeg destilata određen je njegovom primjenom u procesima prerade ili namješavanja. Najvažnije primjene su:

1. u konverzijskim procesima: destilat se koristi kao sirovina za procese katalitičkog kreiranja (FCC), hidrokreiranja i sl., a ostatak za toplinske procese kreiranja (lom viskoznosti) ili za proizvodnju bitumena.
2. za dobivanje baznih mineralnih ulja : destilati se upućuju na ekstrakciju i deparafinaciju, a ostatak prije ovih procesa na deasfaltaciju.

3.4. Toplinsko kreiranje

Toplinsko kreiranje obuhvaća procese razgradnje ugljikovodika na povišenoj temperaturi, bez katalizatora, a u svrhu dobivanja proizvoda niže molekulske mase. Prvi komercijalni proces toplinskog kreiranja pojavio se u razdoblju između 1910. i 1920. godine, vezano uz povećane zahtjeve za motornim benzinom, radi ubrzanog razvoja automobilske industrije.

Danas najrašireniji oblik toplinskog kreiranja u petrokemijskoj industriji je parno kreiranje (eng. *steam cracking*) u kojem se ulazna sirovina, laki zasićeni ugljikovodici, prevodi u niskomolekulske olefine, uključujući etilen, propen, buten i butadien.

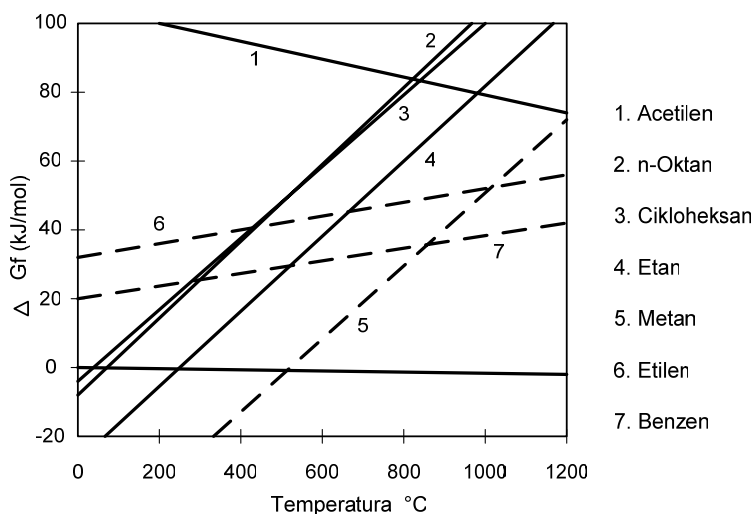
Procesi toplinskog kreiranja (engl.*thermal cracking*) danas se uglavnom koriste za pretvorbu destilacijskih ostataka u vrijednije produkte, posebice benzine, dieselska goriva i naftni koks (proces koksiranja) ili služe za poboljšanje svojstava loživih ulja (proces loma viskoznosti, engl. *visbreaking*).

3.4.1. Termodinamika

Termodinamička stabilnost ugljikovodika opada s povećanjem temperature već iznad 100°C. Iz prikaza ovisnosti promjene Gibbs-ove energije nastajanja ugljikovodika o temperaturi, na slici 3.8., vidljivo je da:

- acetilen ima "–" nagib, odnosno stabilnost mu raste s porastom temperature
- etan je nestabilan pri 200 °C, metan pri 500 °C , a n-oktan pri 100 °C (ΔG_f pozitivna)
- stabilnost n-alkana smanjuje se s porastom broja C-atoma
- alkeni (etilen) i aromati (benzen) pokazuju manju ovisnost o temperaturi. Kod viših temperatura stabilniji su od alkana, dok su kod nižih manje stabilni od njih.

Brzina kreiranja je najpovoljnija pri temperaturama višim od 400°C, pa je većina procesa u području 450-650 °C.



SLIKA 3.8. Gibbs-ove energije nastajanja ugljikovodika kao funkcija temperature

Termodinamička vjerojatnost – određena je promjenom Gibbs-ove energije ΔG , koja je složena veličina te sadrži promjene entalpije (ΔH) i entropije (ΔS) prema jednadžbi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔH - promjena entalpije (toplina reakcije):

- egzotermna reakcija: $\Delta H = \text{"-"}"$
- endotermna reakcija: $\Delta H = \text{"+"}$

Uvjeti spontanosti reakcije:

$$\Delta G < 0 \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta H < 0 \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S > 0 \text{ (kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$$

ΔG je zavisan o konstanti ravnoteže, K , prema jednadžbi:

$$-\Delta G = RT \ln K \rightarrow \ln K = -\Delta G/RT$$

gdje je R opća plinska konstanta (8.314 kJmol⁻¹K⁻¹). ΔG se može izračunati iz promjena Gibbs-ovih energija nastajanja ΔG_f (u tablicama) svih reaktanata i produkata reakcije.

ΔG i K ovise o temperaturi:

$$\Delta G_T = A + BT \quad (\text{do } T = 1000 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ linearno})$$

Primjer: kreiranje heptana



$\Delta G_{298} = \Delta G_f(\text{C}_4\text{H}_8) + \Delta G_f(\text{C}_3\text{H}_8) - \Delta G_f(\text{C}_7\text{H}_{16}) = (\text{tablica}) = 39914 \text{ J/mol} \rightarrow$ reakcija se ne odvija spontano $\rightarrow \Delta G$ pozitivan

$$\Delta G_{800} = -31607 \text{ J/mol}$$

Sustav jednažbi:

$$\Delta G_{298} = A + B \times 298 = 39914 \quad A = 82393$$

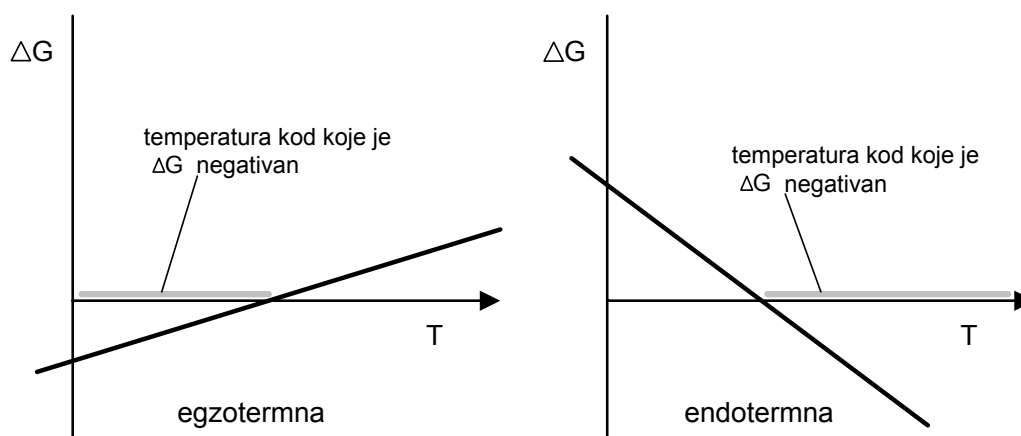
$$\Delta G_{800} = A + B \times 800 = -31607 \quad B = -142,5$$

$$\Delta G = 82393 - 142,5 T$$

Ravnotežno stanje:

$$\Delta G = 0 \rightarrow T = 82393/142,5 = 578 \text{ K ili } 305 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Dakle, za $T > 305 \text{ } ^\circ\text{C}$ veća je termodinamička vjerojatnost za reakcije kreiranja heptana. Ova reakcija je endotermna. Općenito, endotermna reakcija odvija se spontano pri temperaturama iznad ravnotežne ($\Delta G = 0$). Suprotno, termodinamička vjerojatnost za egzotermne reakcije raste pri temperaturama nižim od definirane za ravnotežno stanje (slika 3.9.).



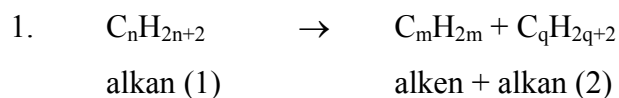
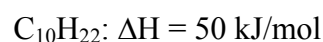
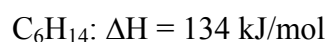
SLIKA 3.9. Promjena Gibbs-ove energije s temperaturom za egzotermne i endotermne reakcije

3.4.2. Reakcijski mehanizmi

Reakcije se zbivaju mehanizmom slobodnih radikala, a ovise o molekulskoj masi i strukturi molekula.

a) Alkani

Vjerojatnost cijepanja C-C-veza povećava se s porastom molekulske mase ugljikovodika:



Lančana reakcija:

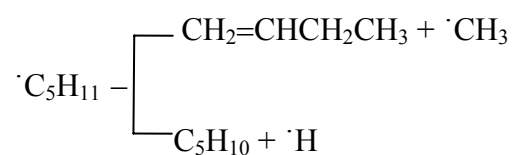
1. Inicijacija (nastajanje slobodnih radikla):



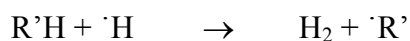
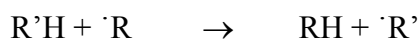
Pri povišenim temperaturama (600 °C) $\cdot\text{CH}_3$ i $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ su stabilni kratko vrijeme, dok radikali veće molekulske mase stupaju u reakcije propagacije.

2. Propagacija (β -cijepanje, H prijelaz i izomerizacija):

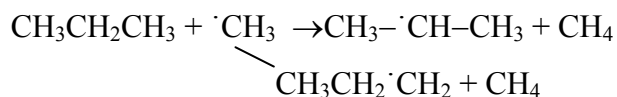
- Razgradnja (β -cijepanje) pri čemu nastaje molekula alkena i novi slobodni radikal:



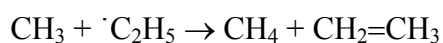
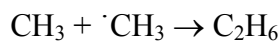
- Reakcije prijenosa vodika kojima dolazi do stvaranja novih slobodnih radikala:



Primjer:



3. Terminacija (završetak lančane reakcije):



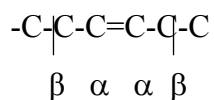
b) Alkeni

Alkeni nisu prisutni u početnoj sirovini već nastaju kao produkti primarne razgradnje, a podložni su daljnjim procesima toplinskog kreiranja.

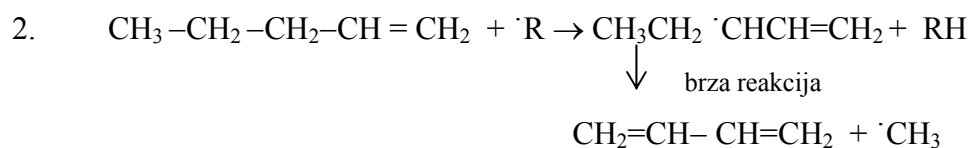
Pri nižim temperaturama i visokom tlaku dolazi do reakcija polimerizacije:

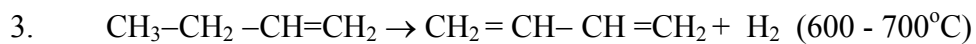


Najslabija veza u molekuli alkena je C-C veza u β položaju prema "="

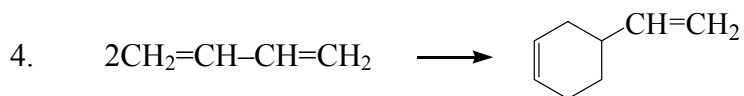


Moguće reakcije:





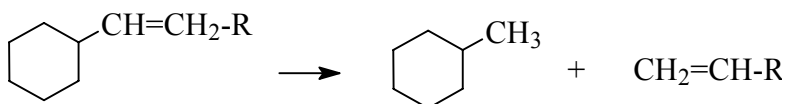
piroliza



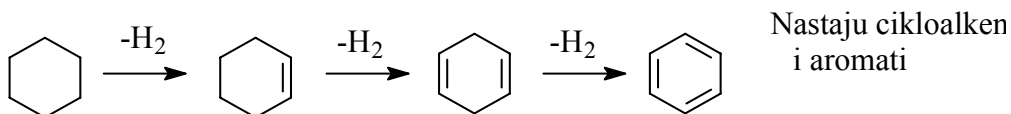
vinilcikloheksan

c) Cikloalkani

1. Dealkilacija (djelomična):

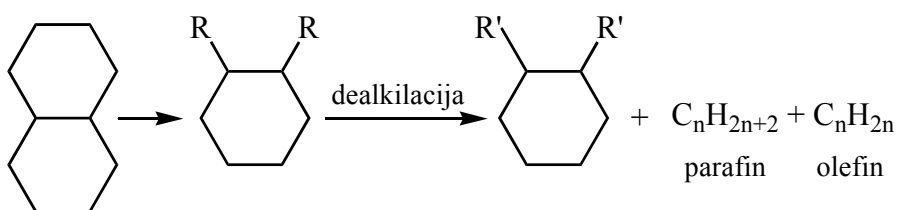


2. Dehidrogenacija:



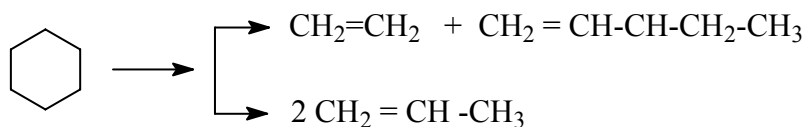
3. Deciklizacija (cijepanje prstena):

- Policiklički:

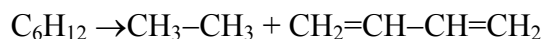


- Monociklički:

1. pri 550-600°C nastaju alkeni:



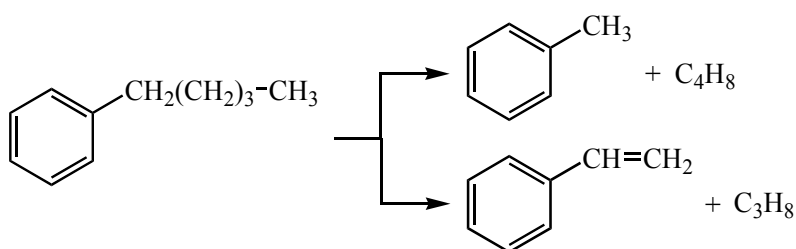
2. pri 700-800°C: alkan + dien:



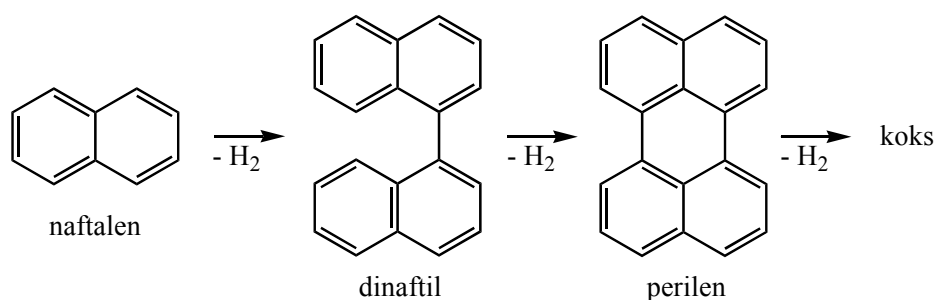
d) Aromatski ugljikovodici

Aromati su najstabilniji ugljikovodici u procesima toplinskog krekiranja, a tipične reakcije su:

a) Dealkilacija samo sa dužim bočnim lancima:



b) Kondenzacija:



Reakcijama kondenzacije aromatskih ugljikovodika, uz dehidrogenaciju, nastaje koks (polikondenzirani aromatski ugljikovodici s malim udjelom vodika i visokim udjelom ugljika).

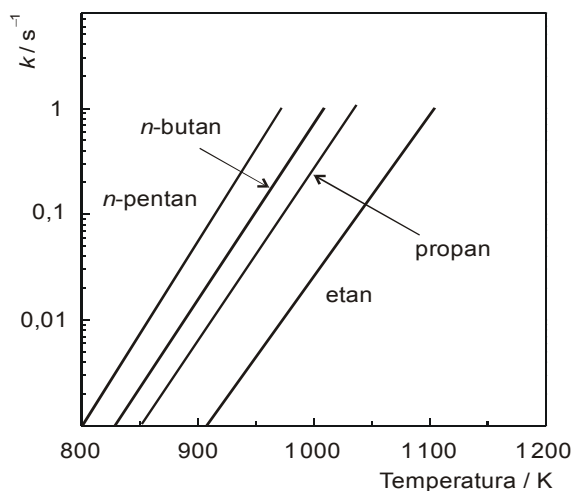
3.4.3. Kinetika

Konstante brzine reakcije, te vrijednosti energije aktivacije (E_a) i predeksponencijalnog koeficijenta (A), Arrheniusove jednačbe:

$$k = A \exp (-E_a / RT)$$

značajno ovise o vrsti reakcije.

Utvrđeno je da se u homolognom nizu nižih alkana brzina reakcije u zavisnosti o temperaturi znatno mijenja, i izravno je razmjerna njihovoj molekulskoj masi (slika 3.10.).



SLIKA 3.10. Zavisnost brzine reakcije toplinske razgradnje alkana o temperaturi i veličini molekule.

Reakcija razgradnje je pretežito reakcija prvoga reda, pa je konstanta brzine reakcije, k , određena koncentracijom (c) i vremenom reakcije (t):

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C} \quad \text{slijedi} \quad t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{1}{(1-C)}$$

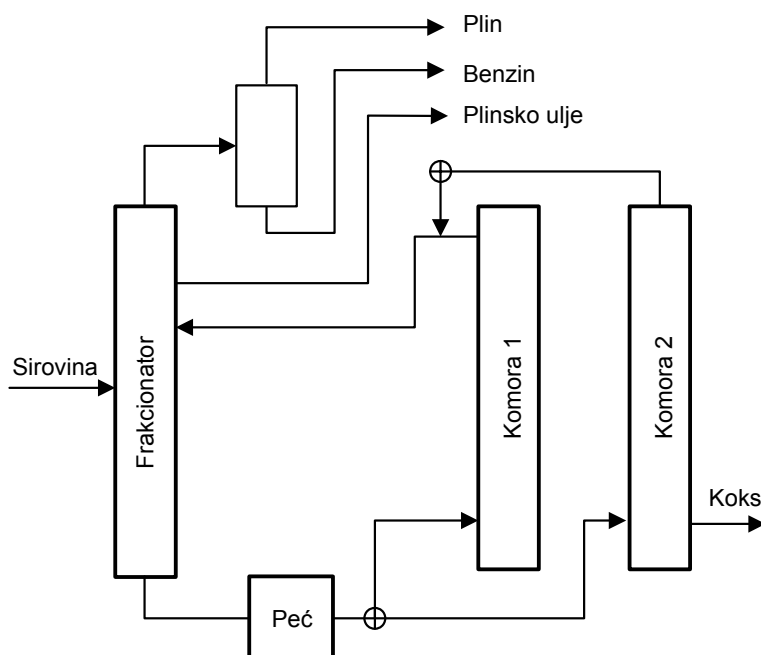
Zavisnost konstante brzine reakcije o temperaturi može se dobiti iz Arrheniusove jednadžbe.

3.4.4. Procesi

3.4.4.1. Koksiranje

Cilj koksiranja je dobivanje koksa uz hlapljivije proizvode, odnosno bolja valorizacija destilacijskih ostataka. Sirovine za procese koksiranja su atmosferski i vakuum ostatci te ostatak visbreakinga. Koks (naftni koks, eng. *petrol-coke*) koristi se za proizvodnju grafitnih elektroda i aluminija te u industriji čelika, a manje kvalitetne vrste koksa primjenjuju se kao gorivo. Karakteristike kvalitetnog koksa su: dobra električna vodljivost, mehanička čvrstoća kod visokih temperatura, niski sadržaj sumpora i metala.

1. Komorno, produženo (eng. *delayed*) koksiranje

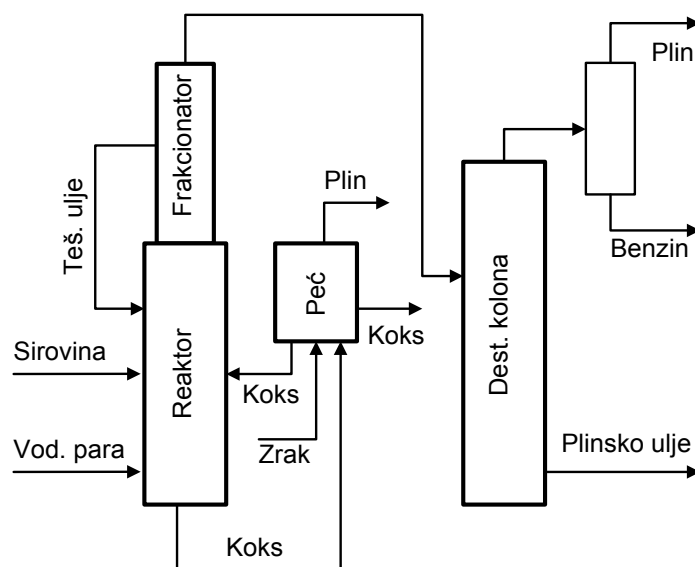


SLIKA 3.11. Shema procesa komornog koksiranja

Sirovina se naglo zagrijava u cijevnim pećima (480 do 520 °C), gdje se odvijaju primarne reakcije kreiranja, a potom se nastajanje koksa zbiva u koksnim komorama – odgođeno koksiranje (temperature 450 °C, dugo vrijeme zadržavanja). U vremenu od 24 sata komora se ispunjava spužvastim koksom, zatim se stripira vodenom parom, te se provodi postupak vađenja koksa i kalcinacije radi smanjenja udjela hlapivih komponenti (zeleni koks ~ 10%, a kalcinirani < 0.3% hlapiv). Hlapljiviji dio odvodi se na frakcionaciju.

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

2. Proces koksiranja u reaktoru (fluidizirani sloj)



SLIKA 3.12. Shema procesa koksiranja u reaktoru

Sirovine ovog procesa su destilacijski ostaci s visokim sadržajem sumpora. Uređaj se sastoji od peći, reaktora i frakcionacijskih kolona (slika 3.12.). Reaktor i peć povezane su cijevima "U" oblika kroz koje kontinuirano cirkuliraju čestice koksa između reaktora i peći. Predgrijana sirovina ulazi u reaktor (temp. ~ 550 °C), dolazi do miješanja s fluidiziranim česticama koksa iz peći (temp. ~ 650 °C), te se dodaje zrak radi spaljivanja dijela koksa.

Viša temperatura i kraće vrijeme zadržavanja u odnosu na komorno koksiranje rezultira nižim prinosom koksa uz više tekućih produkata.

Iznad reaktora je mali frakcionator gdje se odvajaju hlapljiviji prozivodi (plin, benzin, plinsko ulje), koji potom odlaze u veliku destilacijsku kolonu. Ostatak (teško ulje) recirkulira u reaktor. Koks se koristi kao gorivo za termoelektrane i industriju.

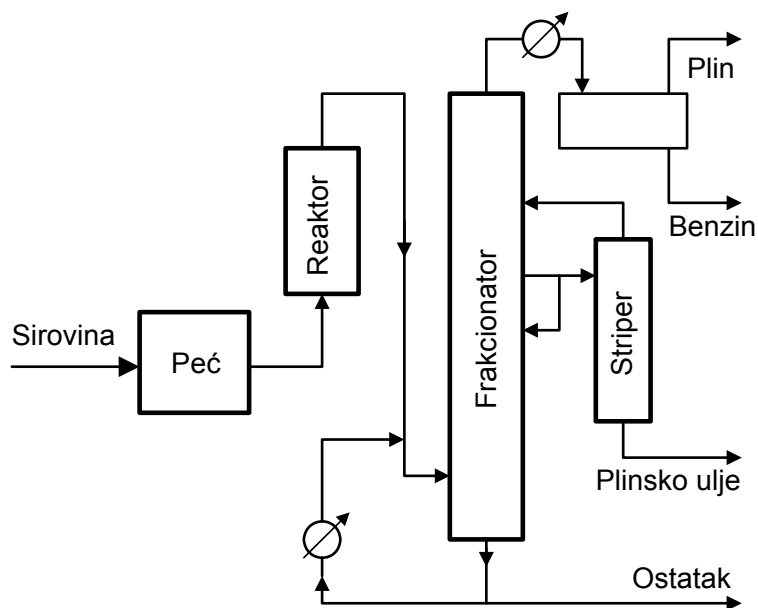
3.4.4.2. Lom Viskoznosti (*visbreaking*)

Lom viskoznosti je blaži oblik toplinskog kreiranja, koji ima za cilj smanjenje viskoznosti i točke tečenja loživih ulja. U procesu se dobivaju mali prinosi hlapljivih produkata, te oko 80% ostatka koji služi kao komponenta loživih ulja.

1. Proces s reaktorom

Sirovina (destilacijski ostatak) ulazi u peć gdje se zagrije na temperaturu od 430 do 450°C i potom odvodi u reaktor (slika 3.13.). S obzirom na duže vrijeme zadržavanja i niski tlak u reaktoru zbivaju se reakcije kreiranja, koje se prekidaju izlaskom reakcijske smjese iz reaktora (hladni tok iz frakcionatora). Proizvodi se odvajaju u frakcionacijskoj koloni, nakon čega se podvrgavaju procesu hidrodesulfurizacije radi uklanjanja sumpora.

Tipičan sastav proizvoda je: plin i benzin (5%), plinsko ulje (15%), ostatak (loživo ulje) (80%).



SLIKA 3.13. Shema procesa loma viskoznosti s reaktorom

2. Proces bez reaktora

Sirovina (vakuum ostatak) zagrije se u peći na 480°C. Reakcije kreiranja zbivaju se u cijevima peći, a ovise o temperaturi na izlazu iz peći i vremenu zadržavanja. U ovom procesu temperatura je viša, a vrijeme zadržavanja kraća u odnosu na proces s reaktorom. Da bi se spriječilo nastajanje koksa u cijevima peći zbog laminarnog strujanja dodaje se demineralizirana voda koja pri toj temperaturi naglo isparava i povećava turbulenciju u cijevima. U frakcionatoru se smjesa plina, benzina i plinskog ulja odvaja od ostatka.

Ostatak s dna frakcionatora, s manjom viskoznošću od sirovine, odlazi u spremnik, a zatim na namješavanje ulja za loženje.

Produkti: plin (2,5%), benzin (7,5%), plinsko ulje (14,0%), ostatak (76%).

3.5. Katalitičko kreiranje

Katalitičko kreiranje je proces pretvorbe težih destilacijskih frakcija (350 do 550°C) u lakše, s ciljem dobivanja prvenstveno frakcija benzina (područje vrelišta C_{5+} - 220°C), a provodi se pri uvjetima niskog tlaka (blizu atmosferskog) i povišene temperature (oko 500°C), uz kiseli katalizator.

Prvo industrijsko postrojenje za katalitičko kreiranje započelo je s radom 1920. godine primjenom šaržnog procesa s $AlCl_3$ kao katalizatorom. Ubrzani razvoj katalitičkog kreiranja počinje 1923. godine kada Eugene Houdry pokreće istraživanja koja su dovela do otkrića da većina prirodnih alumo-silikata (glina) kataliziraju reakcije kreiranja (cijepanja) visokomolekulskih ugljikovodika dajući relativno visoke prinose benzina. Tijekom tog procesa dolazilo je do brze deaktivacije katalizatora te je daljnjim istraživanjem otkriveno da se aktivnost katalizatora može regenerirati spaljivanjem koksa koji nastaje na površini katalizatora tijekom procesa.

1936. godine počela su s radom prva postrojenja katalitičkog kreiranja koja su koristila reaktore s nepokretnim slojevima katalizatora, koji se periodično upućivao na proces regeneracije. Pravi pomak u razvoju procesa dogodio se uvođenjem kontinuirane regeneracije katalizatora. Usporedno su se razvila dva procesa: s pomičnim i s fluidiziranim slojem katalizatora.

U procesu s pomičnim slojem, katalizator lagano pada kroz reaktor pod utjecajem gravitacije i odlazi na regeneraciju prije vraćanja u proces. U procesu s fluidiziranim slojem katalizator se u obliku malih čestica raspršuje kroz reaktor, pri čemu je omogućen kontinuirani tok katalizatora iz reaktora u regenerator pri velikim brzinama. Proces s fluidiziranim slojem katalizatora predstavlja 95% ukupnih postrojenja katalitičkog kreiranja te ga koriste sve moderne rafinerije širom svijeta.

3.5.1. Termodinamika

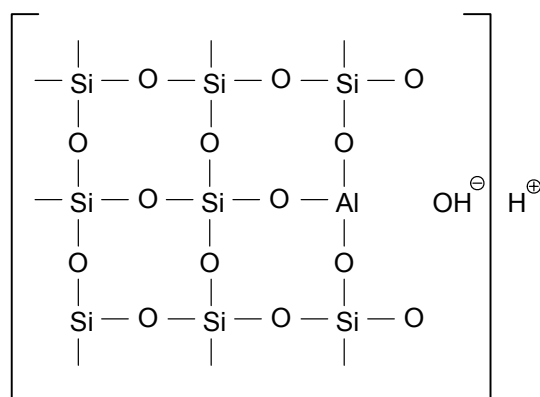
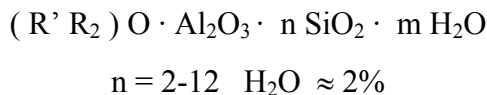
Pri uvjetima katalitičkog kreiranja (temperatura oko 500°C, tlak nešto viši od atmosferskog) reakcije kreiranja parafina i naftena nisu termodinamički ograničene. Ravnotežne konverzije u parnoj fazi su oko 99%. Uz kreiranje, reakcijski uvjeti pospješuju dehidrogenaciju naftena sa šest ugljikovih atoma. Nafteni sa pet ugljikovih atoma također su podložni kreiranju, uz reakcije izomerizacije i dehidrogenacije.

Krekiranje ugljikovodičnih molekula koje sadrže sumpor u obliku tiola, sulfida i amina zbiva se bez termodinamičkih ograničenja, dok su heterociklički spojevi puno otporniji u uvjetima katalitičkog krekiranja. Polimerizacija se praktički ne zbiva u parnoj fazi već samo u adsorbiranom sloju na površini katalizatora. U svim slučajevima gdje reakcije nisu termodinamički ograničene, konverzije različitih ugljikovodika određene su relativnim brzinama reakcija, što znači kinetikom procesa.

3.5.2. Katalizatori

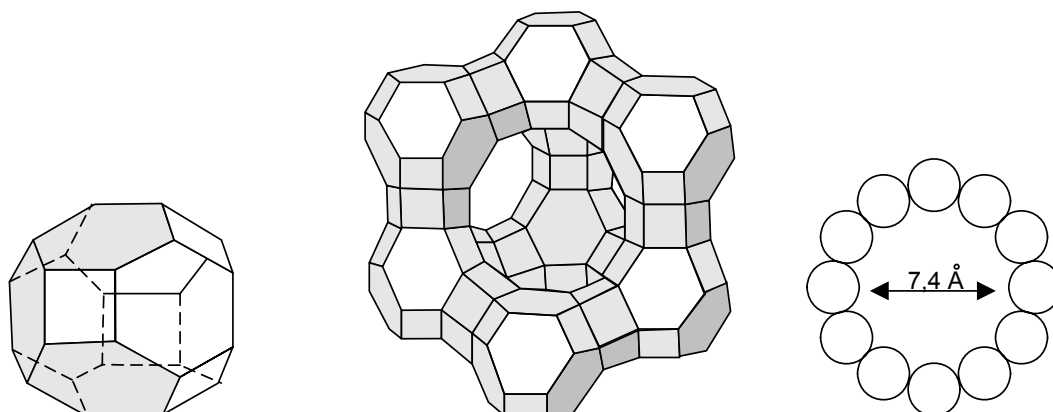
Struktura i sastav

Usporedo s razvojem tehnologije procesa katalitičkog krekiranja, uvedeni su i novi tipovi katalizatora, pa su nekad korištene amorfne aluminosilikate danas u potpunosti potisnuli sintetički zeoliti. Iz jednostavnog shematskog prikaza na slici 3.14. vidljivo je da su zeoliti hidratizirani aluminosilikati jedinstvene prostorno umrežene strukture, koju sačinjavaju SiO_4 , i AlO_4 tetraedri.



SLIKA 3.14. Strukturna rešetka zeolita

Kristalna porozna struktura zeolita odlikuje se jednoznačnom veličinom pora (0.3-1.3 nm) i vrlo velikom površinom do $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Razlikujemo X-zeolite s veličinom pora 0.8-1.3 nm i omjerom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ od 2 do 3, te Y-zeolite s veličinom pora 0.8-0.9 nm i omjerom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ od 3 do 6.



SLIKA 3.15. Struktura Y zeolita

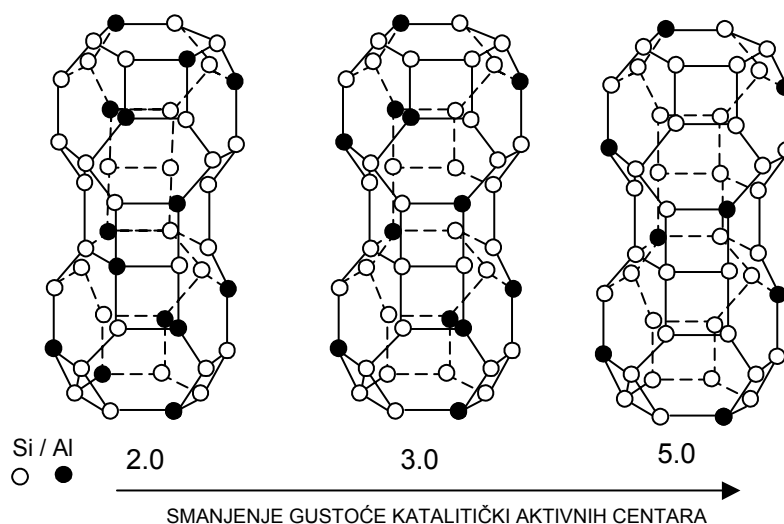
Tipični kreking katalizatori su kompozitne mješavine u kojima je Y zeolit dispergirani na amorfnu matricu, pri čemu je udjel zeolitne komponente 10-50% u ukupnoj masi katalizatora. Aluminijski oksid (Al_2O_3) je sastavna komponenta i zeolitnog i matičnog djela katalizatora, a njegov sadržaj ukazuje na prirodu same matrice. Ugrađen u katalitički aktivnom obliku u strukturu katalizatora, Al_2O_3 ima važnu ulogu u konverziji molekula veće molekulske mase, čime se povećava sposobnost katalizatora za kreiranje destilacijskih ostataka. Naime, matrica kao porozni amorfni materijal (mezo- i makro-pore) ima sposobnost prihvatanja većih molekula, pa uz toplinsko kreiranje i kreiranje na vanjskoj površini zeolita, najviše doprinosi konverziji ostataka u vrijednije produkte. Također, matrica je važna i u procesu deaktivacije katalizatora prisutnim metalima, posebice u smislu utjecaja na koksnu i plinsku selektivnost.

Primarna uloga zeolitne komponente, u usporedbi s matičnom komponentom, je selektivno kreiranje sirovine, koje rezultira visokim prinosima frakcije benzina, uz niske prinose plina i koks.

Omjer Si/Al

Katalitička aktivnost i selektivnost u značajnoj mjeri ovise o Si/Al omjeru zeolita, koji nije u podudarnosti s ukupnim omjerom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatora. Poznato je da se povećanjem omjera Si/Al smanjuje gustoća katalitički aktivnih centara (slika 3.16.), što neposredno utječe na smanjenje aktivnosti katalizatora, uz povećanje njegove stabilnosti.

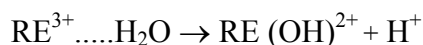
Naglašene reakcije kreiranja pri tom imaju za posljedicu smanjenje prinosa benzina, uz istodobni pozitivan učinak na povećanje njegovog oktanskog broja.



SLIKA 3.16. Utjecaj Si/Al omjera na gustoću katalitički aktivnih centara

Kationi elemenata rijetkih zemlji

S obzirom da u početnoj strukturi katalizatora prisutni Na^+ ioni ne osiguravaju dostatnu katalitičku aktivnost, oni se uobičajeno zamjenjuju postupkom ionske izmjene kationima elemenata rijetkih zemlji (La, Ce, Y...). Ovi kationi utječu na polarizaciju molekula vode i time na nastajanje novih katalitički aktivnih centara Brönstead-ovog tipa, u skladu sa jednažbom :



gdje su RE elementi rijetkih zemlji (eng. rare earth)

Prisutnost elemenata rijetkih zemlji usporava proces dealuminacije zeolitne strukture, što utječe na povećanje jedinične ćelije. Istodobno, povećana gustoća katalitički aktivnih centara smanjuje vjerojatnost krekiranja ugljikovodika iz područja benzina u frakciju nižeg vrelišta (frakcija plina), čime se postižu viši prinosi benzina.

Naglašene reakcije prijenosa vodika u odnosu na reakcije krekiranja uvjetuju smanjenje vrijednosti istraživačkog oktanskog broja što je povezano s manjim sadržajem olefina.

Činjenica da se procesom katalitičkog krekiranja plinskog ulja dobiva frakcija ukapljenog naftnog plina (UNP), kao potencijalna sirovina za ekološki atraktivne procese proizvodnje visokooktanskih komponenata (alkilacija, MTBE), daje posebnu važnost izboru katalizatora.

U tom smislu, poznato je da primjena katalizatora s manjim udjelom elemenata rijetkih zemlji, te većim omjerom Si/Al (manje jedinične ćelije) omogućuje dobivanje većih prinosa frakcije UNP, kao i olefinskih ugljikovodika u toj frakciji.

Za postizanje zadovoljavajuće ravnoteže unutar C₄ frakcije UNP od primarne je važnosti omjer zastupljenosti reakcija izomerizacije i prijenosa vodika. Poznato je da se reakcije izomerizacije n-butena ne odvijaju direktno, pa je u uvjetima naglašenog prijenosa vodika velika vjerojatnost konverzije izobutena u izobutan. Stoga će prisutnost katalizatora s manjim potencijalom za reakcije prijenosa vodika omogućiti postizanje nižih omjera parafinskih prema olefinskim ugljikovodicima ($\text{izoC}_4^0/\text{izoC}_4^=$), te viših omjera izobutena prema n-butenima ($\text{izoC}_4^=/\text{buteni}$). Dakle, nastajanje izobutena u procesu katalitičkog krekiranja uglavnom se zbiva na račun i-butana, a prinosi će ovisiti osim o procesnoj oštini (ukupnoj konverziji) i o izboru katalizatora zadovoljavajuće selektivnosti.

Već je istaknuto da kemijska struktura katalizatora utječe na prinose i kakvoću frakcije benzina, te da će se primjenom katalizatora s većim udjelom kationa elemenata rijetkih zemlji postići viši prinosi benzina nižeg istraživačkog oktanskog broja.

Pri tom naglašene reakcije prijenosa vodika zadržavaju olefinske ugljikovodike u području vrelišta benzina, sprječavajući njihov prijelaz u frakciju plina. Također, ove reakcije se smatraju jednim od odgovornih čimbenika u procesu stvaranja koksa na katalizatoru, što je vezano uz povećanu vjerojatnost reakcija kondenzacije nastalih aromata u neisparljive polinuklearne strukture. Komercijalni katalizatori za proces katalitičkog krekiranja pored matrične i zeolitne komponente uglavnom sadrže i aditive različitih namjena, primjerice za smanjenje emisije SO₂ u atmosferu, za potpunu oksidaciju CO u CO₂, za povećanje otpornosti na trovanje metalima i sl. Među aditivima za povećanje oktanskog broja široku primjenu ima ZSM-5 koji zbog visokog omjera Si/Al ima sposobnost selektivnog krekiranja i povećanja oktanskog broja benzina povećanjem koncentracije izo-spojeva.

Fizikalna svojstva

Otpornost prema trošenju

Trošenjem čestica zbog međusobnih sudara i sudara sa stjenkama reaktora i regeneratora, uz oštre uvjete u regeneratoru, prosječna veličina čestica se smanjuje. Zavisno o stabilnosti katalizatora, dio čestica može se pretvoriti u praškasti materijal i izgubiti preko ciklona, uzrokujući gubitke katalizatora, odnosno aktivnosti cjelokupne katalitičke mase. Na taj način otpor prema trošenju katalizatora direktno utječe na njegovu sposobnost održavanja u procesnoj jedinici.

Specifična površina, volumen pora i nasipna gustoća

U normalnom radu procesne jedinice katalitičkog kreiranja, vrijednosti ovih svojstava uglavnom ovise o tipu primijenjenog katalizatora. Općenito, u tom smislu postoje dvije osnovne vrste katalizatora: 1) katalizatori male specifične površine, malog volumena pora i velike nasipne gustoće i 2) katalizatori velike specifične površine, velikog volumena pora i male nasipne gustoće. Kod svježih katalizatora su razlike među navedenim svojstvima velike za spomenute dvije vrste katalizatora, dok su kod ravnotežnih katalizatora te razlike značajne samo za specifičnu površinu. Specifična površina se određuje postupkom adsorpcije dušika na dekoksiranom uzorku, a važan je parametar za praćenje aktivnosti i stabilnosti katalizatora. Ukupna površina ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) uključuje površine vezane uz obje komponente katalizatora, zeolitnu i matričnu. Zeolitna površina primarno kreira plinsko ulje i ključna je za selektivnost katalizatora, dok je matrična površina važna u kreiranju molekula velike molekulske mase.

Raspodjela čestica

Raspodjela čestica je svojstvo koje daje važne informacije o cirkulacijskim karakteristikama i karakteristikama trošenja katalizatora, kao i o radu ciklona. Dobra cirkulacija katalizatora u FCC jedinici postiže se kada čestice katalizatora imaju široku raspodjelu. To znači da je potrebna dostatna količina većih ($>100 \text{ m}\mu$), kao i manjih ($<40 \text{ m}\mu$) čestica, da bi se postigla zadovoljavajuća cirkulacija katalizatora. Pri tom neke procesne jedinice zahtijevaju katalizator s preko 10% čestica veličine ispod $40 \text{ m}\mu$, dok druge imaju dobre cirkulacijske karakteristike s manje od 5% čestica veličine ispod $40 \text{ m}\mu$.

Tijekom rada procesa zbivaju se promjene u raspodjeli veličine čestica, kao i u drugim fizikalnim svojstvima. Ako, primjerice, frakcija čestica 0- $40 \text{ m}\mu$ pokazuje trend povećanja, to u pravilu znači da je došlo do povećanog trošenja katalizatora, najčešće vezanog uz probleme rada regeneratora. S druge strane, povećanje prosječne veličine čestica je gotovo siguran znak poremećaja u radu ciklona.

Stabilnost

Katalizatori u procesu katalitičkog kreiranja izloženi su tijekom svog životnog vijeka vrlo različitim vidovima deaktivacije. Osim već spomenute fizikalne degradacije, prisutna je kontinuirana izloženost visokim temperaturama i vodenoj pari, što uz prisutne metale u sirovini dovodi do starenja katalizatora i potrebe za njegovom zamjenom u cirkulirajućem sustavu. Stoga je sposobnost katalizatora da što duže zadrži zadovoljavajuću aktivnost i vijek trajanja, jedan od ključnih elemenata pri testiranju katalizatora.

Toplinska i hidrotermička stabilnost

Laboratorijski testovi toplinske stabilnosti uobičajeno se provode izlaganjem uzorka katalizatora utjecaju povišenih temperatura (540 i 870 °C) u određenom vremenskom periodu (3-4 h). Nakon ovog postupka utvrđuju se nastale promjene mjerenjem specifične površine i veličine jedinične ćelije primjenom adsorpcijskih metoda, uz metodu difrakcije x-zraka. Treba istaknuti da spomenuta mjerenja nisu pokazala značajnije promjene, osim u slučaju prisutnosti većeg sadržaja natrija, kada je uz temperaturu od 870 °C došlo do zamjetnije toplinske degradacije katalizatora.

Međutim, prisutnost vodene pare pri povišenim temperaturama, dovodi do značajnog povećanja brzine starenja katalizatora. Radi toga se svježi i ravnotežni uzorci katalizatora kemijski i strukturno bitno razlikuju. U laboratorijskim postupcima testiranja hidrotermičke stabilnosti, definirani parametri su temperatura, vrijeme izloženosti i tlak pare.

Već spomenutim mjerenjima fizikalnih svojstava utvrđena je pojava dealuminacije, uz smanjenje jedinične ćelije. Također su utvrđene i promjene u katalitičkim svojstvima, aktivnosti i selektivnosti katalizatora.

Kontrolirana dealuminacija provodi se različitim toplinskim ili kemijskim postupcima, s ciljem dobivanja tzv. ultrastabilnih (USY) katalizatora, koji se koriste za postizanje visokih vrijednosti oktanskog broja benzina. S obzirom na činjenicu da su Si-O veze zeolitne strukture kraće u odnosu na Al-O veze, visoki Si/Al omjeri USY katalizatora uvjetuju smanjenje jedinične ćelije. Uz ovakvu strukturu katalizatora pospješene su reakcije kreiranja, u odnosu na reakcije prijenosa vodika, povećavajući istraživački oktanski broj benzina, uz smanjenu sklonost stvaranju koksa na katalizatoru.

Otpornost prema metalima

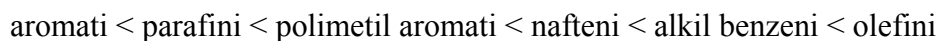
Sirovine za katalitičko kreiranje sadrže male količine metala, posebice vanadija i nikla, koji se uobičajeno pojavljuju u obliku organometalnih kompleksa. Dok vanadij može uzrokovati destrukciju kristala zeolitne komponente, nikalj prvenstveno utječe na katalitička svojstva, pospješujući reakcije dehidrogenacije, uz povećano stvaranje vodika, plina, olefina i koksa.

Prisutnost natrija u sirovini dovodi do nagle deaktivacije katalizatora, posebice u prisutnosti vanadija. Poznato je da su Na^+ ioni vrlo pokretljivi unutar kristalne rešetke zeolita, te se raspoređuju tako da prvenstveno neutraliziraju najjače kisele centre katalizatora. Ovakav utjecaj natrija na aktivnost katalizatora očituje se značajnim smanjenjem istraživačkog oktanskog broja benzina s porastom udjela Na_2O u strukturi katalizatora. Da bi se uklonili ili umanjili navedeni utjecaji pristunih metala, široku primjenu imaju različite tehnike pasivizacije, u kojima se koriste metali (kositar) ili metalni oksidi kao pasivizatori.

U svakom slučaju, program testiranja FCC katalizatora mora uključivati ispitivanja stabilnosti katalizatora u prisustvu metala. Pri tom je vrlo teško simulirati u laboratorijskom postupku vrste promjena koje se zbivaju na katalizatoru, izloženom utjecaju metalnih komponenata u komercijalnom procesu, radi vrlo komplicirane prirode mogućih interakcija. Ipak, indicaciju katalitičke otpornosti prema metalima pružaju laboratorijski postupci deaktivacije, koji najčešće uključuju kontroliranu impregnaciju uzorka katalizatora metalima, praćenu kalcinacijom i hidrotermičkom deaktivacijom.

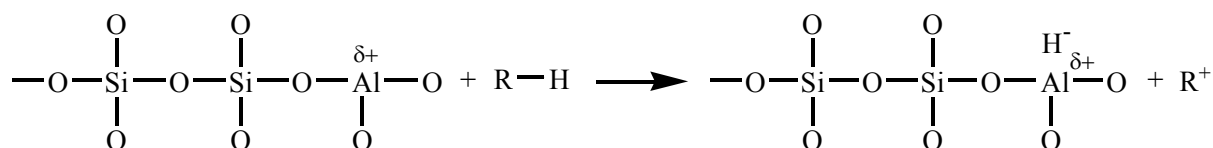
3.5.3. Rekijski mehanizmi

Reaktivnost ugljikovodika u procesu katalitičkog kreiranja raste u nizu:

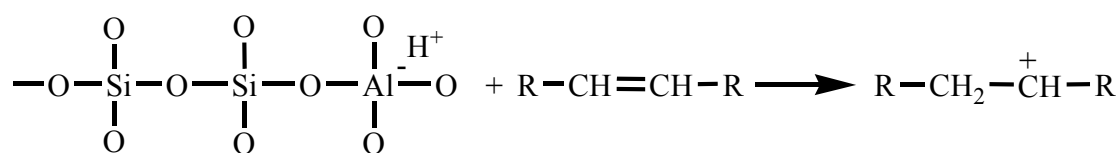


Nastajanje karbokationa zbiva se na prisutnim katalizatorima s aktivnim kiselinskim centrima slijedećim načinima:

1. Vežanje H^+ iona iz molekule alkana (Lewis-ov kiselni centar):



2. Protoniranje olefina (Brönsted-ov kiselni centar):



Karbokationi, nastali iz molekula olefina i parafina na kiselim katalitički aktivnim centrima vrlo su reaktivni, te stupaju vrlo brzo u neku od reakcija.

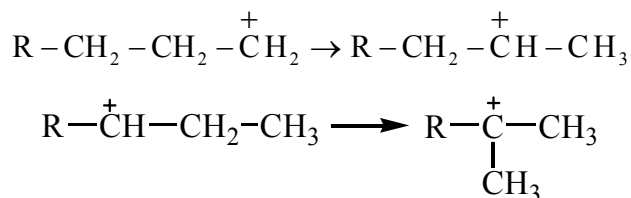
Brzine stvaranja i nestajanja ovise o njihovoj stabilnosti, koja opada u nizu:



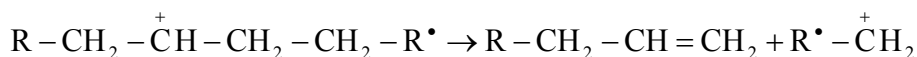
Temeljni karbokationski mehanizam za sve ugljikovodike je isti, a produkti i utjecaj katalizatora ovise o vrsti ugljikovodika.

a) Alkani

1. Izomerizacija:

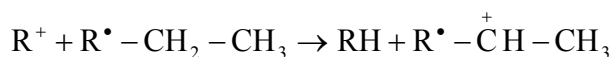


2. β -cijepanje dugolančanog karbokationa:



Vjerojatnost pucanja C-C veze povećava se s porastom molekulske mase (veći broj ugljikovih atoma u molekuli).

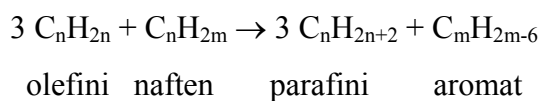
3. Prijenos vodika s neutralne molekule ugljikovodika



b) Alkeni (olefini)

Olefini su najreaktivnija ugljikovodična skupina u procesu katalitičkog kreiranja. Nastaju kao produkti reakcija β -cijepanja. Tipične reakcije ovih ugljikovodika su:

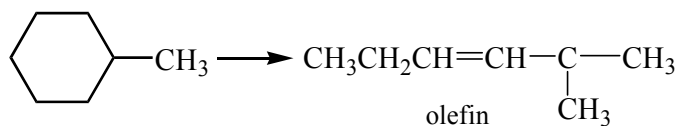
- konverzija u olefine manje molekulske mase (kreiranje).
- izomerizacija - nastaje smjesa izomera. Tercijarni olefini vrlo su reaktivni, te lako stupaju u reakcije prijenosa vodika:



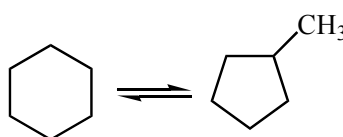
c) Cikloalkani (nafteni)

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

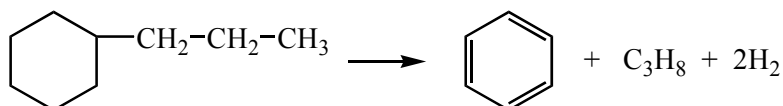
1. Deciklizacija:



2. Izomerizacija prstena:



3. Dehidrogenacija i dealkilacija:

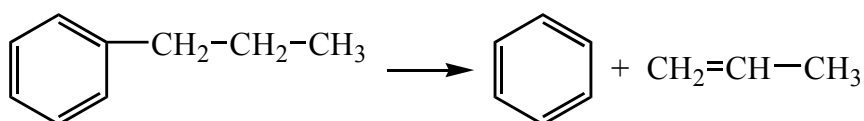


d) Aromati

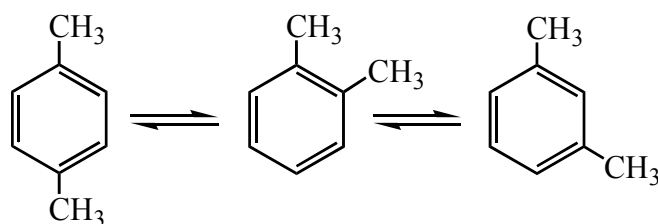
Nesupstituirani aromati su najstabilniji ugljikovodici, te uglavnom ne dolazi do njihove razgradnje. Supstituirani alkilirani aromati stvaraju dealkilacijom alkene uz benzen.

Tipične reakcije aromata su:

1. Dealkilacija:



2. Premještanje metilnih skupina kod polimetilnih homologa benzena:



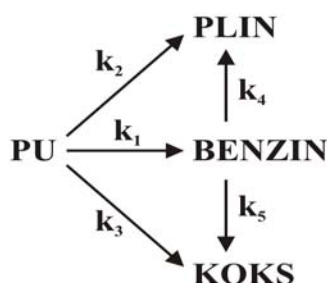
3. Kondenzacija - nastajanje kondenziranih policikličkih ugljikovodika – koks

3.5.4. Kinetika

Sirovine za proces katalitičkog kreiranja su vrlo složene smjese ugljikovodika, a kinetika procesa može se opisati uz pomoć modela. Reakcijske sheme uključuju karakteristične ugljikovodične grupe (komponente).

Primjer:

Četverokomponentni kinetički model temeljen na pretpostavci četiri komponente: plinsko ulje, plin, benzin i koks (slika 3.17.).



SLIKA 3.17. Kinetički model

Jednadžbe brzina kemijskih reakcija u procesu kreiranja plinskog ulja dane su izrazima, kako slijedi (model obuhvaća 4 jednadžbe i 5 kinetičkih konstanti):

Nestajanje plinskog ulja:

$$r_1 = ky_1^2\varphi$$

$$k = k_1 + k_2 + k_3$$

Nastajanje benzina:

$$r_2 = [k_1y_1^2 - Ky_2]\varphi$$

$$K = k_4 + k_5$$

Nastajanje plinske frakcije:

$$r_3 = [k_2y_1^2 + k_4y_2]\varphi$$

Nastajanje koksa:

$$r_4 = [k_3y_1^2 + k_5y_2]\varphi$$

Funkcija deaktivacije katalizatora:

$$\varphi = nA_c t^{n-1}$$

Pretpostavke:

- Kreiranje plinskog ulja je reakcija drugog reda.
- Reakcije nastajanja i nestajanja benzina, suhog plina i koksa su reakcije prvog reda s obzirom na koncentraciju reaktanta.
- Nastajanje katalitičkog koksa funkcija je samo vremena kontakta - smanjivanje aktivnosti katalizatora proporcionalno je brzini nastajanja koksa.

Model za integralni reaktor

Integralni model s idealnim strujanjem i nepokretnim slojem katalizatora bez koncentracijskih i temperaturnih gradijenata unutar čestice katalizatora.

Pretpostavke:

- Temperature čestica katalizatora i plinskog ulja su jednake, jer između katalizatora i ulja ne postoje otpori prijenosu topline.
- Uslijed molarnog širenja linearna brzina, u , se mijenja po duljini reaktora - linearne promjene s konverzijom plinskog ulja (Sapre i Lieb).

$$u = u_0(1 + \alpha y^0 X_1)$$

gdje je konverzija, X_1 , dana s:

$$X_1 = 1 - y_1$$

u_0 je početna linearna brzina, a α je konstanta proporcionalnosti s vrijednostima između 0 i 1 zavisno o molarnom omjeru sirovine i produkata.

Bilanca tvari:

$$u(y_1) \frac{dy_i}{dz} - r_i a(t) = 0 \quad \text{za } i = 1 \text{ do } 4$$

ovaj set običnih diferencijalnih jednačbi može se riješiti pomoću poznatih numeričkih metoda.

3.5.5. FCC proces

Sirovine i produkti

Kao standardne sirovine za proces katalitičkog kreiranja koriste se vakuum plinska ulja, uz mogućnost dodavanja destilacijskih ostataka. Također, sirovine mogu biti teška plinska ulja s nekih sekundarnih procesa prerade, kao što su koking, visbreaking ili hidrokreiranje. Tipično destilacijsko područje FCC sirovina je 350-550°C.

S obzirom da su navedene frakcije kompleksne ugljikovodične smjese, čiji sastav je često nemoguće utvrditi uobičajenim analitičkim tehnikama, njihova se karakterizacija provodi uz pomoć empirijskih izraza i korelacija (*n-d-M* metoda). Fizikalno-kemijska svojstva sirovine u značajnoj mjeri utječu na raspodjelu produkata katalitičkog kreiranja. U tom smislu, poznato je da sirovine parafinskog tipa pokazuju najveću sklonost kreiranju, uz najviše prinose benzina, kao i olefinskih ugljikovodika u frakcijama benzina i UNP. Naftenske sirovine uvjetuju značajne udjele aromata u frakciji benzina, nastalih reakcijama prijenosa vodika, za razliku od aromatskih sirovina, u kojima kompleksnije strukture stvaraju koks na katalizatoru. U proizvodnji motornih goriva, gdje su FCC benzini i ciklička ulja temeljne komponente, najveći je problem previsoki sadržaj sumpora u sirovini za proces katalitičkog kreiranja. Postoji nekoliko mogućnosti koje rafinerije mogu koristiti za smanjenje količine sumpora u produktima FCC procesa:

- izbor sirove nafte
- promjena destilacijskih granica produkata
- hidroobrada produkata
- hidroobrada sirovina

U rafinerijskoj praksi veliku primjenu imaju postupci hidroobrade, koji se provode pri različitim razinama oštine procesnih uvjeta s obzirom na sadržaj prisutnog sumpora. Obrada produkata FCC procesa je složeniji postupak, te u slučaju hidroobrade benzina, zahtjeva prvo frakcioniranje benzina, a potom tek odvojenu hidroobradu frakcija, kako bi se minimiziralo smanjenje oktanskog broja benzina, nastalo zbog zasićenja olefina. Stoga se boljim rješenjem smatraju postupci hidroobrade FCC sirovina, kojima se ne rješava samo pitanje prevelike količine sumpora u produktima, već se povećava konverzija i prinosi frakcija benzina, uz smanjenje prinosa koksa na katalizatoru.

U tablici 3.1. prikazana su svojstva sirovina i produkata FCC procesa primjenom neobrađene i hidroobrađene sirovine

Tablica 3.1. Svojstva sirovina i produkata FCC procesa

Procesna oštrina hidroobrade	Neobrađena sirovina	Hidroobrađena sirovina, niska oštrina	Hidroobrađena sirovina, srednja oštrina
Sirovina:			
Gustoća, g/cm ³	0.9123	0.8866	0.8745
sumpor, mg/kg	17 500	100	33
UOP K indeks	11.75	11.96	12.2
Produkti, % m/m			
Suhi plin	4.0	2.9	3.1
UNP	14.0	16.6	19.4
Benzin	46.2	55.9	58.6
LCU	20.0	13.6	11.2
TCU	9.8	4.7	3.3
koks	6.0	4.6	3.4
Sumpor, mg/kg			
Benzin	2 700	6	<3
LCU	27 400	146	70
TCU	33 700	443	156
Emisija SO₂, g/kg sirovine	4.235	0.109	0.037

Produkti:

- Ukapljeni naftni plin (UNP) – sirovina za alkilaciju, oligomerizaciju i procese dobivanja oksigenata (MTBE).
- Benzin – ima visoku vrijednost oktanskog broja (IOB>90) čemu doprinose visoki udjeli olefina (oko 30%) i aromata (oko 30%).
- Cikličko ulje – ima visoki sadržaj aromatskih ugljikovodika koji uvjetuju nisku vrijednost cetanskog broja (CB) dieselskog goriva pa se ova frakcija uglavnom koristi kao komponenta za loživa ulja ili kao sirovina za druge procese (hidrokreking, koking i sl.).

Procesne varijable

Osim fizikalno-kemijskih značajki sirovine i katalizatora, na prinose i kakvoću produkata katalitičkog kreiranja utječe veći broj različitih procesnih varijabli.

Među nezavisnim varijablama važno je izdvojiti: 1) temperaturu u reaktoru, 2) recirkulaciju nekonvertirane sirovine, 3) temperaturu predgrijavanja sirovine i 4) prostornu brzinu ili vrijeme zadržavanja, dok su najznačajnije zavisni varijable: 1) omjer katalizator/sirovina, 2) temperatura u regeneratorsu, 3) količina zraka potrebna za regeneraciju i 4) konverzija.

Temperatura u reaktoru

Uobičajeno područje temperatura u procesu katalitičkog kreiranja je 480-540°C. Povećanje temperature ima utjecaj na povećanje konverzije, kao i na selektivnost pojedinačnih reakcija u procesu.

Konstanta ravnoteže povećava se s porastom temperature za endotermne reakcije, kao što su kreiranje, dealkilacija i dehidrogenacija. S druge strane, obrnut je učinak povećanja temperature na egzotermne reakcije prijenosa vodika, ciklizacije i izomerizacije.

Navedeni utjecaji mijenjaju raspodjelu produkata, tako da prinos benzina, nakon početnog povećanja, pri određenoj konverziji opada, radi pojave prekreiranja i prijelaza u frakciju plina. Porast prinosa frakcije UNP praćen je povećanjem sadržaja olefinskih ugljikovodika u njoj, što je vezano uz smanjenje udjela reakcija prijenosa vodika s temperaturom. Povećani prinosi izobutena u odnosu izobutan poželjni su sa stajališta primjene frakcije UNP, kao sirovine za proizvodnju MTBE-a.

Uz niže prinose koksa, pozitivan učinak povećanja temperature je postizanje viših vrijednosti oktanskog broja benzina. Kod toga treba istaknuti da je porast oktanskog broja benzina uvjetovan povećanim nastajanjem olefina, ali također i aromata u toj frakciji. Stvaranje aromata pri tom je vezano prvenstveno uz endotermne reakcije dealkilacije C_{10}^{+} ugljikovodika, kao i dehidrogenacije naftena u aromate. Utjecaj temperature u komercijalnoj jedinici puno je složeniji radi prisutnih utjecaja ostalih procesnih parametara, koji se podešavaju radi održavanja toplinske bilance.

Komercijalne studije praćenja utjecaja povećanja temperature u reaktoru, pri konstantnom dotoku svježe sirovine, kao i recirkulaciji, te uz stalnu prostornu brzinu i predgrijavanje sirovine, pokazale su:

- povećanje omjera katalizator/sirovina (C/O)

- povećanje konverzije
- povećanje temperature u regeneratorsu
- povećanje prinosa koksa

Također, zajednički utjecaji povećanja temperature i konverzije, očitovali su se:

- povećanjem prinosa frakcija plina i benzina
- smanjenjem prinosa lakog cikličkog ulja (LCU)

Prema tome, utjecaj temperature u procesnoj jedinici ne može se promatrati izolirano, već u kontekstu utjecaja na zavisne procesne parametre, kao što su omjer C/O i konverzija.

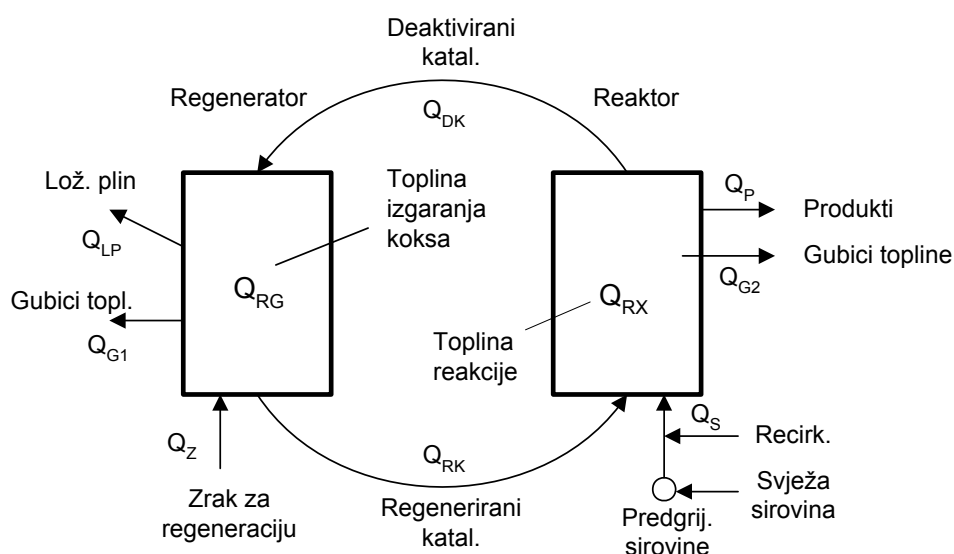
Temperatura u regeneratoru

Posredno kontrolirana procesna varijabla koja ovisi o uvjetima u reaktoru i kakvoći sirovine.

U regeneratoru se odvijaju reakcije spaljivanja koksa na česticama katalizatora, a cirkulirajući tok katalizatora prenosi toplinu u reaktor (endotermni proces).

Bilanca topline:

$Q_{RG} = [Q_P - Q_S] + [Q_{LP} - Q_Z] + [Q_{RX}] + [Q_{G1} + Q_{G2}]$				
toplina	toplina			
izgaranja	[reaktor]	[regenerator]	reakcije	gubici
4.87	[3.22-1.00]	[1.93-0.42]	[1.14]	[0]



SLIKA 3.18. Prikaz prijenosa topline između reaktora i regeneratora

Omjer katalizator/sirovina (C/O)

Omjer C/O kao zavisna varijabla određen je bilancom topline i stvaranjem koksa na katalizatoru, te ovisi o gotovo svim nezavisnim varijablama. Uz već spomenuti utjecaj temperature u reaktoru, potrebno je istaknuti da temperatura predgrijavanja sirovine, kao važan čimbenik u ukupnoj bilanci topline, također utječe na ovu zavisnu procesnu varijablu. Naime, povećanje temperature ulazne sirovine pri konstantnoj temperaturi u reaktoru uvjetuje smanjenje omjera C/O, što zbog smanjenja cirkulacije katalizatora, rezultira povećanjem temperature u regeneratoru.

S obzirom da je omjer C/O zavisna varijabla, vrijeme zadržavanja katalizatora vezano je direktno uz prostornu brzinu, preko jednadžbe:

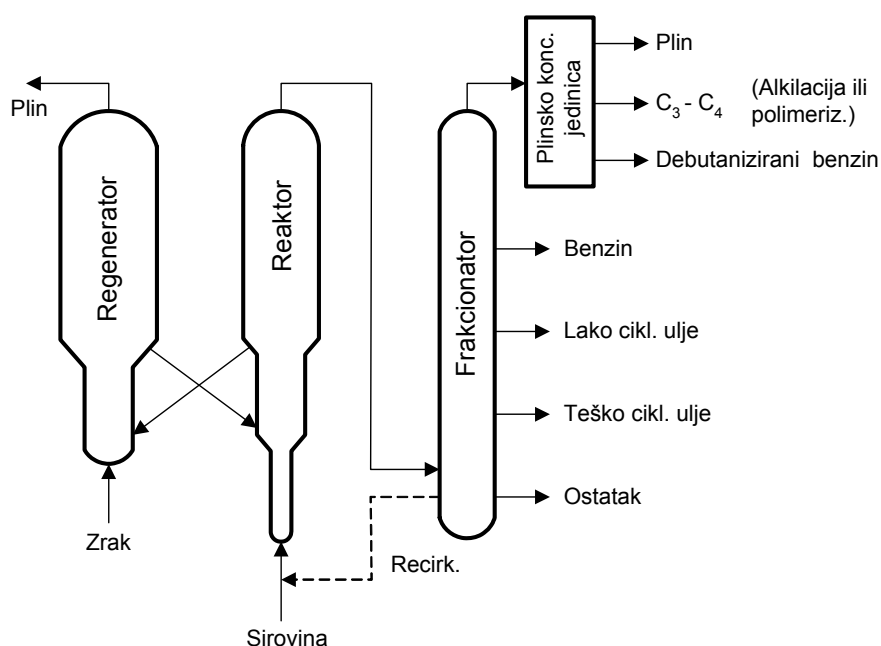
$$\Theta = \frac{60}{WHSV \times C/O}$$

Dovoljno kratko vrijeme zadržavanja minimizira sekundarne reakcije kreiranja, dajući bolju benzinsku, plinsku i koksnu selektivnost, što je moguće postići primjenom zeolitnih katalizatora velike aktivnosti. Premda su, kako je već rečeno, sve promjene C/O omjera vezane za promjene ostalih varijabli, općenito svi njegovi pomaci imaju utjecaj na konverziju i sadržaj koksa. Istraživanja na poluindustrijskim uređajima pokazala su da se pri konstantnoj temperaturi i prostornoj brzini, povećanjem C/O omjera povećava konverzija, dok pri konstantnoj konverziji iste promjene spomenutog omjera imaju utjecaj na porast sadržaja koksa na katalizatoru.

Procesna shema

Sirovina, uz povratni tok, prethodno se zagrijava na temperaturu od oko 400 °C i dozira u cijevni dio rektora (slika 3.19.). U reaktoru se zbiva miješanje sa vrućim regeneriranim katalizatorom i zagrijavanje na reakcijsku temperaturu (480 –540 °C) na kojoj se odvijaju reakcije kreiranja, te brzo razdvajanje katalizatora od ugljikovodičnih para radi sprječavanja sekundarnih reakcija.

Katalizator s oko 1% adsorbiranog koksa skuplja se na dnu reaktora (zona stripiranja) i spušta prema regeneratoru. U regeneratoru dolazi do miješanja katalizatora s vrućim zrakom u fluidiziranom sloju, koks se spaljuje, nakon čega dolazi do povrata regeneriranog vrućeg katalizatora u reaktor. Produkti odlaze preko ciklona iz reaktora na odvajanje u frakcionator (gubitak 2-3 % katalizatora). Zbog gubitka mora se dodati ista količina svježeg katalizatora.



SLIKA 3.19. Shema procesa fluidiziranog katalitičkog kreiranja

3.6. Hidrokreiranje

Hidrokreiranje je sve do ranih četrdesetih godina prošlog stoljeća bio ekonomski slabo isplativ proces dobivanja benzina, te je njegova primjena bila ograničena. Zanimanje za procese hidrokreiranja probudilo se pedesetih godina prošlog stoljeća, kada je porasla potražnja za visokim prinosima kvalitetnog benzina.

Također, proces je činila atraktivnim i raspoloživost velikih količina vodika s procesa katalitičkog reformiranja benzina. Prvo moderno postrojenje hidrokreiranja izgradila je 1959. godine tvrtka *Standard Oil Co., SAD*.

Proces hidrokreiranja omogućuje konverzije niza naftnih frakcija, poput benzina, plinskih ulja te ostataka vakumske destilacije i sekundarnih procesa (visbreakinga, kokinga, katalitičkog kreiranja), u lakše proizvode, kao što su ukapljeni naftni plin, benzini, mlazna i dieselska goriva. Hidrokreiranje se može koristiti i za pripremu sirovina za procese kreiranja, kao i za procese dobivanja mazivih ulja.

U rafinerijskoj praksi koriste se procesi blagog hidrokreiranja kojima se postižu relativno male konverzije, pri nižim tlakovima, te konvencionalni procesi hidrokreiranja za veće konverzije težih destilata pri višim tlakovima.

Hidrokreiranje, kao i katalitičko kreiranje, se primjenjuje za konverziju težih frakcija, ali pod drugačijim procesnim uvjetima. Katalitičko kreiranje zahtijeva visoke temperature (preko 500°C), nizak tlak i ne koristi vodik. Ovi uvjeti dovode do brze deaktivacije katalizatora, zbog čega je neophodna njegova kontinuirana regeneracija. Hidrokreiranje se odvija na relativno niskim temperaturama (350 do 430°C) pod visokim parcijalnim tlakom vodika koji ograničava taloženje ugljika na katalizator, te omogućava upotrebu nepokretnog sloja katalizatora s ciklusom i do 3 godine.

3.6.1 Termodinamika

Općenito, udjel normalnih parafina u odnosu na izoparafine u ravnotežnom sastavu je nizak i opada s brojem ugljikovih atoma u molekuli. Tako je udjel n-parafina 57% za C₄, 18% za C₆ i 10% za C₇ frakciju. Odgovarajući proračuni indiciraju da se hidrokreiranje parafina zbiva bez termodinamičkih ograničenja. Pri uvjetima hidrokreiranja; temperaturi od 390-430°C i tlaku od 40-60 bara hidrogenacija naftalena zbiva se s konverzijom od 60-70%, dok u slučaju alkil benzena ravnotežna konverzija doseže 30-60%. Reakcije deciklizacije naftenskih prstenova zbivaju se različitim vjerojatnostima, pa tako za monocikličke naftene konverzije mogu doseći 90-95%, a za primjerice, tetrahidronaftalen 85%. Za pretežito aromatske sirovine može se reći da reakcije deciklizacije naftena, nastalih prethodnom hidrogenacijom aromata, imaju predominantnu ulogu u procesu hidrokreiranja.

3.6.2. Katalizatori

Katalizatori u procesima hidrokreiranja su difunkcionalni, odnosno imaju sposobnost istodobnog kataliziranja reakcija kreiranja i hidrogenacije. Kreiranje je kiselo katalizirana reakcija (zeolitna komponenta), dok se hidrogenacija odvija u prisutnosti metalnih oksida ili sulfida (Co-Mn, Ni-Mo).

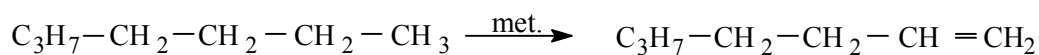
3.6.3. Reakcijski mehanizmi

Reakcijski mehanizam je karbokationski, a u procesu se zbivaju različite konverzije pojedinačnih vrsta ugljikovodika:

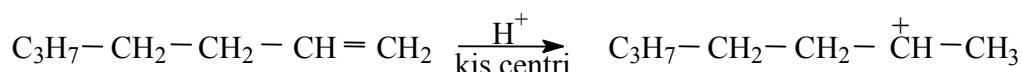
a) Alkani

Primjer: hidrokrekiranje n-heptana

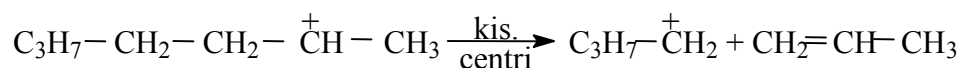
- nastajanje olefina:



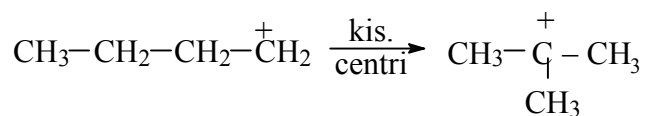
- nastajanje karbokationa:



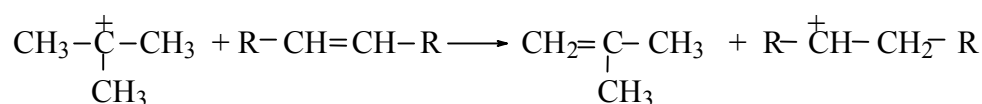
- krekiranje (β -cijepanje) karbokationa:



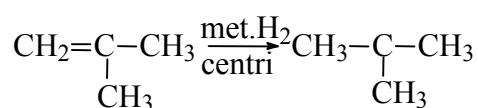
- izomerizacija karbokationa:



- reakcija terc. karbokationa s olefinom:



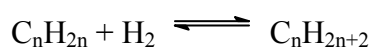
- hidrogenacija izoolefina:



b) Alkeni

Termodinamički su moguće reakcije: hidrogenacije, polimerizacije, ciklizacije.

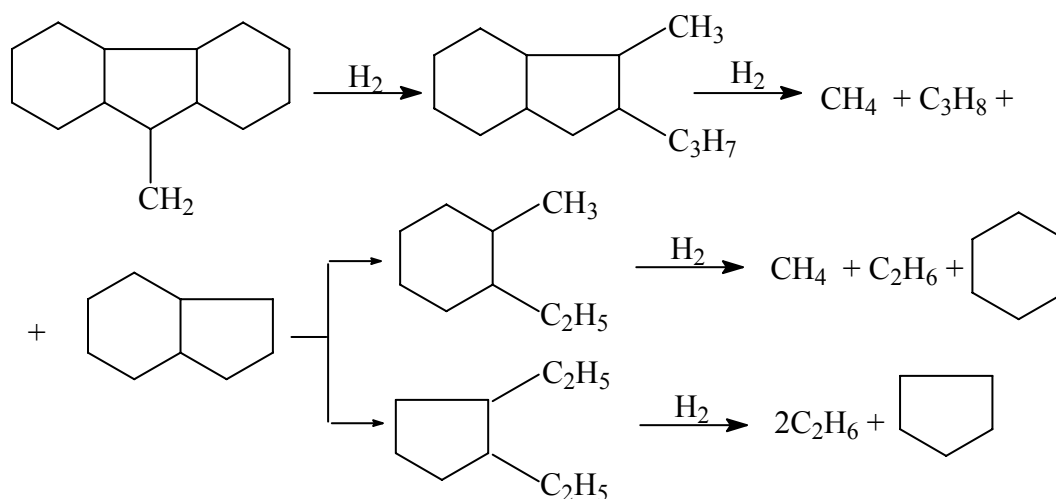
Najzastupljenija (primarna) reakcija alkena je *hidrogenacija olefina*:



Reakcija je vrlo brza, pa spomenute sekundarne reakcije praktički nisu zastupljene, a pri temperaturama iznad 400°C, vrijednost konstante ravnoteže je mala sve dok se brzina reakcija ne poveća povišenjem tlaka vodika. Za visoko molekulske ugljikovodike kod visokih temperatura nakon hidrogenacije dolazi do daljnjeg pucanje C-C veza i ponovne hidrogenacije nezasićenih spojeva, tj. do destruktivne hidrogenacije.

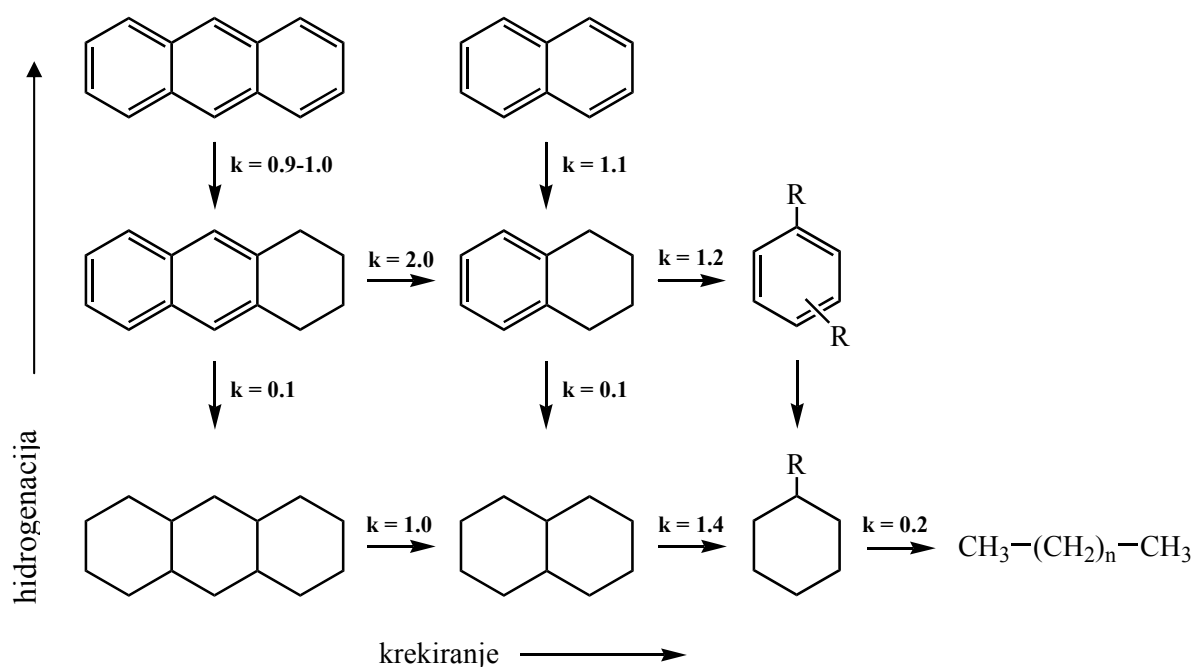
c) Cikloalkani

Hidrokreiranjem policikličkih alkana odvijaju se reakcije deciklizacije i dealkilacije s gotovo istovremenim zasićenjem nezasićenih molekula vodikom. To rezultira značajnim udjelima ciklopentana, cikloheksana i n-alkana u produktima.



d) Aromati

Pretvorba aromata odvija se reakcijama hidrogenacije i kreiranja nizom međuspojeva do nastajanja parafina. Parcijalna hidrogenacija aromata je relativno brza, dok je potpuna hidrogenacija u cikloheksanske strukture spora reakcija.



3.6.2. Proces

Procesi hidrokrekiranja pojavljuju se u dvije osnovne izvedbe; jednostupnjeviti i dvostupnjeviti.

Razlike su u broju reaktora, katalizatoru i procesnim uvjetima, a primjena je definirana sirovinom i željenim produktima.

Procesni uvjeti

S obzirom na različite izvedbe procesa hidrokrekiranja, procesni uvjeti nalaze se u vrlo širokom području:

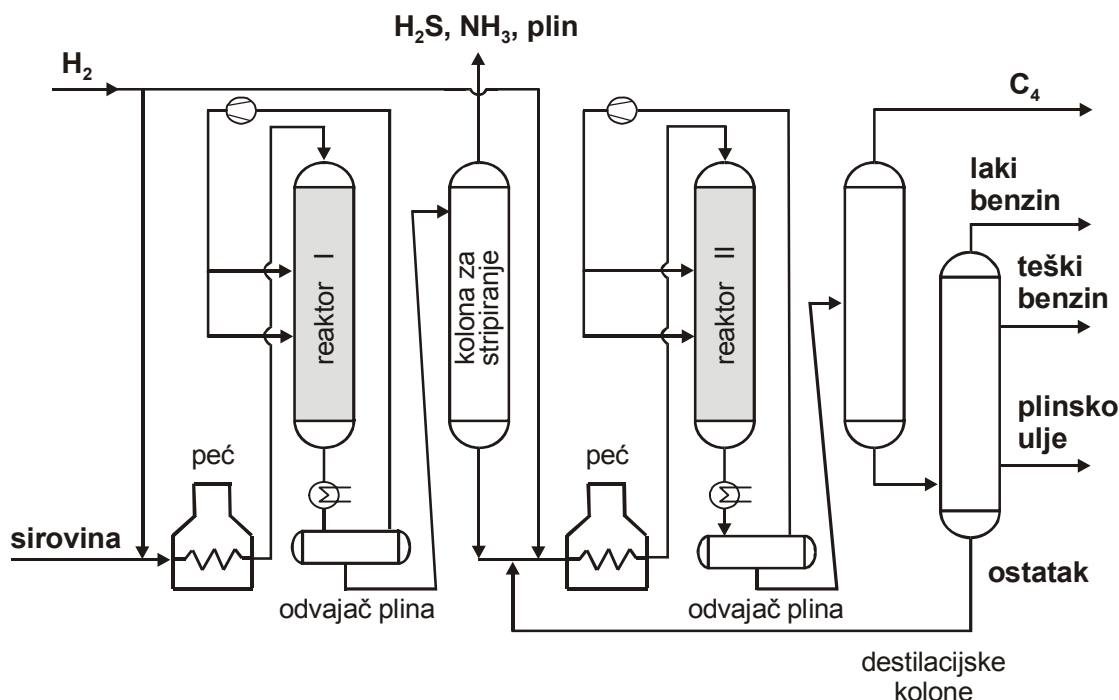
Tlak	70 - 200 bara
Temperatura	300 – 440 °C
LHSV	0.3 - 2.0 h ⁻¹

Jednostupnjeviti proces ima najvažniju primjenu u proizvodnji srednjih destilata (mlaznog i dieselskog goriva, loživih ulja i sl.) iz vakuum plinskog ulja.

Dvostupnjeviti proces primjenjuje se za konverziju plinskih ulja u benzin, a dovija se u stupnjevima:

- u prvom stupnju zbivaju se reakcije desulfurizacije i denitrifikacije uz Co- i Mo-sulfide / Al_2O_3

- b) u drugom stupnju zbivaju se reakcije hidrokrekiranja i hidrogenacije uz difunkcionalni katalizator.



SLIKA 3.20. Shematski prikaz dvostupnjevito procesa hidrokrekiranja

Svaki od stupnjeva može se sastojati od jednoga ili nekoliko, u seriji spojenih reaktora. Tako npr., Izomax proces (tvrtka *Standard Oil Co.*, SAD) upotrebljava dva reaktora u prvom stupnju i šest reaktora u drugom stupnju procesa.

Za održavanje izotermnih uvjeta egzotermne reakcije katalizator je raspoređen u reaktoru po slojevima, a hladni reciklirajući plinovi uvode se između slojeva katalizatora i tako podešavaju temperaturu.

Zagrijanoj sirovini pri temperaturi 350 do 400°C dodaje se vodik pod tlakom oko 150 bara i uvodi u prvi reaktor ispunjen katalizatorom (slika 3.20.). Po izlasku iz reaktora i nakon odvajanja vodika i reakcijskih plinova (H_2S i NH_3) u koloni za stripiranje, smjesa se ponovno zagrijava i uvodi u drugi reaktor, ispunjen aktivnim difunkcionalnim katalizatorom.

Nakon odvajanja vodika i ugljikovodika C_4 (ukapljeni plin), reakcijska smjesa se odvaja u destilacijskim kolonama, a ostatak s dna kolone ponovno se uvodi u drugi reaktor.

Karakteristike proizvoda su: potpuna zasićenost ugljikovodika, niski sadržaj sumpora i dušika, visoki cetanski broj (CB) dieselskih goriva, niski oktanski broj (OB) benzina (sirovine za reforming).

3.7. Katalitičko reformiranje benzina (reforming)

Pojava procesa katalitičkog reformiranja veže se uz 40-te godine prošlog stoljeća, a prvi proces pod nazivom Hydroforming koristio je kao katalizator molibden oksid na Al_2O_3 nosaču. Procesni uvjeti bili su toliko oštri da je najveći problem predstavljalo brzo taloženje koksa na česticama katalizatora, zahtijevajući regeneraciju katalizatora čak svakih 4 do 8 sati. Slijedeći pomak u razvoju procesa katalitičkog reformiranja dogodio se 1949. godine kada je tvrtka UOP (*Universal Oil Products, SAD*) predstavila svoje Platforming postrojenje koje se baziralo na upotrebi $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ katalizatora, koji je omogućavao puno dulje vrijeme aktivnosti katalizatora prije njegove deaktivacije.

U početku se katalizator nije regenerirao *in situ*. Otkriće platinskog katalizatora rezultiralo je upotrebom velikog broja katalizatora tog tipa u procesima reformiranja u svijetu, tokom niza godina. Slijedeći veliki napredak u razvoju procesa dogodio se 1969. godine s otkrićem bimetalnih katalizatora. Ovi katalizatori sadrže i druge metale (primarno renij) uz platinu.

Prisutnost drugog metala katalizatoru daje dodatnu stabilnost, smanjujući brzinu deaktivacije, a time i povećavajući duljinu ciklusa upotrebe katalizatora, mogućnost odvijanja reakcija na nižim tlakovima, s manjim protokom plina, štedeći time utrošenu energiju i povećavajući ekonomičnost procesa. Još jedna prednost bimetalnih katalizatora je njihova niža cijena s obzirom na manji sadržaj platine. Najnovija dostignuća rezultirala su novim konceptom UOP Platforming procesa, odnosno razvojem kontinuiranog procesa regeneracije koji dozvoljava velike brzine reakcija u procesu, pri jako oštrim procesnim uvjetima niskog parcijalnog tlaka vodika, uz visoke oktanske vrijednosti benzina.

Razvoj katalitičkog reforminga uvjetovan je zahtjevima automobilske industrije za visoko-oktanskim gorivom, zakonskim odredbama o zaštiti okoliša te proizvodnjom aromatskih ugljikovodika (benzen, toluen, ksilen) i vodika koji se primjenjuje u procesima hidrodiesulfurizacije i hidrokreiranja.

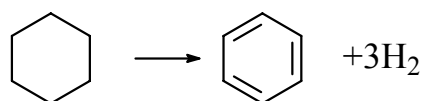
Reformiranje benzina je, uz katalitičko kreiranje, temeljni proces proizvodnje motornih benzina, a reformat-benzin je važna komponenta za namješavanje motornih benzina s udjelom višim od 30%. Visoke vrijednosti oktanskog broja reformat-benzina ($\text{IOB} > 95$) postižu se konverzijama ugljikovodika u sastavu frakcije primarnog benzina ($80\text{--}180^\circ\text{C}$), kao sirovine za proces reformiranja benzina.

3.7.1. Reakcije

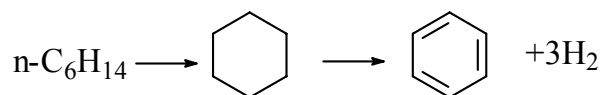
U procesu katalitičkog reformiranja benzina zbiva se veliki broj reakcija, koje se mogu općenito podijeliti u tri skupine:

1. Reakcije kojima nastaje vodik
2. Reakcije kojima se troši vodik
3. Reakcije kojima se mijenja oblik molekule, uz održanje iste molekulske mase.

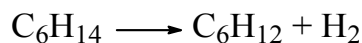
- 1.a. Dehidrogenacija naftenskih u aromatske ugljikovodike:



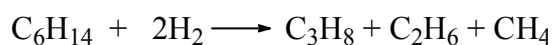
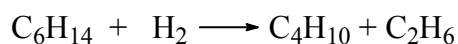
- 1.b. Dehidrociklizacija parafinskih u aromatske ugljikovodike:



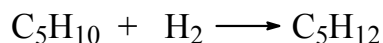
- 1.c. Dehidrogenacija parafinskih u olefinske ugljikovodike:



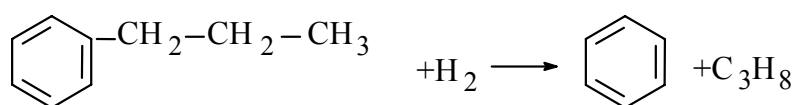
- 2.a. Hidrokreiranje parafinskih ugljikovodika:



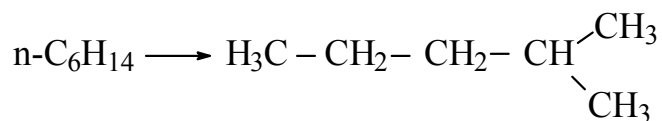
- 2.b. Hidrogenacija olefinskih ugljikovodika:



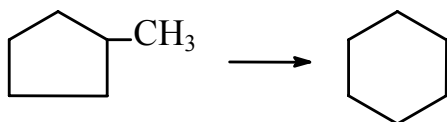
- 2.c. Dealkilacija aromatskih ugljikovodika:



3.a. Izomerizacija parafinskih ugljikovodika:



3.b. Izomerizacija naftenskih ugljikovodika:



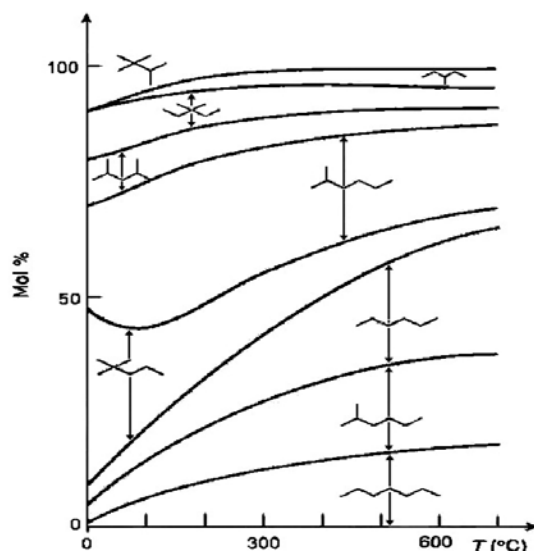
3.7.2. Termodinamika

Vrijednost konstante ravnoteže K povećava se porastom temperature za endotermne reakcije (dehidrogenacija, dehidrociklizacija), a smanjuje se za egzotermne reakcije (izomerizacija, hidrokreiranje). Pri temperaturi od 500°C za reakcije dehidrogenacije i dehidrociklizacije n -heksana konstante ravnoteže K imaju visoke vrijednosti, dok podaci za konstante ravnoteže ostalih reakcija C_6 ugljikovodika upućuju na termodinamička ograničenja pri uvjetima procesa reformiranja (tablica 3.2.).

TABLICA 3.2. Termodinamički podaci za reakcije C_6 ugljikovodika

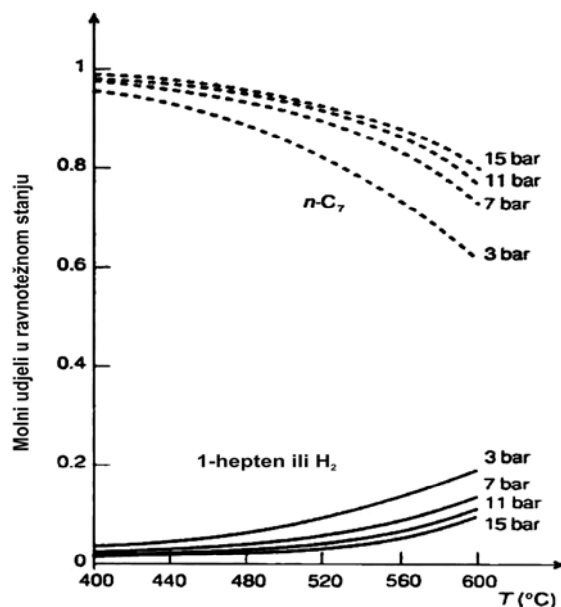
Reakcija	$K (500^\circ\text{C})$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
Cikloheksan \rightarrow Benzen + 3H_2	6×10^5	221
Metilciklopentan \rightarrow Cikloheksan	0.086	-16.0
n -Heksan \rightarrow Benzen + 4H_2	0.78×10^5	226
n -Heksan \rightarrow 2-Metilpentan	1.1	-5.9
n -Heksan \rightarrow 3-Metilpentan	0.76	-4.6
n -Heksan \rightarrow 1-Heksen + H_2	0.037	130

Povećanje temperature nepovoljno utječe na stvaranje najrazgranatijih izomera (najpoželjniji u smislu povećanja vrijednosti oktanskog broja), tako da je optimalna temperatura u području do 100°C (vidljivo na slici 3.21.), a tlak nema utjecaj na termodinamičku ravnotežu reakcija izomerizacija. Za reakcije nastajanja ciklopentanskih naftena optimalne su temperature iznad 500°C .



SLIKA 3.21. Raspodjela parafinskih ugljikovodika sa 7 ugljikovih atoma pri uvjetima termodinamičke ravnoteže

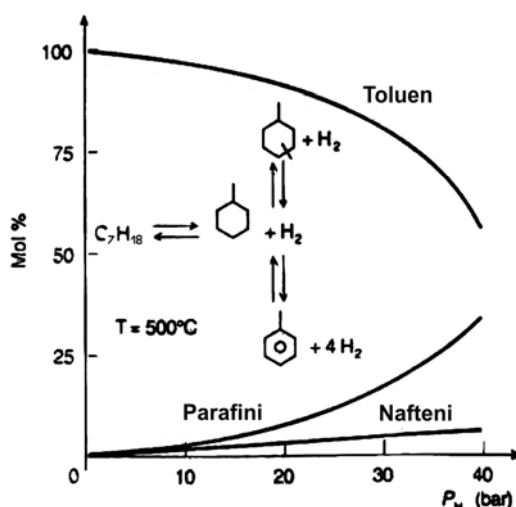
U reakcijama dehidrogenacije parafina, promjene Gibbsove slobodne energije (ΔG) se jako malo razlikuju za parafine C_6 do C_9 . Iz grafa na slici 3.22. vidljivo je da pri temperaturi od 500 °C udjel heptena varira od 0.035 do 0.07 pri promjeni tlaka od 15 do 3 bara.



SLIKA 3.22. Ravnoteža dehidrogenacije n-heptana u n-hepten

Reakcije dehidrogenacije naftena cikloheksanske strukture također jako ovise o parcijalnom tlaku vodika. Tako npr. pri tlaku od 40 bara preko 10% cikloheksana ostaje prisutno u ravnoteži, dok se pri tlaku od 5 bara postiže potpuna konverzija, pri temperaturama od preko 500 °C. Lakše sirovine zahtijevaju oštrije procesne uvjete da bi se postigla jednaka konverzija. U slučaju dehidrociklizacije n-parafina ravnotežno stanje je nešto kompleksnije. Zajedno sa

olefinima, uključeni su izoparafini, cikloheksani i ciklopentani, aromati i vodik. Da bi došlo do konverzije 90% heptana na temperaturi od 500 °C potreban je tlak niži od 10 bara (slika 3.23.).



SLIKA 3.23. Raspodjela ugljikovodika sa 7 ugljikovih atoma u zavisnosti o parcijalnom tlaku vodika u uvjetima katalitičkog reforminga

Reakcije hidrokrekiranja parafina su vrlo egzotermne reakcije i termodinamički su dobro aspektirane, međutim ograničene su kinetičkim parametrima procesa. Najsporije reakcije u procesu su dehidrociklizacija parafina i hidrokrekiranje lakših ugljikovodika.

3.7.3.Katalizatori

Katalizatori koji se upotrebljavaju u procesu katalitičkog reformiranja benzina su difunkcionalni. Metalna komponenta (platina) promovira reakcije dehidrogenacije, koje su važne za proizvodnju aromata. Kisela komponenta potiče reakcije izomerizacije i hidrokrekiranja te sudjeluje u reakcijama dehidrociklizacije parafina.

Specifična površina nosača mora biti velika, na svježem katalizatoru ona mora iznositi 150 do 300 m² g⁻¹, kako bi se aktivne komponente mogle dobro rasporediti i time osigurati maksimalnu aktivnost katalizatora. Platinska komponenta jednometalnog katalizatora je u udjelu 0,25 do 0,80 m/m %. Ako bi njen udio bio veći odvijale bi se reakcije otvaranja naftenskih lanaca i katalizator bi bio puno osjetljiviji na nečistoće.

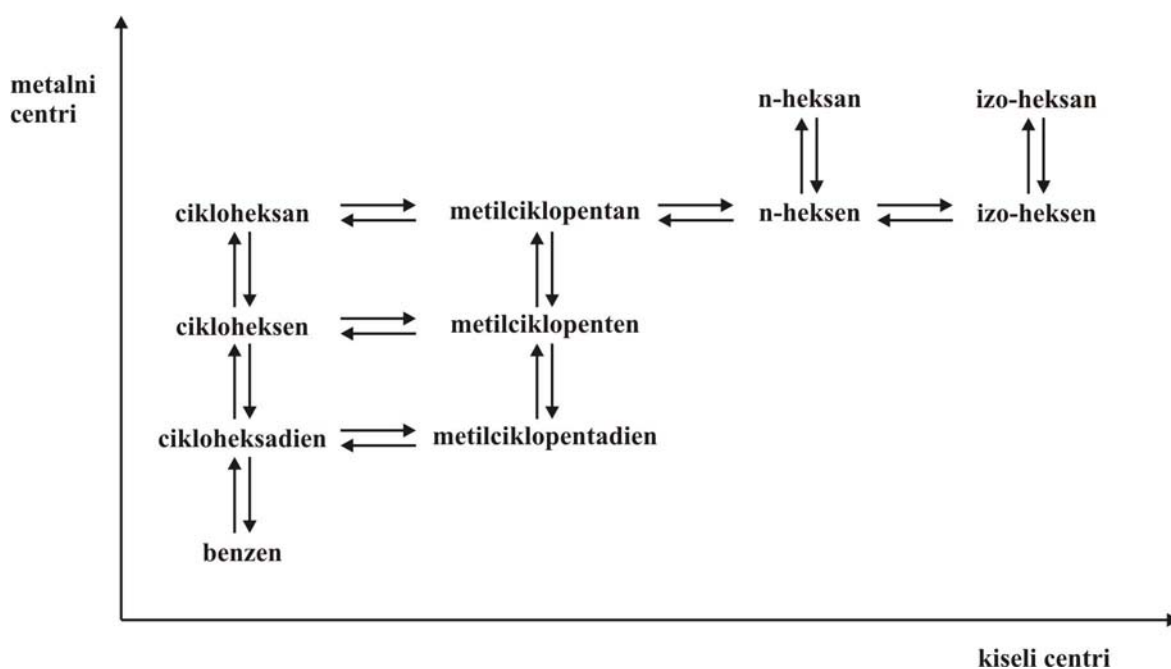
Zbog jako visoke nabavne cijene platine, danas se uglavnom upotrebljavaju bimetalni katalizatori koji se sastoje od platine (0,2-0,4 m/m %) i renija (0,2-0,6 m/m %).

Kao nosači koriste se Al₂O₃ ili zeolit, uz organske kloride (0,8 do 1,2 m/m %) koji služe kao promotori kiselosti. Svi današnji katalizatori koji se koriste u procesu katalitičkog

reformiranja mogu se regenerirati, odnosno koks nataložen na česticama katalizatora može se spaliti u kontroliranim uvjetima, da bi se vratila aktivnost katalizatora. Regeneracija nije moguća jedino u slučaju ako postoji onečišćenje metalnim komponentama.

3.7.4. Reakcijski mehanizmi

U procesu katalitičkog reformiranja zastupljen je veći broj reakcija (poglavlje 3.7.1.) koje se zbivaju na metalnim i kiselim katalitičkim centrima difunkcionalnog katalizatora (slika 3.24.).

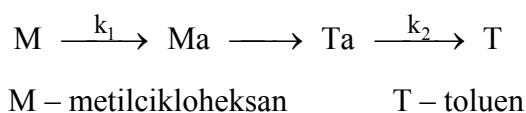


SLIKA 3.24. Mehanizam difunkcionalno kataliziranih reakcija

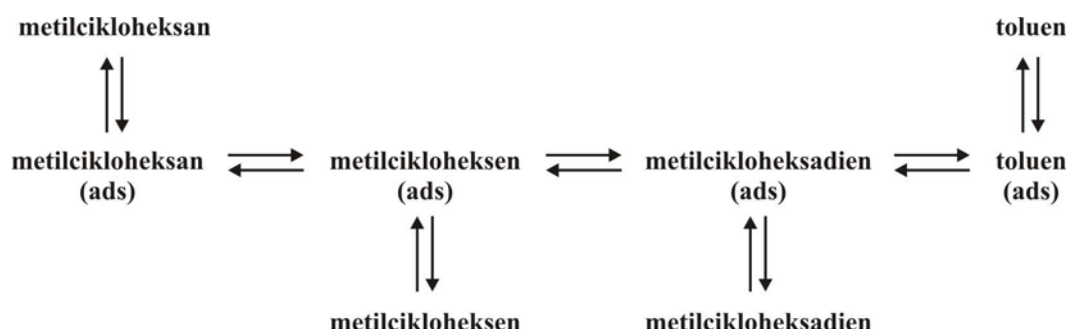
Dehidrogenacija naftena

Dehidrogenacija naftena je reakcija kojom nastaju aromati, kao temeljni ugljikovodici koji utječu na povećanje vrijednosti oktanskog broja reformat-benzina. To je jedina reakcija u procesu koja se odvija isključivo na metalnim katalitički aktivnim centrima, pri čemu se smatra strukturno neosjetljivom reakcijom. Istraživanja mehanizma i kinetike reakcija dehidrogenacije naftena vođena su najčešće na modelnoj reakciji dehidrogenacije cikloheksana u benzen.

Za reakciju dehidrogenacije metilcikloheksana u toluen u prisutnosti Pt-Re/Al₂O₃ katalizatora, utvrđen je slijedeći mehanizam:



Nakon adsorpcije reaktanata, reakcija na površini katalizatora odvija se postupnom dehidrogenacijom, u skladu s mehanizmom prikazanim na slici 3.25.



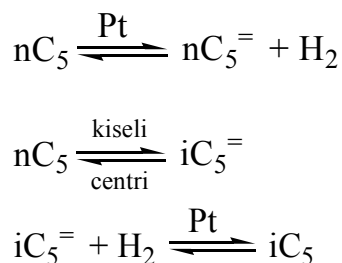
SLIKA 3.25. Reakcije koje se odvijaju na površini katalizatora

U uvjetima katalitičkog reforminga, reakcije dehidrogenacije naftena u aromate su vrlo brze, bez termodinamičkih ograničenja, te su izrazito endotermne. Konverzija se povećava smanjenjem parcijalnog tlaka vodika i povećanjem temperature.

Izomerizacija parafina

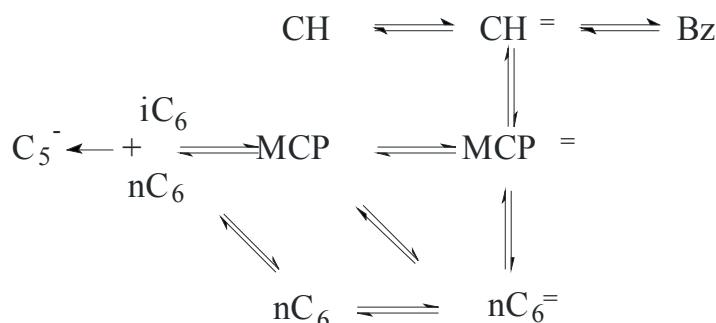
Reakcijama izomerizacije u procesu katalitičkog reformiranja benzina nastaju razgranati ugljikovodici, koje karakteriziraju visoke vrijednosti oktanskog broja. U literaturi se može naći veći broj primjera istraživanja reakcijskog mehanizma i kinetike izomerizacije n-parafina na različitim modelnim ugljikovodicima, najčešće na n-heksanu, n-heptanu, i metilciklopentanu.

Na primjeru konverzije n-pentana utvrđen je reakcijski mehanizam, koji uključuje tri osnovna stupnja:



U skladu s ovim mehanizmom, n-penten, nastao dehidrogenacijom n-pentana na Pt-centrima, izomerizira se karbokationskim mehanizmom na kiselim centrima katalizatora. Hidrogenacijom izopentena na metalnim katalitičkim centrima završava se reakcija. Smatra se

da je u uvjetima katalitičkog reformiranja ograničavajući stupanj u reakciji izomerizacija na kiselim katalitički aktivnim centrima, te je ukupna brzina reakcije određena ravnotežnim parcijalnim tlakom n-pentena u plinovitoj fazi. Ovo potvrđuje činjenica da povećanje sadržaja Pt (0.1-0.6 m/m %) nije pokazalo značajan utjecaj na ukupnu brzinu reakcije. S druge strane, dodavanje halogenida katalizatoru rezultiralo je proporcionalnim povećanjem izomerizacijske aktivnosti, što ukazuje na značenje kiselih katalitičkih centara u odvijanju ovih reakcija. Slično, kao u slučaju izomerizacije n-parafina, istraživanja konverzije metilciklopentana u benzen, pokazala su da povećanje sadržaja Pt nema značajan utjecaj na brzinu reakcije dehidroizomerizacije. Iako je ravnoteža pod uvjetima katalitičkog reforminga pomaknuta prema stvaranju benzena, moguće su i druge reakcije metilciklopentana (slika 3.26.).



SLIKA 3.26. Reakcije metilciklopentana

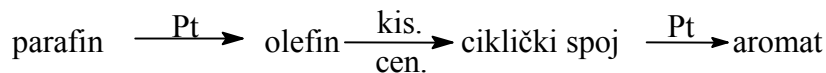
U području parcijalnih tlakova vodika primjenjenih u katalitičkom reformingu, može se reći da brzina reakcija izomerizacije alkana, te izomerizacije-dehidroizomerizacije cikloalkana opada s porastom parcijalnog tlaka vodika.

Međutim, u širem području parcijalnih tlakova vodika, moguće je bolje ocijeniti utjecaj ovog važnog parametra, koji je ključni u procesu deaktivacije katalizatora. Tako će, u uvjetima niskih parcijalnih tlakova i znatne pokrivenosti Pt centara katalizatora koksom, brzina reakcije izomerizacije prvo rasti porastom parcijalnog tlaka vodika, te će nakon postignutog maksimuma početi opadati. Tada ograničavajući stupanj u reakciji prestaje biti stvaranje olefinskih intermedijera dehidrogenacijom, a to postaje izomerizacija olefina na kiselim centrima katalizatora.

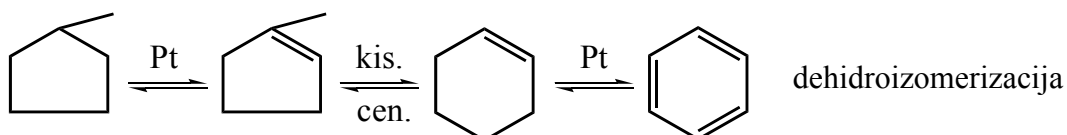
Dehidrociklizacija parafina

S obzirom da je ovo reakcija pretvorbe ugljikovodika najnižeg oktanskog broja (parafini) u ugljikovodike s najvišim vrijednostima oktanskog broja (aromati), ona je u kvalitativnom smislu najvažnija reakcija u procesu. S obzirom na složenost ove reakcije, tumačenje mogućih

reakcijskih mehanizama i kinetike, otežano je u odnosu na ostale reakcije u procesu. Za tu svrhu najčešće su kao modelne reakcije korištene konverzije n-heksana, te n-heptana na Pt/Al₂O₃ katalizatoru. Predložen je osnovni mehanizam reakcije dehidrociklizacije parafina:



te dehidroizomerizacije nastalog cikličkog spoja pentanske strukture:



Utvrđeno je da brzina reakcije u početku raste s porastom parcijalnog tlaka vodika, a zatim nakon postignutog maksimuma opada. Suprotno utjecaju na reakcije izomerizacije, povećanje sadržaja Pt (0.1-0.6 m/m %) u sastavu katalizatora, značajno povećava brzinu reakcije dehidrociklizacije, što ukazuje na metalnu komponentu kao “kritični parametar” katalizatora u ovoj reakciji. Monofunkcionalni metalni katalizator može pospješiti konverziju n-heksana i viših n-parafina direktnom 1-6 ciklizacijom, dok se parafini sa 5 ugljikovih atoma u lancu podvrgavaju ciklizaciji u pentanske strukture, te daljnjoj izomerizaciji na metalnim centrima katalizatora.

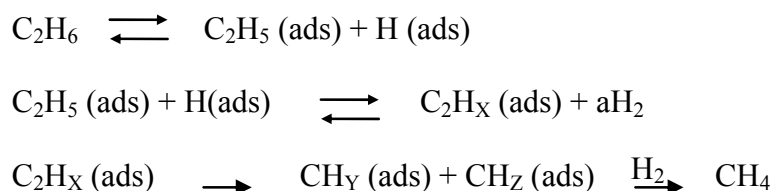
U uvjetima katalitičkog reforminga dehidrociklizacija parafina je difunkcionalno katalizirana reakcija, koja je vrlo spora, ograničena teško provedivim stupnjem ciklizacije ($E_a = 454.1$ kJ/mol za n-heptan), posebno u slučaju ugljikovodika manje molekulske mase. S povećanjem broja ugljikovih atoma u molekuli ugljikovodika ta se vjerojatnost povećava, ali uz istodobno povećanje vjerojatnosti odvijanja reakcija hidrokreiranja. Reakcije dehidrociklizacije parafina su endotermne, te im pogoduju uvjeti povišenih temperatura, kao i nižih tlakova.

Hidrogenoliza i hidrokreiranje

Hidrogenoliza je reakcija cijepanja C-C veza ugljikovodične molekule na metalnim, a hidrokreiranje na kiselim katalitički aktivnim centrima, praćeno hidrogenacijom.

Reakcijski mehanizam i kinetika hidrogenolize istraživani su na velikom broju modelnih reakcija čistih ugljikovodika, kao što su etan, propan i butan, te pentan, heksan i heptan.

Utvrđen je slijedeći mehanizam reakcije hidrogenolize etana:

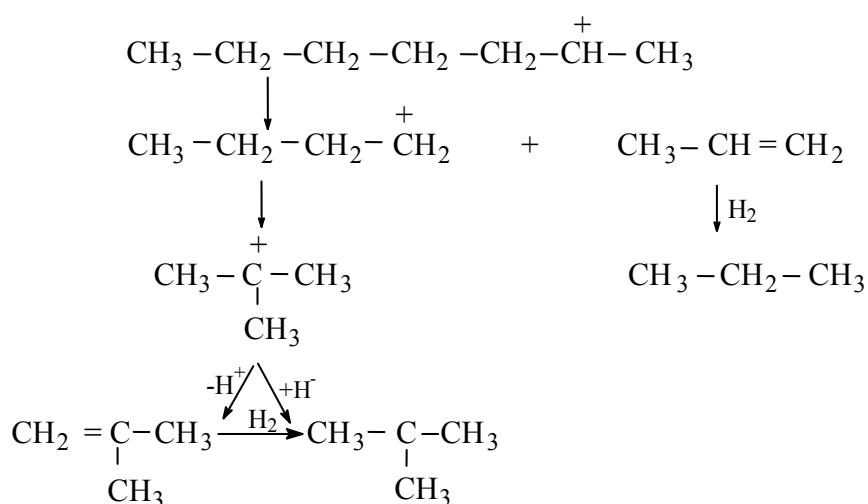


Katalitička aktivnost plemenitih metala za reakcije hidrogenolize opada u nizu: $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Pd} = \text{Pt}$, a među neplemenitim metalima grupe VIII, Ni posjeduje najveću aktivnost. Sa stajališta procesa katalitičkog reformiranja upravo je važna ova niska hidrogenolitička aktivnost Pt, kao i njezina visoka aktivnost za reakcije aromatizacije, što ju čini nezamjenjivom metalnom komponentom katalizatora u procesu katalitičkog reformiranja. Problem prekomjerne hidrogenolitičke aktivnosti u procesu, rješava se dodavanjem sumpora, koji ireverzibilno vezan u maloj koncentraciji inhibira ove strukturno osjetljive reakcije.

Za odvijanje reakcija hidrokrekiranja odgovorni su kiseli katalitički aktivni centri, koji uz sudjelovanje metalnih centara daju visoko zasićene produkte manje molekulske mase.

Utvrđen je mehanizam β -cijepanja karbokationa (slika 3.27.).

Reakcije hidrogenolize i hidrokrekiranja su vrlo egzotermne reakcije, a u procesu katalitičkog reforminga ograničene su isključivo kinetičkim parametrima. Uz reakcije dehidrociklizacije, to su najsporije reakcije u procesu, koje značajno doprinose oktanskoj vrijednosti benzina, ali na štetu iskorištenja tekućeg produkta.



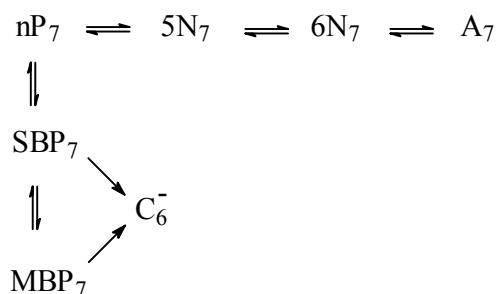
SLIKA 3.27. Mehanizam β -cijepanja karbokationa

3.7.5. Kinetika

S obzirom da su sirovine za proces katalitičkog reformiranja benzina vrlo složenog sastava, veliki broj prisutnih ugljikovodika stupa u reakcije prema manje ili više složenim reakcijskim shemama.

Prvi globalni pristup jednoj tako složenoj smjesi ugljikovodika, u kojoj svaka pojedinačna komponenta može reagirati u više različitih smjerova, načinio je Smith 1959. godine. On je spomenutu smjesu idealizirao tako da je svaku od tri prisutne ugljikovodične vrste; parafine, naftene i arome predstavio s pojedinačnim spojem, koji posjeduje prosječna svojstva odgovarajuće vrste. Ramage je načinio složeniju reakcijsku shemu, te je veliki broj ugljikovodika (285) parafinskog, naftenskog i aromatskog tipa, svrstao prema broju ugljikovih atoma ($C_8^+ - C_5^-$) u molekuli. Slična je reakcijska shema Kmak-a, s tim da je istaknuta razlika između normalnih i razgranatih parafina.

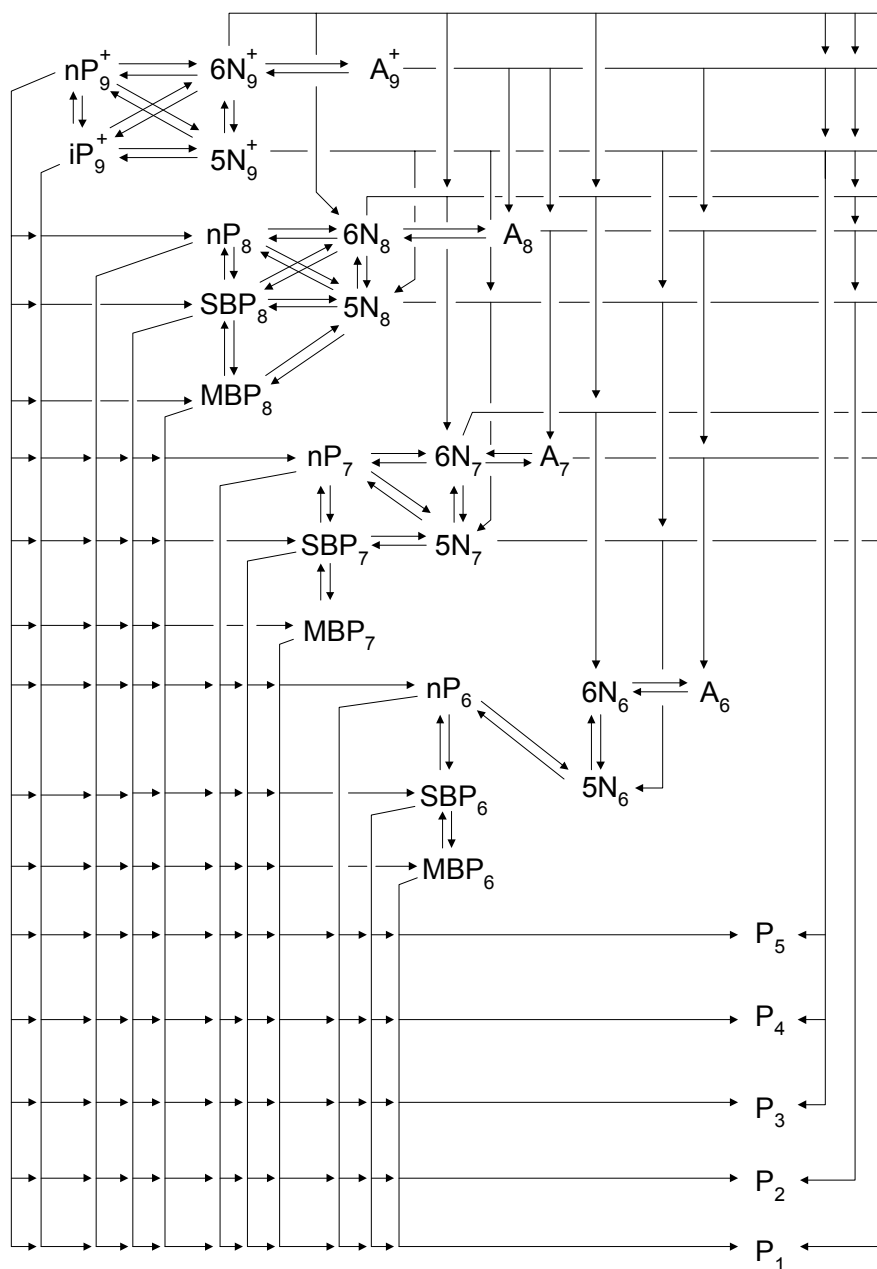
Kinetički model Marin-a i Froment-a temelji se na istraživanjima modelnih reakcija izomerizacije, dehidrociklizacije i hidrokrekiranja heksana i heptana u prisutnosti komercijalnih reforming katalizatora. Reakcijska shema reforminga n-heptana prikazana je na slici 3.28., a kinetički parametri za svaki reakcijski stupanj, dani su u tablici 3.3.



SLIKA 3.28. Reakcijska shema katalitičkog reformiranja n-heptana

TABLICA 3.3. Brzine reakcija uključenih u reformiranje n-heptana uz Pt-Re/Al₂O₃ katalizator

Reakcija	r , kmol/h kg _{kat.}	E , kJ/mol
Izomerizacija : nP ₇ ↔ SBP ₇ SBP ₇ ↔ MBP ₇	$r = A_0 e^{-E/RT} (P_A - P_B/K_{A \rightarrow B})(P_H \Gamma)$	201.1 201.1
Hidrokreiranje : iP ₇ + H ₂ → 2C ₆ ⁻	$r = A_0 e^{-E/RT} P_A/(P_H \Gamma)$	241.0
Ciklizacija : nC ₇ ↔ 5N ₇ + H ₂	$r = A_0 e^{-E/RT} (P_A - P_B P_H/K_{A \rightarrow B})/(P_H \Gamma)$	454.1
Izomerizacija : 5N ₇ ↔ MCH	$r = A_0 e^{-E/RT} (P_A - P_B/K_{A \rightarrow B})(P_H \Gamma)$	332.6
Dehidrogenacija : MCH ↔ Tol + 3H ₂	$r = A_0 e^{-E/RT} (P_{MCH} - P_{Tol} P_H^3/K_{MCH \rightarrow Tol})\Theta$	154.6
Adsorpcijski izraz za kiselu funkciju : $\Gamma = (P_H + K_{C_6-} P_{C_6-} + K_{P_7} P_{P_7} + K_{Tol} P_{Tol} P_H)/P_H$		
Adsorpcijski izraz za metalnu funkciju : $\Theta = 1 + K_{nP_7} P_{nP_7} + K_{MCH} P_{MCH} + K_{Tol} P_{Tol}$		



SLIKA 3.29. Shema procesa katalitičkog reformiranja benzina

Složena reakcijska shema za frakciju benzina obuhvaća 24 pseudokomponente; parafinskih, naftenskih i aromatskih struktura, od jednog do devet i više, ugljikovih atoma u molekuli. Također je istaknuta razlika između n, izo i razgranatih parafina, kao i naftena sa 5 i 6 ugljikovih atoma u prstenu (slika 3.29.).

3.7.6. Proces

Sirovina

Sirovina za proces reformiranja je frakcija benzina s atmosferske destilacije u području vrelišta 80 do 180 °C.

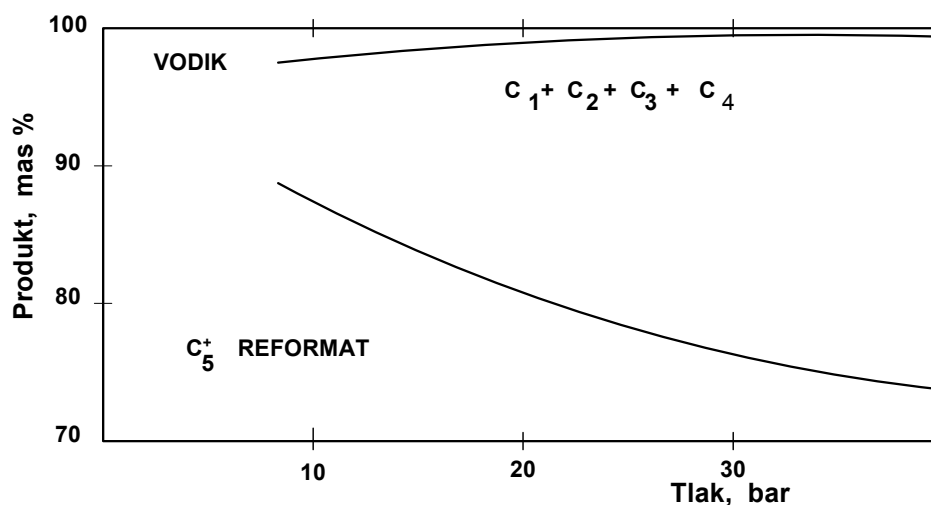
Previsoka gornja točka destilacije uzrokuje stvaranje koksa na katalizatoru. Također je potrebna obrada sirovine vodikom radi uklanjanja katalitičkih otrova: sumpora koji blokira metalne katalitički aktivne centre i na taj način smanjuje aktivnost katalizatora za reakcije dehidrogenacije, dušika koji uzrokuje pad aktivnosti za kiselo katalizirane reakcije izomerizacije i hidrokrekiranja, te metala (posebno As, Pb, Cu), na koje je katalizator osobito osjetljiv.

Procesne varijable

Tlak

Procesi starije izvedbe su visokotlačni (27-40 bara), za razliku od novijih procesa, u kojima bimetalni katalizatori omogućuju rad u uvjetima nižih tlakova (8-20 bara). Povoljni utjecaj povećanog parcijalnog tlaka vodika (u visokotlačnim procesima) na brzinu reakcija hidrokrekiranja, ima za posljedicu smanjenje stupnja konverzije u aromatske ugljikovodike, uz pozitivan učinak smanjenja brzine deaktivacije katalizatora.

Suprotno, u niskotlačnim procesima reformiranja, povoljan utjecaj tlaka na reakcije aromatizacije (dehidrogenacija i dehidrociklizacija), uz smanjenu zastupljenost reakcija hidrokrekiranja, utječe na povećanje prinosa tekućeg produkta (slika 3.30.).



SLIKA 3.30. Utjecaj tlaka na prinose produkata katalitičkog reforminga

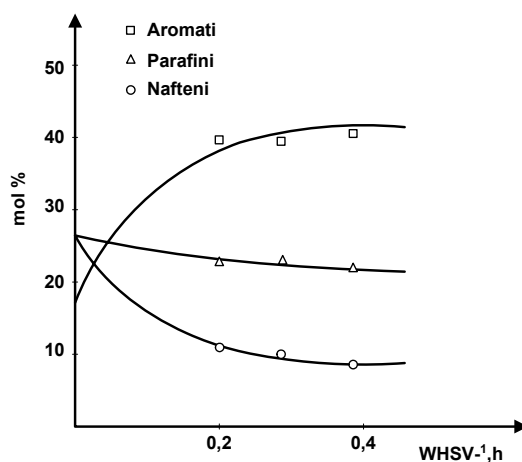
Temperatura

Uobičajeno područje temperature smjese na ulazu u reator je 470-540 °C. Dok su na nižim temperaturama reakcije prespore, na temperaturama iznad spomenutog područja, mogućnost prenatrženog hidrokrekiranja rezultira smanjenjem prinosa tekućeg produkta. U procesu se odvija veliki broj reakcija, sa različitom termodinamičkom i kinetičkom vjerojatnošću. Općenito, s povećanjem temperature, konstanta ravnoteže raste za endotermne reakcije (dehidrogenacija, dehidrociklizacija), a smanjuje se za egzotermne reakcije (izomerizacija, hidrokrekiranje). U procesu katalitičkog reforminga važan je pozitivan učinak temperature na povećanje vrijednosti oktanskog broja, što je uvjetovano njezinim utjecajem na brzine svih reakcija u procesu. S obzirom da porast temperature povoljno utječe na ravnotežu nastajanja aromata, gornja temperaturna granica optimirana je, u odnosu na prostornu brzinu, imajući u vidu deaktivaciju katalizatora i ekonomičnost procesa, kao temeljne kriterije.

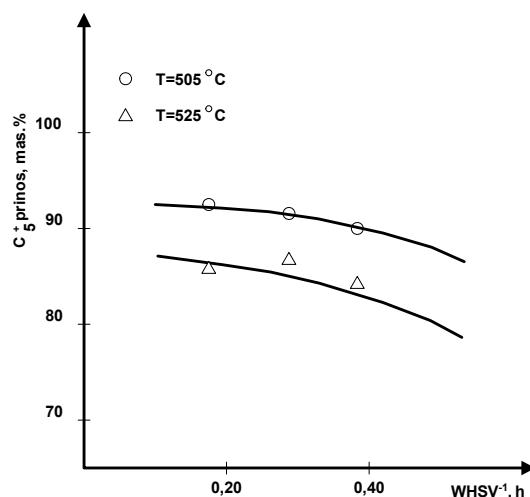
Prostorna brzina

Definira se kao maseni protok sirovine po masi katalizatora (WHSV) ili volumni protok sirovine po volumenu katalizatora (LHSV).

Prostorna brzina ima značajan utjecaj na raspodjelu produkata, a odabire se u zavisnosti o prevladavajućoj vrsti ugljikovodika u sirovini, kao i željenom oktanskom broju benzina. S obzirom da su reakcije dehidrogenacije naftena vrlo brze, sirovine naftenskog tipa omogućuju primjenu velike prostorne brzine (malo vrijeme zadržavanja). Međutim, ako je sirovina izrazito parafinskog tipa, za postizanje željenog oktanskog broja važne su vrlo spore reakcije dehidrociklizacije i hidrokrekiranja, koje zahtijevaju puno manje prostorne brzine. Oštrina procesa, pogodna za odvijanje svih reakcija koje rezultiraju povećanjem oktanskog broja benzina, uz zadovoljavajuće prinose, podešava se izborom temperature i prostorne brzine. Pri tom, kako je već rečeno, treba voditi računa o gornjim temperaturnim granicama, posebno sa stajališta problema deaktivacije katalizatora, kao i gubitka prinosa tekućeg produkta. Utjecaj prostorne brzine (vremena) na sastav i prinos tekućeg produkta prikazan je slikama 3.31. i 3.32.



SLIKA 3.31. Utjecaj prostornog vremena na sastav tekućeg produkta



SLIKA 3.32. Utjecaj temperature i prostornog vremena na prinos tekućeg produkta

Omjer vodik/ugljikovodici

Noviji procesi koji koriste bimetalne katalizatore, omogućuju primjenu nižih molnih omjera vodik/ugljikovodici, a općenito područje primjene je od 3-10. Povećanje spomenutog omjera u procesu nepovoljno utječe na reakcije aromatizacije, uz istodobno pozitivno djelovanje na reakcije hidrokrekiranja, kao i na proces usporavanja deaktivacije katalizatora. Općenito, granice omjera vodik/ugljikovodici postavljaju se u skladu sa željenim stupnjem hidrokrekiranja i maksimalno prihvatljivom deaktivacijom katalizatora imajući u vidu procesne troškove.

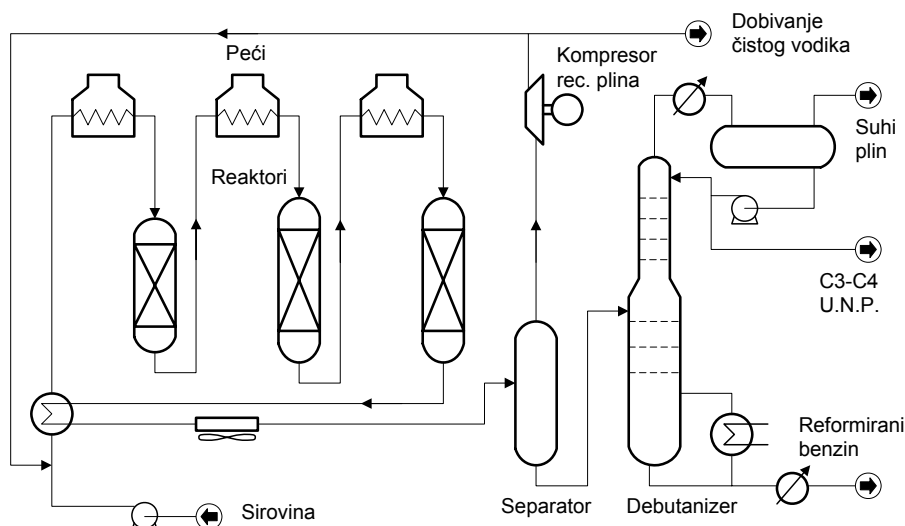
TABLICA 3.4. Radni uvjeti za različite izvedbe procesa

	Katalizator	Tlak, bar	H ₂ /HC, mol/mol	Prostorna brzina, h ⁻¹	IOB
Nepokretni katalitički sloj	monometalni	>25	>7	1-2	90-92
Nepokretni katalitički sloj	bimetalni	12-20	4-6	2-2.5	91-98
Pokretni katalitički sloj – kontinuirana regeneracija katalizatora	bimetalni	3-10	2	2-3	100-102

Procesne sheme

1. Proces s nepokretnim slojem katalizatora

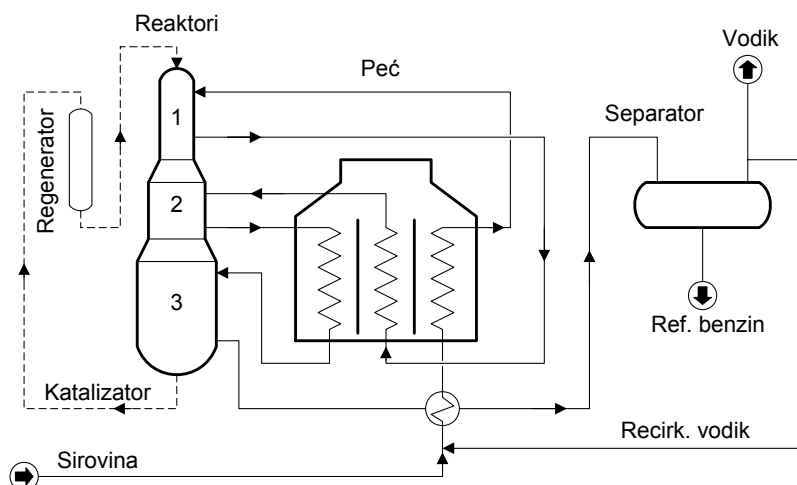
Većinu procesnih jedinica čine tri adijabatska reaktora, kolone za odjeljivanje te peći za zagrijavanje reakcijske smjese (slika 3.33.). Količina katalizatora u prvom reaktoru je obično 15-20 % od ukupne količine. Blaži procesni uvjeti u prvom i drugom reaktoru (niže temperature i veće prostorne brzine) smanjuju selektivnost reakcija hidrokreiranja parafina i naftena, što se očituje povećanjem prinosa tekućeg produkta. Također, ovi procesni uvjeti usporavaju deaktivaciju katalizatora, pa mogu biti primjenjeni niži omjeri vodik/ugljikovodici. U trećem reaktoru zbivaju se uglavnom najsporije reakcije dehidrociklizacije i hidrokreiranja, pa se u uvjetima viših temperatura i dužeg vremena zadržavanja (veći katalitički sloj) ubrzava proces deaktivacije katalizatora. Stoga su zahtjevi za stabilnošću katalizatora u ovom reaktoru najveći. Niskotlačni procesi često koriste tzv. ciklički regenerativni sustav, u kojem jedan dodatni reaktor s regeneriranim katalizatorom zamjenjuje neki od reaktora u radu, obično treći, jer je u njemu katalizator najpodložniji deaktivaciji. Na taj način izbjegnuto je obustavljanje čitavog postrojenja da bi se obavio postupak regeneracije. Regeneracija se provodi kontroliranim spaljivanjem koksa na katalizatoru u struji recirkulirajućeg plina, koji sadrži 0.5 do 1 % kisika, pri temperaturi od oko 400 °C i tlaku od 7 bara. Strogo kontrolirani postupak potreban je radi sprječavanja sinteriranja i gubitka metalne površine katalizatora.



SLIKA 3.33. Shema procesa katalitičkog reformiranja s nepokretnim slojem katalizatora

2. Proces s kontinuiranom regeneracijom katalizatora

U ovoj izvedbi procesa reaktori su uobičajeno smješteni jedan iznad drugoga, a katalizator nakon prolaska kroz reaktore, ulazi u regenerator te se nakon regeneracije ponovno vraća u prvi reaktor (slika 3.34.). Sirovina prolazi kroz reaktore u istom smjeru, a prije ulaska u svaki sljedeći reaktor zagrijava se u pećima (endotermne reakcije).



SLIKA 3.34. Shema procesa katalitičkog reformiranja s kontinuiranom regeneracijom katalizatora

Kontinuirana regeneracija katalizatora omogućuje rad u uvjetima:

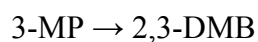
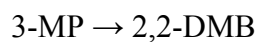
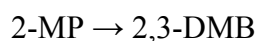
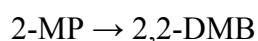
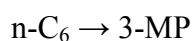
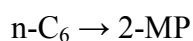
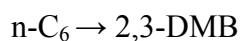
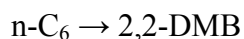
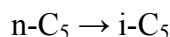
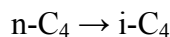
- nižeg tlaka (postizanje viših prinosa tekućeg produkta)
- nižeg omjera H_2 /ugljikovodici (smanjenje troškova energenata)
- viših temperatura (mogućnost postavljanja nižih zahtjeva vezanih uz katalizator)

3.8. Izomerizacija C₅-C₆ parafina

Reakcije izomerizacije zbivaju se u većini procesa prerade nafte, pri čemu utječu manje ili više na kvalitetu i prinose produkata. Izomerizacija, kao proces blagog reformiranja koristi se za dobivanje izomerizat-benzina, koji je vrijedna komponenta motornih benzina. Oktanski broj benzina povećava se konverzijom n-parafina u izoparafine u frakciji lakog benzina, vrelišta do 80°C, pri čemu se ne postižu tako visoke vrijednosti kao u procesima alkilacije ili katalitičkog reformiranja benzina. Vrijednost IOB izomerizat-benzina je oko 85. Proces se provodi pri uvjetima blagog reformiranja (temperatura 100-200°C, tlak 30 bara) u prisustvu difunkcionalnog katalizatora, koji je uobičajeno Pt/Al₂O₃ ili u novije vrijeme Pt/zeolit.

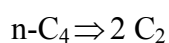
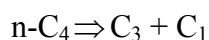
3.8.1. Reakcije

Reakcije izomerizacije:

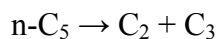
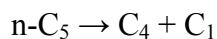


Reakcije cijepanja (kreiranja):

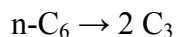
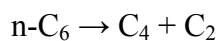
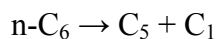
- C₄ frakcija:



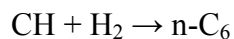
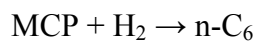
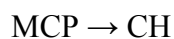
- C₅ frakcija:



- C₆ frakcija:



- Reakcije pregradnje i hidrodeciklizacije cikličkih spojeva:



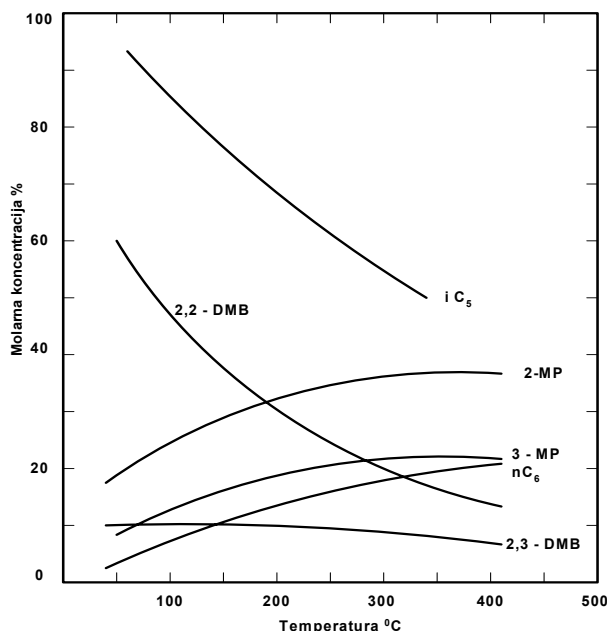
TABLICA 3.5. Vrijednosti IOB za C₅-C₆ ugljikovodike

Parafin	IOB
i-butan	94.0
n-pentan	61.7
i-pentan	92.3
n-heksan	24.8
2-metilpentan	73.4
3-metilpentan	74.5
2,3-dimetilbutan	103.5
2,2-dimetilbutan	91.8

3.8.2. Termodinamika

Temperatura je jedina veličina koja bitno utječe na proces izomerizacije. Na slici 3.35. je prikazana ravnoteža za pentan i heksan do 500 °C. Vidljivo je da porastom temperature opada razgranatost navedenih ugljikovodika, pa je lako zaključiti da je za proces izomerizacije, s gledišta kemijske ravnoteže, povoljnija niža temperatura. S druge strane, brzina kemijske

reakcije raste povišenjem temperature, pa je izbor optimalne temperature zavisn prvenstveno o svojstvima katalizatora.



SLIKA 3.35. Raspodjela produkata izomerizacije u ovisnosti o temperaturi

3.8.3. Katalizatori

Nekad su se upotrebljavali katalizatori na bazi aluminij klorida, koji su bili vrlo aktivni pri temperaturama 80 do 100°C, osiguravajući velik broj konverzija u granate izomere. Zbog velike korozivnosti i potrošnje takvog katalizatora, oni su zamijenjeni difunkcionalnim katalizatorima Pt/Al₂O₃ koji su bili puno manje aktivni, zahtijevajući visoke temperature (320 do 450°C), koje su nepovoljno utjecale na stvaranje razgranatih izomera. Rješenje je u novoj generaciji katalizatora Pt/Al₂O₃ s dodavanjem organskih klorida (CCl₄) za postizanje željene kiselosti, što omogućava temperature procesa od oko 150°C. Ovi katalizatori su vrlo osjetljivi na prisutnost sumpora, dušika i vode u sirovini, koji djeluju kao katalitički otrovi. Uklanjaju se postupkom hidrodesulfurizacije koja se nalazi u sklopu postrojenja za izomerizaciju. Potrebno je također sušenje sirovine (molekularna sita) zbog prisutne vode koja djeluje na smanjenje kiselosti katalizatora, te izaziva koroziju.

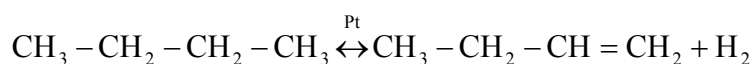
Najnovija nastojanja usmjerena su uvođenju novih katalizatora Pt/zeolit koji ne zahtijevaju kontinuirano kloriranje, ne iziskuju korozijske probleme i manje su osjetljivi na katalitičke

otrove. Međutim, glavni nedostatak ovih katalizatora su visoke radne temperature (250 do 270°) što ima za posljedicu nižu ravnotežnu koncentraciju razgranatih izomera.

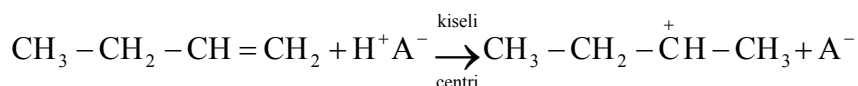
3.8.4. Reakcijski mehanizmi

1. Mehanizam difunkcionalne katalize

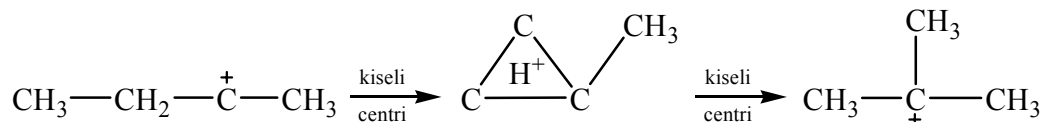
a) Dehidrogenacija parafina i stvaranje olefina na metalnom dijelu katalizatora (Pt).



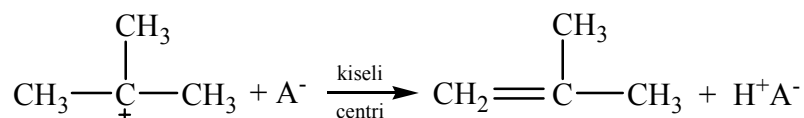
b) Stvaranje karbokationa uz djelovanje kiselinskog dijela katalizatora:



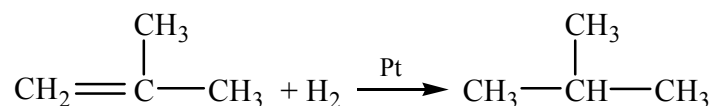
c) pretvaranje karbokationa u tercijarni izomer preko cikloalkil intermedijera:



d) Konverzija u olefin uz gubitak protona:

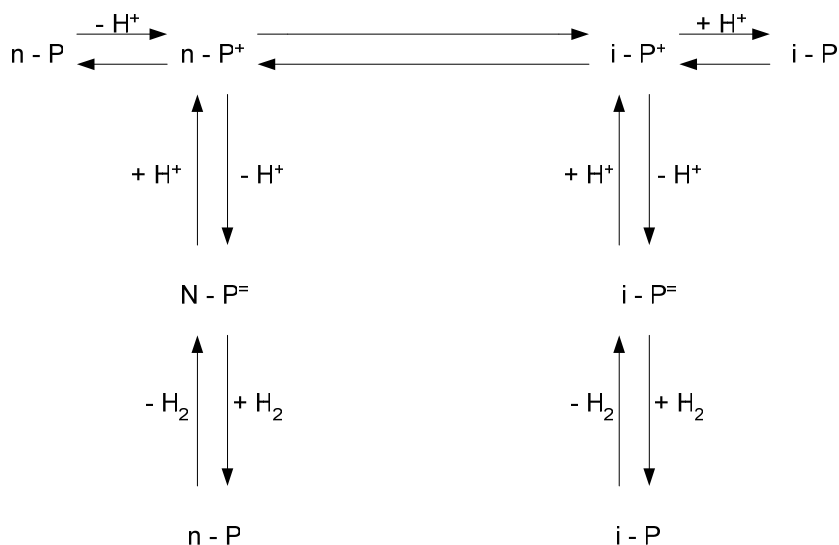


e) Zasićenje izoolefina vodikom do izoparafina



Primjeri: UOP Penex i BP proces izomerizacije

2. Mehanizam sa zeolitnim katalizatorom



SLIKA 3.36. Reakcijski mehanizam sa zeolitnim katalizatorom

Primjeri: Shell Hysomer, Total Isomerization Process (TIP)

3.8.5. Proces

Sirovina

Proces izomerizacije relativno je fleksibilan s obzirom na primjenjenu sirovinu, pa C_5 - C_6 frakcija benzina, u području vrelišta 70 - 80°C , dolazi s atmosferske destilacije ili s procesa katalitičkog reformiranja benzina. U sirovini su ograničeni udjeli benzena, cikloheksana i viših ugljikovodika, koji mogu uzrokovati smanjenje prinosa ili oktanskog broja izomerizata.

Procesni uvjeti

Na konverziju reakcije možemo utjecati procesnim veličinama:

Temperatura u reaktoru je ključna veličina procesa izomerizacije. Kemijskoj ravnoteži reakcija izomerizacije odgovara niža temperatura. Uz višu temperaturu pojava cijepanja molekula je znatnija.

Prostorna brzina (LHSV). Povećanjem prostorne brzine, tj. smanjenjem vremena zadržavanja, smanjuje se iscrpak izomerizata uz konstantne ostale uvjete.

Omjer H_2 /ugljikovodici. Smanjenjem omjera povećava se iscrpak tekućeg produkta.

Tlak nema utjecaja na ravnotežu, pa tako ni na konverziju.

Tablica 3.6. Procesni uvjeti za Pt/ Al_2O_3 i Pt/zeolit katalizatore

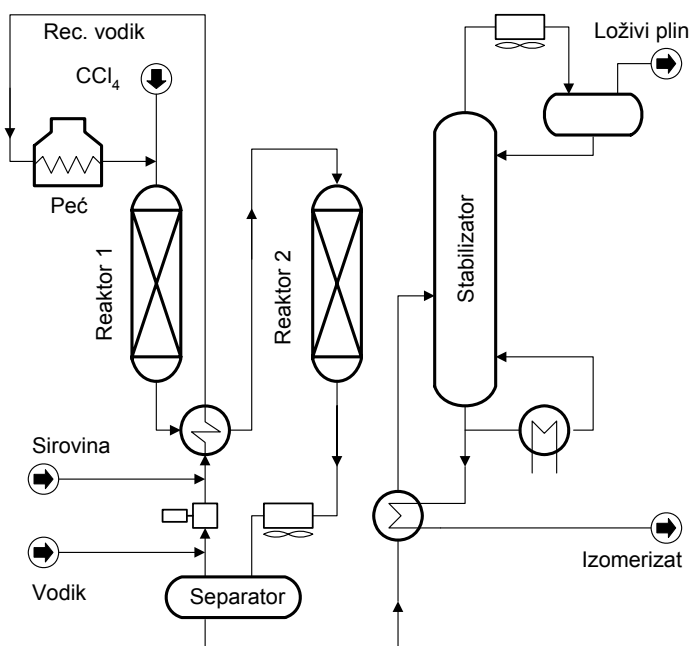
	Pt/Al_2O_3	Pt/zeolit
Temperatura, °C	120-180	250-270
Tlak, bar	20-30	15-30
Prostorna brzina, h^{-1}	1-2	1-2
H_2 /ugljikovodici, mol/mol	0.1-2	2-4
IOB izomerizata	83-84	78-80

Procesna shema

BP proces (*British Petroleum Co.*, V. Britanija) prikazan je slikom 3.37.

Proces se provodi pri uvjetima: temperatura = 130-180 °C, tlak = 20 bara, LHSV = 2.0 h^{-1} , omjer H_2 /ugljikovodici = 4. u dva reaktora. U prvom reaktoru kod viših temperatura zbivaju se reakcije hidrogenacije benzena, deciklizacije nastalih naftena, te znatan dio izomerizacije, a u drugom reaktoru reakcije izomerizacije do ravnotežnih sastava, u uvjetima nižih temperatura.

Sirovina i vodik, svježi i recirkulirajući, nakon zagrijavanja ulaze u prostor reaktora. Izlazni procesni tok iz reaktora nakon hlađenja odvodi se u separator iz kojeg kao produkt vrha izlazi vodik koji se u recirkulirajućem toku odvodi u reaktor, dok se produkt dna separatora odvodi u stabilizator. Produkt vrha stabilizatora je loživi plin, a produkt dna izomerizat-benzin.



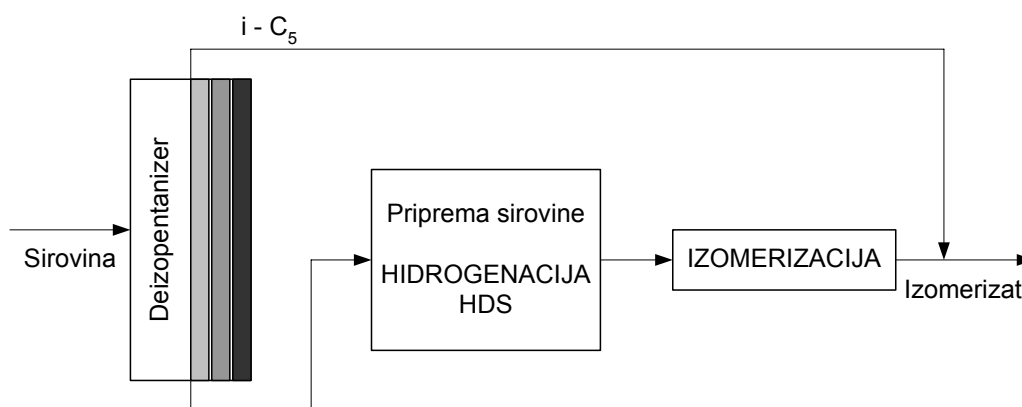
SLIKA 3.37. Shema BP procesa C₅-C₆ izomerizacije

TABLICA 3.7. Sastav tipičnih sirovina i produkata BP procesa

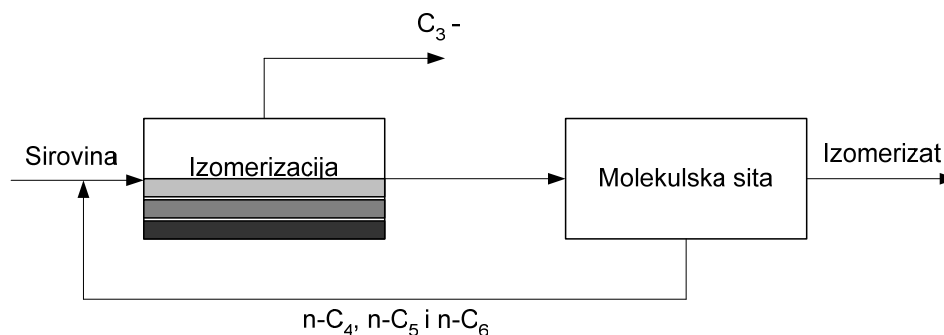
	C ₅		C _{5/6}	
Sastav	Sirovina	Produkt	Sirovina	Produkt
C ₄ i lakši	-	-	0.2	1.1
i-pentan	2.6	77.6	24.6	39.7
n-pentan	95.9	21.2	26.8	11.8
ciklopentan	1.5	0.4	1.7	1.3
2,2-dimetilbutan	-	0.7	1.0	16.0
2,3-dimetilbutan	-	0.1	2.9	4.4
2-metilpentan	-	-	15.0	12.3
3-metilpentan	-	-	11.3	6.8
n-heksan	-	-	13.1	4.2
benzen	-	-	1.7	-
metilciklopentan	-	-	1.7	1.3
cikloheksan	-	-	-	1.1
IOB	63.1	86.6	72.2	84.6

Mogućnosti poboljšanja procesa izomerizacije

Proces se može unaprijediti tako da se produkt dna stabilizatora dodatno razdvaja, na normalne i izo-ugljikovodike klasičnom frakcionacijom ili separacijom kroz molekulska sita, ali i kombinacijom te dvije metode (slike 3.38. i 3.39.). Tada se odvojene niskooktanske komponente, normalni parafini i metilpentan, vraćaju u ulaznu sirovinu. Ovim se procesom mogu dobiti vrijednosti IOB između 87 i 92.



SLIKA 3.38. Unapređenje procesa s predfrakcionacijom sirovine u deizopentanizeru



SLIKA 3.39. Shema procesa unaprijeđenog molekulskim sitima

TABLICA 3.8. Usporedba oktanskih brojeva i volumnih protoka produkata procesa

Izomerizat	Oktanski broj		Volumni protok		CF
	IOB	%povećanje	m ³ / h	%povećanje	
Proces bez unapređenja	79.4	-	43.0	-	
Proces s molekulskim sitima	88.9	12.0	42.8	-0.4	3706
Proces sa deizopentanizerom	79.9	0.1	62.3	44.9	4884

3.9. Alkilacija

Alkilacija je vrlo atraktivan proces prerade nafte koji se koristi za proizvodnju visokooktanske frakcije benzina reakcijama laganih olefina s izobutanom u prisutnosti jakog kiselog katalizatora. Također je zastupljen u petrokemijskoj industriji za proizvodnju npr. etilbenzena i izopropilbenzena reakcijama olefina s određenim aromatima.

Razvitak procesa alkilacije započeo je 1932. godine kada su Ipatiev i Grosse došli do saznanja da laki olefini reagiraju s određenim izoparafinima u prisutnosti borovog tri-fluorid katalizatora s vodom ili fluorovodikom. Ubrzo su objavili i rezultate s aluminijevim klorid katalizatorom u prisutnosti klorovodika, za koji su dokazali da također uspješno katalizira proces alkilacije. Ovaj katalizator upotrebljava se i danas u procesima alkilacije u cijelom svijetu za proizvodnju aromata. Proces alkilacije za dobivanje benzina temelji se na upotrebi sumporne ili fluorovodične kiseline kao katalizatora. Alkilacija sumpornom kiselinom otkrivena je 1936. godine, a fluorovodičnom 1938. godine.

3.9.1. Termodinamika

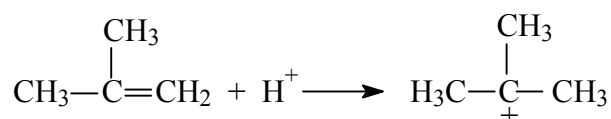
Proces alkilacije izobutana s alkenima je strogo egzoterman, a reakcijska toplina je 75-96 kJ/mol i ovisi o primjenjenom alkenu. Ravnotežna konstanta ovisi o temperaturi i tipu alkena. Ona se smanjuje s porastom temperature, kao i molekulske mase alkena. To djelomice objašnjava potrebu rada procesa pri relativno niskim temperaturama u tekućoj fazi. Drugi razlog primjene niskih temperatura je izbjegavanje reakcija polimerizacije.

3.9.2. Reakcijski mehanizam

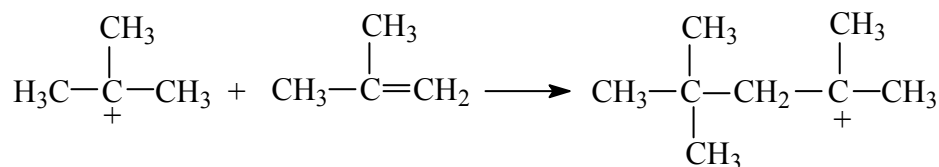
Mehanizam reakcije je karbokationski, uz prisutnost jakih kiselina kao katalizatora (HF ili H₂SO₄).

1. Reakcija inicijacije

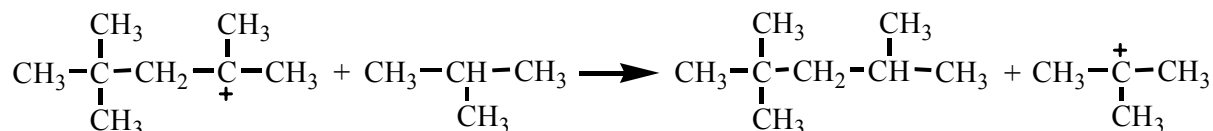
- nastajanje karbokationa (inicijacija):



- reakcija karbokationa s molekulom olefina – adicija:

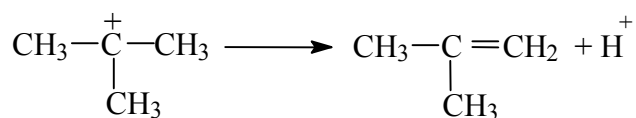


2. Propagacija



Nastali karbokation može nastaviti reakciju s drugim prisutnim olefinom – s propenom stvarajući C₇ karbokation, a u daljnjoj reakciji s izobutanom dolazi do stvaranja izoheptana.

3. Terminacija



Moguće sekundarne reakcije:

Izomerizacija

- izomerizacija 1-butena i 2-butena u izobuten.
- izomerizacija C₇ i C₈ karbokationa – konačni produkti C₃ i C₄ alkilacije su smjese C₇ i C₈ izomera.

Polimerizacija

- nastajanje izo parafina višeg vrelišta (C_{12} , C_{16}).
- reakcija je nepoželjna – uzrokuje smanjenje oktanskog broja , te povećanje završne točke destilacije alkilata.
- povoljan omjer alkan:alken (5-10:1) – smanjuje udjel reakcije polimerizacije.

Krekiranje

- reakcija tipična za karbokatione s velikim brojem ugljikovih atoma – rezultira stvaranjem manjih karbokationa i olefina koji stupaju u daljnje reakcije.

3.9.3. Sirovine i kvaliteta proizvoda

Olefini koji sudjeluju u reakcijama alkilacije s izobutanom su uglavnom propen i buten dobiveni procesom katalitičkog kreiranja, mada su ponekad u reakcije uključeni i C_3 i C_4 olefini s toplinskih procesa kreiranja.

Kod optimalnih uvjeta procesa dolazi do gotovo potpune konverzije olefina u alkilat, a potrošnja izobutana po molu olefina ovisi o primijenjenom olefinu.

Sa stajališta oktanskog broja butenska sirovina je najpoželjnija jer alkilat sadrži visoku koncentraciju 2,2,4-trimetil pentana (OB = 100).

TABLICA 3.9. Prinos i kvaliteta produkta u ovisnosti o vrsti sirovine

Sirovina	Prinos, m ³ alkilata / m ³ olefina	Potrošnja izobutana, m ³ /m ³ olefina	IOB	MOB
Propen	1.76	1.31	91	89
Buteni	1.77	1.15	96	94
Smjesa C ₃ -C ₄ , m/m %:	1.76	1.17	93.5	91.5
propen 22.8				
propan 11.2				
izobutan 21.9				
buteni 32.8				
izopentan 1.4				

Svojstva alkilat-benzina:

- visoke vrijednosti oktanskog broja (IOB=90-98)
- mala osjetljivost benzina (vrlo mala razlika između IOB i MOB)
- izuzetna ekološka pogodnost (alkilat ne sadrži benzen niti sumpor)

3.9.4. Proces

Procesni uvjeti

Temperatura

Povećanje temperature pospješuje mogućnost kreiranja karbokationa, čime se povećava sadržaj lakih parafina i smanjuje oktanski broj alkilata. U procesu alkilacije sa sumpornom kiselinom povećanjem temperature iznad 15°C raste udjel reakcija oksidacije, što povećava potrošnju kiseline. Smanjenje temperature ispod 5°C povećava viskoznost i otežava disperziju ugljikovodika u kiselini.

Tlak

S obzirom da se proces provodi u tekućoj fazi, tlak nema velikog utjecaja na reakcije, te se određuje prema potrebi za održanjem reaktanata u tekućoj fazi (do 10 bara).

Omjer izobutan/olefin

To je najvažniji procesni parametar, s obzirom da utječe na potrošnju katalizatora, kao i na prinos i kvalitetu alkilata. Potreban je veliki suvišak izobutana prema olefinima da bi se ograničile reakcije polimerizacije. Viša koncentracija izobutana u reakcijskoj smjesi uvjetuje smanjenje potrošnje katalizatora, te utječe na povećanje vrijednosti oktanskog broja alkilata. Vrijednosti ovog omjera kreću se u području od 5 do 8 za H_2SO_4 , te 10 do 15 za HF.

Vrste procesa

Razlikuju se u izvedbi s obzirom na primijenjeni katalizator, a temeljne značajke su:

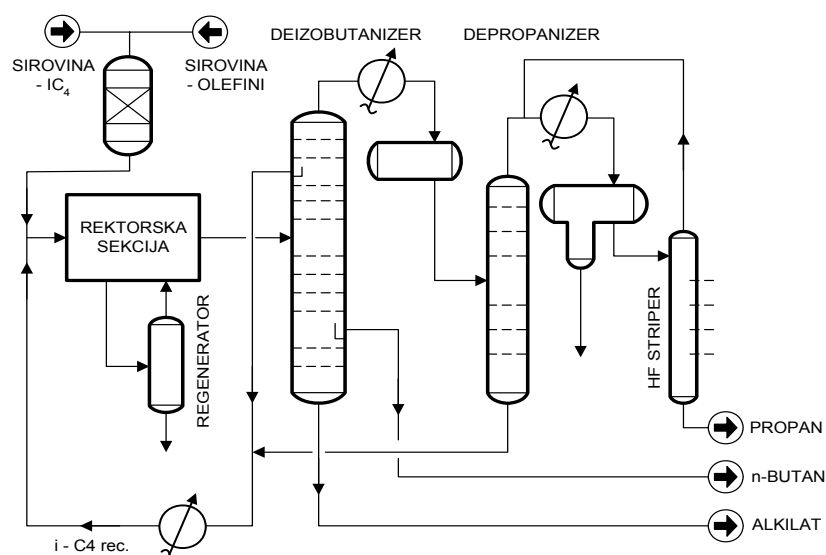
1. Alkilacija s H_2SO_4

- niža reakcijska temperatura (do $10\text{ }^\circ\text{C}$) – za uklanjanje topline egzotermne reakcije koristi se rashladni uređaj. Povišene temperature rezultiraju smanjenjem kakvoće alkilata, te povećanjem potrošnje kiseline.
- potrebno je više energije za postizanje zadovoljavajućeg stupnja miješanja dviju faza radi velike viskoznosti H_2SO_4 i razlike između gustoće kiseline i reaktanata.
- velika potrošnja H_2SO_4 u odnosu na HF ovisi o tipu olefinske sirovine: za butensku sirovinu potrošnja je 50-100 kg/t alkilata, a za sirovine koje sadrže propen potrošnja se povećava na 130-170 kg/t alkilata.

2. Alkilacija s HF

- više reakcijske temperature ($30\text{-}40\text{ }^\circ\text{C}$), pa za hlađenje nije potreban poseban uređaj (koristi se rashladna voda).
- HF je vrlo korozivna (posebno u prisutnosti vode), pa je sirovinu potrebno sušiti (molekulska sita) prije ulaska u reaktor.
- regeneracija se provodi “in situ”, pa je potrošnja kiseline manja od 1kg/t alkilata i ne ovisi o tipu olefinske sirovine.

Procesna shema HF alkilacije



SLIKA 3.40. Shema procesa alkilacije s HF

Proces alkilacije sastoji se od reaktora, regeneratora i kolona za odvajanje; deizobutanizera, depropanizera i HF stripera (slika 3.40). Nakon prethodnog sušenja u reaktor ulazi olefinska sirovina uz izobutan i tu se odvijaju reakcije alkilacije uz HF kao katalizator koji se regenerira "in situ". Reakcijska smjesa potom odlazi u kolone za odvajanje. U deizobutanizeru se odvajaju n-butan kao bočni produkt, propan, dio izoC₄ ugljikovodika i HF kao produkt vrha kolone, dok se drugi dio izoC₄ ugljikovodika kao bočna struja reciklira, a alkilat izlazi kao produkt s dna kolone. U depropanizeru se odvajaju zaostali izoC₄ ugljikovodici koji se s dna kolone odvođe u tok za recikliranje, a propan i HF izlaze s vrha kolone. U HF striperu odvaja se HF kao produkt vrha kolone i propan kao produkt dna kolone. Konačni produkt (alkilat) se nakon uklanjanja tragova kiseline pomoću KOH odvodi u spremnik, a zatim na namješavanje motornih benzina.

3.10. Polimerizacija (oligomerizacija)

U naftnoj industriji, proces polimerizacije koristi se za konverziju lakih olefina, poput propena i butena iz frakcije UNP-a u komponente motornih benzina visokih vrijednosti oktanskog broja (preko 95), tzv. polimer-benzin.

3.10.1. Termodinamika

Dimerizaciju C₃-C₄ alkena pospješuju niske temperature i visoki tlakovi. Pri uvjetima temperature ispod 210-230°C i tlaka u području 30-40 bara postiže se gotova potpuna ravnotežna konverzija (99%). Termodinamički proračuni pokazuju da je ravnoteža za izobuten u temperaturnom području 25-190°C pomaknuta u smjeru nastajanja trimetil pentena, čiji sadržaj u dimeriziranom produktu može doseći 90%.

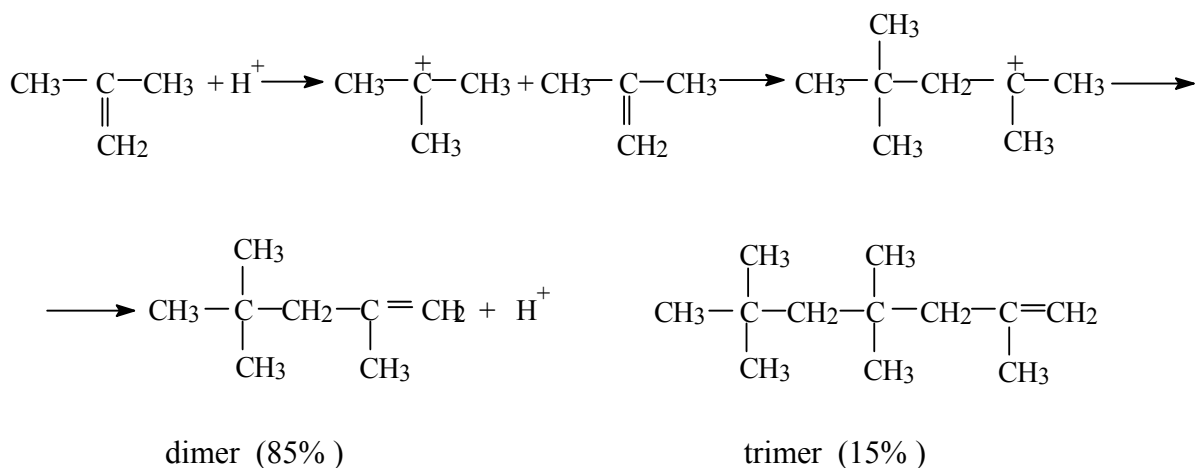
3.10.2. Katalizatori

Kao katalizator najčešće se koristi fosforna kiselina, koja može biti nanescena u obliku filma na kvarcni pijesak. Prednost ovakove izvedbe je mogućnost lagane regeneracije, a nedostatak je dosta veliki gubitak fosforne kiseline.

Razvijeni su noviji procesi polimerizacije koji koriste prirodne ili sintetske zeolite, kao što je ZSM-5. Ovi katalizatori su manje aktivni, te su potrebne više temperature, koje uzrokuju bržu deaktivaciju katalizatora.

3.10.3. Reakcijski mehanizam

Reakcijski mehanizam odvija se preko karbokationa uz katalizator H₃PO₄ / SiO₂ (Brönsted-ovi kiseli centri):



3.10.4. Proces

Sirovine

Sirovine za polimerizaciju su C_3/C_4 frakcija FCC procesa (sadrži oko 70% propena u C_3 frakciji, te 55% butena u C_4 frakciji), zatim plinske frakcije kokinga, visbreakinga i nekih drugih procesa.

Izobuten je vrlo reaktivan (tercijarni karbokation) te pri temperaturi od oko 150 °C stupa u reakcije polimerizacije, stvarajući razgranati lanac C_8 olefina. Nakon hidroobrade dobiva se vrlo kvalitetno motorno gorivo s visokim sadržajem 2,2,4-trimetilpentana (povoljno za avionske benzine).

Procesni uvjeti

Temperatura

Industrijski procesi polimerizacije imaju radnu temperaturu u području 175-220°C. Brzina reakcije povećava se samo 3-4 puta pri povećanju temperature u tom području. Ispod 175°C reakcije su prespore, a ispod 130°C polimerizacija propena se više ne zbiva, dok se počinju stvarati fosforni eteri. Pri visokim temperaturama zbiva se kreiranje karbokationa, te polimerizat postaje lakši. Istodobno, reakcije prijenosa vodika uvjetuju nastajanje diena i aromata i konačno koksa na katalizatoru.

Tlak

Moderni procesi rade u uvjetima povišenih tlakova u odnosu na starije procese (35 – 70 bara). Reakcije se odvijaju u tekućoj fazi te se tako teži polimeri ispiru s površine katalizatora, smanjujući brzinu njegove deaktivacije.

Prostorna brzina

S obzirom da radni uvjeti za postizanje potpune konverzije alkena povećavaju zastupljenost sekundarnih reakcija, vrijednosti prostornih brzina se kontroliraju tako da konverzija ne prelazi 90% te se nalaze u području $1.7-4 \text{ h}^{-1}$.

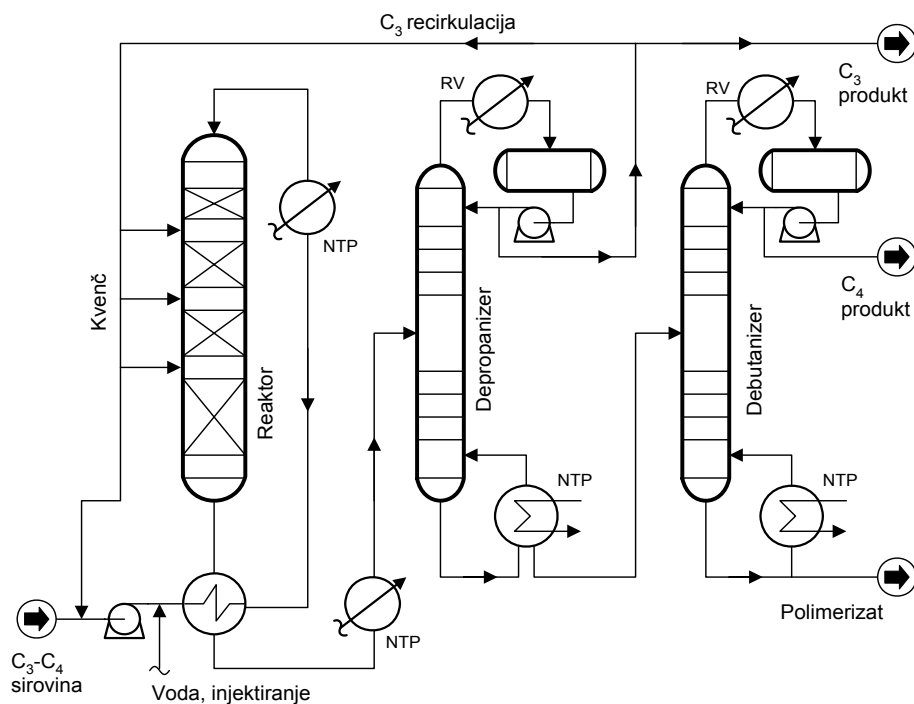
Procesna shema:

UOP katalitička polimerizacija:

Katalitička polimerizacija je egzoterman proces, pa je radi kontrole temperature katalizator u reaktoru raspoređen u seriju odvojenih slojeva, između kojih se dozira hladni recirkulirajući propan. Bez kontrole temperature dolazi do prenamaglašene polimerizacije, odnosno stvaranja produkata visokog vrelišta i koksa. Osim toga, propen se reciklira u sirovinu radi održanja potrebnog ograničenja sadržaja olefina (do 30 vol.%).

U sirovinu se dozira određena količina vode radi održanja stupnja hidratacije katalizatora. Nedovoljno hidratizirani katalizator uvjetuje nastajanje teških polimera i koksa, a previsoki stupanj hidratacije rezultira mekšanjem katalizatora čak do začepljenja reaktora.

Izlazni tok reaktora odvodi se u depropanizer i debutanizer gdje se odvajaju zasićeni C_3 i C_4 ugljikovodici od polimer-benzina (slika 3.41.)



SLIKA 3.41. Shema UOP katalitičke polimerizacije

3.11. Hidrodesulfurizacija

Hidrodesulfurizacija je proces u kojem se naftni proizvodi i međuprodukti obrađuju s vodikom uz prisutnost katalizatora s temeljnim ciljem smanjenja sadržaja sumpora.

Hidrodesulfurizacija je jedan od oblika procesa blagog hidrokreiranja tijekom kojeg se uz sumporove spojeve uklanjaju dušikovi i kiskovi spojevi te dolazi do hidrogenacije ugljikovodičnih spojeva koji sadrže dvostruke veze, a smanjuje se i sadržaj metala.

Temeljna razlika između hidrodesulfurizacije i hidrokreiranja (poglavlje 3.6.) je u potrošnji vodika koja za hidrodesulfurizaciju iznosi do $20 \text{ m}^3 \text{ H}_2 / \text{m}^3$ sirovine, a za hidrokreiranje je znatno viša i prelazi $180 \text{ m}^3 \text{ H}_2 / \text{m}^3$ sirovine. Ove procese razlikuju radni uvjeti koji će se za hidrodesulfurizaciju tako odabrati da se minimiziraju sporedne reakcije hidrokreiranja jednostrukih veza kao i reakcije dehidrogenacije i stvaranja koksa na katalizatoru.

Hidrodesulfurizacijom se, uz uklanjanje sumpora, povećava kemijska stabilnost benzina, kao i cetanski broj i stabilnosti dieselskih goriva, pa se može reći da se općenito poboljšavaju ekološke i primjenske značajke naftnih goriva. Također se obrađuju sirovine za katalitičke procese, gdje heteroatomi, posebice sumpor, djeluju kao katalitički otrovi.

3.11.1. Termodinamika

Ravnoteža u reakcijama hidrodesulfurizacije tiola, alkilnih sulfida i disulfida potpuno je pomaknuta prema desulfurizaciji i prema tome te reakcije ne ograničavaju termodinamički utjecaji. Za tiociklopentan i tiocikloheksan ravnotežna konverzija pri $483 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi 93% i 96% te se povećava s povećanjem tlaka. Proces hidrodesulfurizacije tiofena, 2-metiltiofena i 3-metiltiofena mora se provoditi pri povišenim tlakovima ($\sim 40 \text{ bar}$) kako bi se ostvarila konverzija od 98-99%. Može se pretpostaviti da će se heterociklički spojevi višeg reda slično ponašati. Pri uvjetima procesa hidrodesulfurizacija ravnoteža reakcija u kojima sudjeluju sekundarni, primarni i tercijarni alkilamini, pirolidin, anilin i difenilamin pomaknuta je u desno, te je to pretpostavka za postizanje njihove potpune konverzije.

Stanje s obzirom na pridin i njegove homolge je drugačije jer će tek pri povišenim tlakovima ($\sim 40 \text{ bar}$) konverzija dostići vrijednosti od 95%. Može se pretpostaviti da će se policiklički spojevi sa sličnom strukturom slično ponašati.

Tijekom procesa hidrodesulfurizacije reakcije hidrogenolize prisutnih kisikovih spojeva odvijaju se nesmetano bez termodinamičkih ograničenja.

Produkti krekiranja i pirolize koji se uvode u proces hidrodesulfurizacije sadrže alkene, diene, a moguće i nezasićene cikličke spojeve. U prisutnosti vodika i specifičnih katalizatora procesa hidrodesulfurizacije, količine potrošenog vodika i razvijene topline ovise o sadržaju alkena i diena u sirovini i mogu dostići značajnije vrijednosti.

Benzenski prsten je vrlo teško hydrogenirati te se hydrogenacija alkilbenzena tijekom procesa hidrodesulfurizacije ne odvija. Međutim, moguće je provesti djelomičnu ili potpunu hydrogenaciju policikličkih aromatskih ugljikovodika, odnosno posebno je važna mogućnost hydrogenacije kondenziranih policikličkih aromatskih ugljikovodika čiji su derivati prisutni u sirovoj nafti. Hydrogenacija naftalena i njegovih homologa do tetrahydro-naftalena odvija se sa zadovoljavajućom konverzijom pri blagim temperaturama, povišenim tlakovima (~40 bar) i uz suvišak vodika te uz prisutnost specifičnog katalizatora.

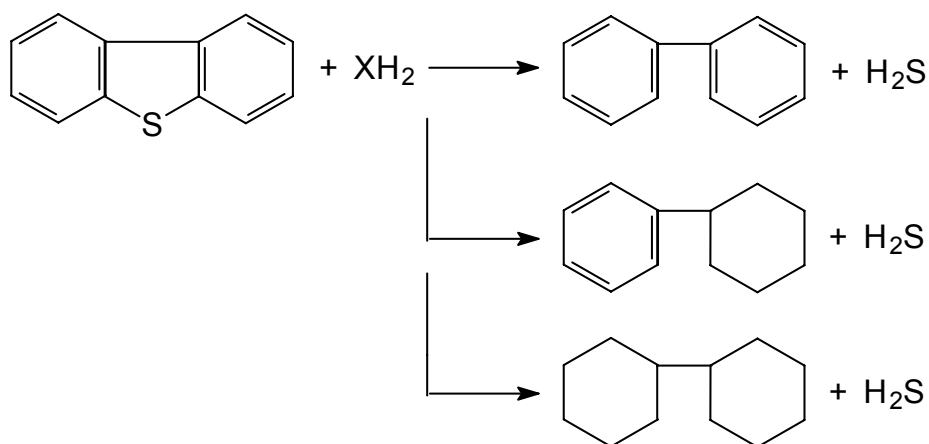
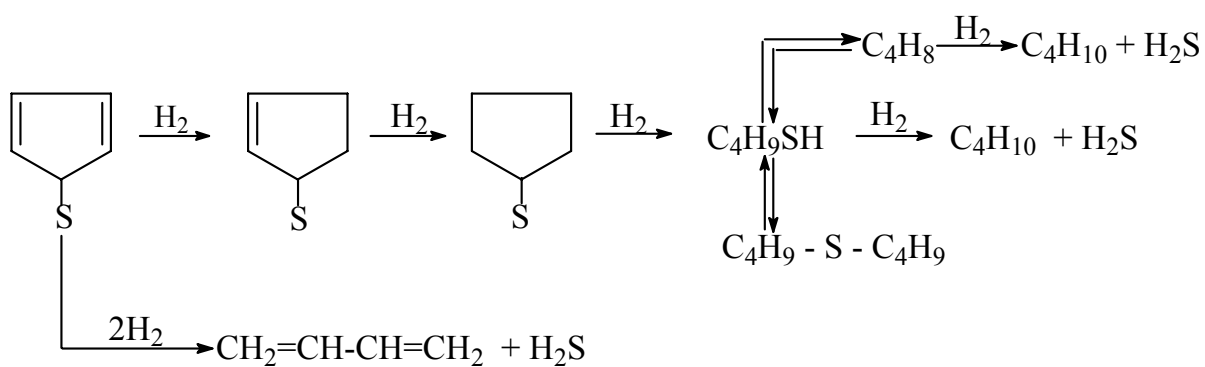
3.11.2. Katalizatori

Katalizatori koji se uobičajeno primjenjuju u procesu hidrodesulfurizacije su Co i Mo oksidi kao smjese: MoO_3 i CoMoO_4 na nosaču ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Tijekom procesa oksidi prelaze u sulfide ili oksid-sulfide (s omjerima kisik/sumpor koji u nekim slučajevima nisu stehiometrijski). Vjeruje se da su veze molibden-sumpor aktivna katalitička mjesta. Katalizator sadrži 3-4% Co i 7-10% Mo (omjer Co/Mo ≈ 0.3) pri čemu Co ima ulogu promotora. Povoljan učin s obzirom na značajke katalizatora dobiva se uvođenjem drugog promotora kao što je Ni ili Fe. Katalitička aktivnost (radi prisutnosti vodika) dugo se održava te godinama nije potrebna regeneracija. Regeneracija se može obavljati "in situ", odnosno spaljivanjem koksa u struji zraka (konc. kisika do 1% vol.) na temperaturi od 550 °C.

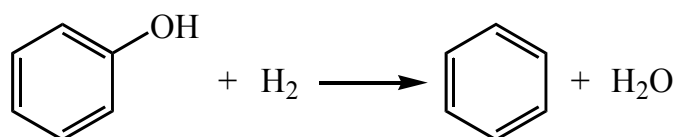
3.11.3. Reakcijski mehanizmi

a) Spojevi sumpora:

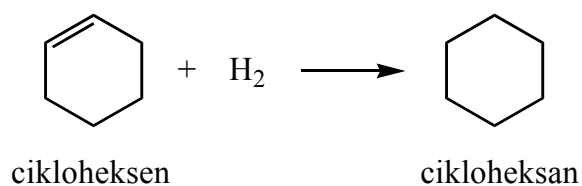
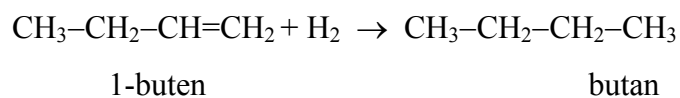
		ΔH (KJ/mol)
Merkaptani:	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-SH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}$	- 71.2
Sulfidi:	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}$	-113.3
Tiofan:	$\text{C}_4\text{H}_8\text{S} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$	- 113.1
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



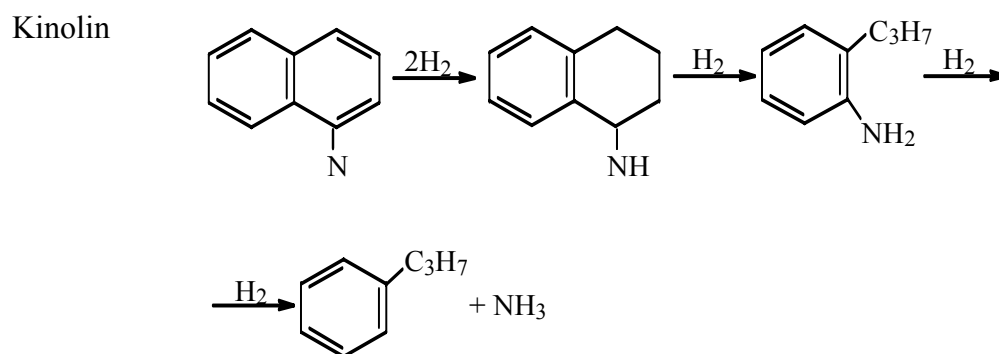
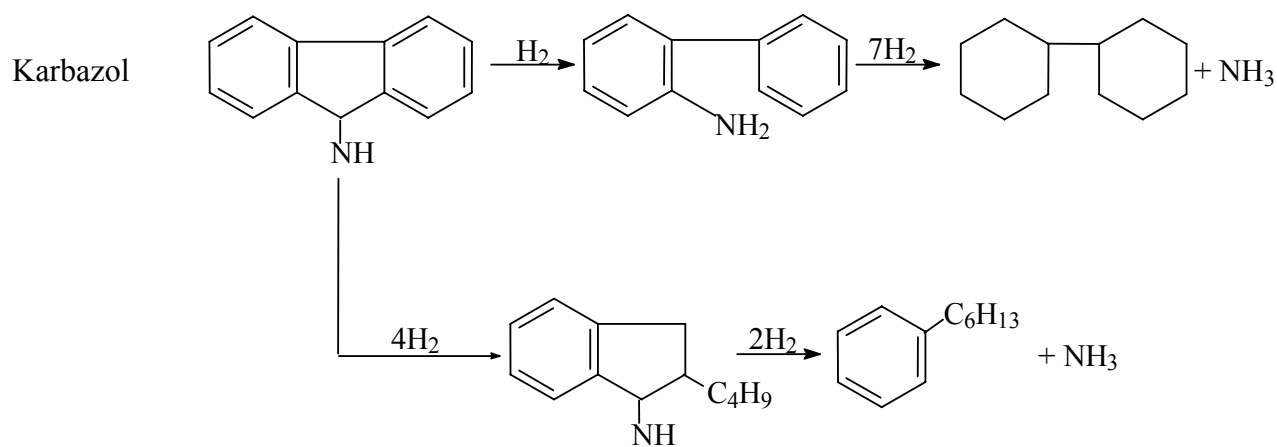
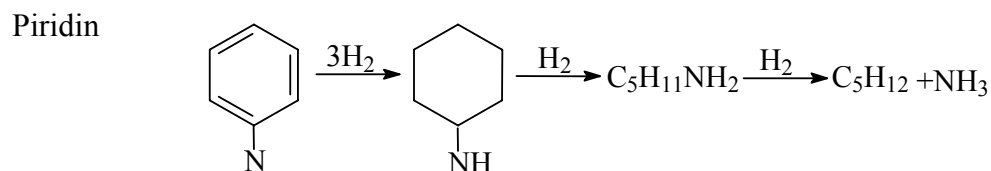
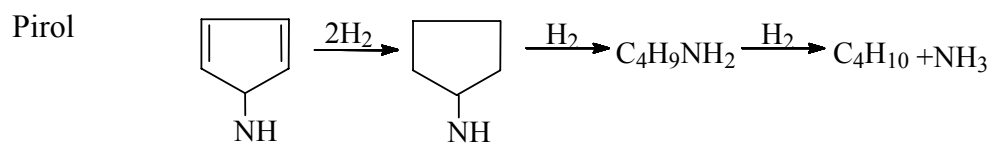
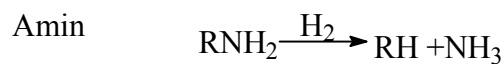
b) Spojevi kisika:



c) Olefini – zasićenje:



d) Spojevi dušika:



3.11.4. Proces

Sirovine:

Sirovine za proces hidrodesulfurizacije su frakcije u širokom području vrelišta:

- primarni benzin – sirovina za katalitički reforming
- mlazno gorivo

- pirolitički benzin
- kerozin i dieselsko gorivo
- vakuum destilati - sirovine za katalitički kreking

Procesni uvjeti:

Temperatura

Temperature u procesu hidrodesulfurizacije uobičajeno su u području 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.

Tlak

Mogući raspon tlaka je 15-175 bara, iako se procesi hidrodesulfurizacije najčešće provode u području tlakova 20-70 bara, zavisno o vrsti sirovine. "Lakše" sirovine zahtijevaju niže tlakove, dok su za hidrodesulfurizaciju "težih" sirovina potrebni viši tlakovi:

- benzin - 15 do 25 bara
- dieselsko gorivo - 35 do 70 bara
- vakuum ostatak - 120 do 175 bara

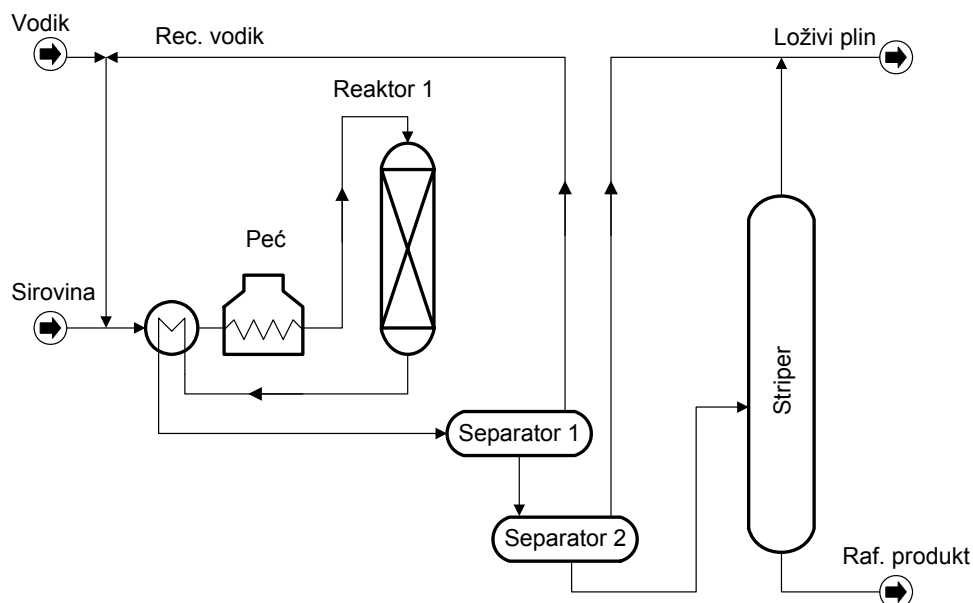
Što su tlakovi viši, vijek trajanja aktivnosti katalizatora je duži.

Omjer vodik/sirovina

Količina upotrijebljenog vodika 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

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.

Procesna shema:

SLIKA 3.42. Shema procesa hidrodesulfurizacije

Sirovina i H_2 (s reforminga i reciklirani H_2), koji se zagrijavaju u izmjenjivaču topline i peći, odvođe se u reaktor s nepokretnim slojem katalizatora, prema shemi na slici 3.42. Produkti se odvođe prvo u visokotlačni odjeljivač gdje se izdvaja H_2 (recikliranje) i zatim u niskotlačni odjeljivač gdje se izdvajaju H_2S , NH_3 i C_1-C_4 ugljikovodici. Kapljeviti produkt nakon toga se odvodi u striper kolonu gdje se pomoću vodene pare uklanjaju komponente nižeg vrelišta. Tekući rafinirani produkt s dna stripera odvodi se u spremnik za namješavanje gotovih proizvoda (diesel gorivo, loživo ulje, motorni benzini), ili na daljnju doradu u procesima izomerizacije i katalitičkog reformiranja ili katalitičkog kreiranja.

4. NAFTNI PROIZVODI

4.1. Motorni benzini

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, molekula s 5–10 ugljikovih atoma. Gustoća i vrelišta benzina u širokom su rasponu, $\rho = 0,7 \cdots 0,8 \text{ g cm}^{-3}$ i vrelišta, $t_v = 30 \cdots 200 \text{ }^\circ\text{C}$. 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), što je prikazano tablicom 4.1.

TABLICA 4.1. Prosječni udjeli komponenti motornog benzina

Komponenta	Volumni udjel / %	OB
1. Primarni benzin	3	55–75
2. FCC-benzin	36	85–90
3. Reformat-benzin	34	95–100
4. Alkilat-benzin	12	95–100
5. Izomerizat-benzin	5	85–90
6. Polimerizat-benzin	5	95–100
7. Oksigenati	2–15	110–120

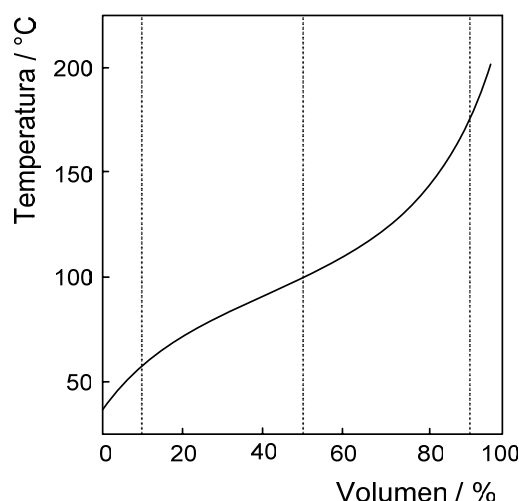
Primjenska svojstva

Destilacijska krivulja

Određuje volumne udjele destilata benzina ili naftnih proizvoda u ovisnosti o temperaturi, a dobiva se standardiziranom ASTM metodom. Destilacijska krivulja ima oblik položene "S" krivulje i izravno ukazuje na sadržaj lakohlapljivih i težehlapljivih komponenti.

Najznačajnije vrijednosti temperatura/volumen destilacijske krivulje benzina jesu:

1. Početak destilacije, $T_{poč.}$ (~ 30 °C)
2. Temperatura pri 10 % destilata, T_{10}
3. Temperatura 50 % destilata, T_{50}
4. Temperatura 90 % destilata, T_{90}
5. Kraj destilacije, T_{kraj} (~ 200 °C)



SLIKA 4.1. Destilacijska krivulja standardizirane destilacije benzina (ASTM)

Destilacijska krivulja također ukazuje na isparljivost benzina. Početak vrelišta je pri 35...50 °C a završetak pri 180...210 °C. Tako, što je niža temperatura kod koje predestilira 10 vol. % goriva, veći je udjel hlapljivih sastojaka, pa se zimi upotrebljava gorivo s T_{10} pri oko 50 °C a ljeti pri nešto višoj temperaturi.

Oktanski broj

Normirani je brojčani pokazatelj kakvoće motornog benzina s obzirom na jednolikost izgaranja (antidetonska vrijednost). Dobar rad motora razumijeva postupno i jednoliko izgaranje stlačene smjese goriva i zraka. Neujednačeno izgaranje nastaje zbog razlika u brzini oksidacije ugljikovodika. Najbrže izgaraju granati ugljikovodici, a zatim olefini, a ostali, posebice ravnolančani alkani, izgaraju relativno sporo. Posljedica toga je nejednoliko izgaranje uz štetne "udare", odnosno lupanje motora. Američki istraživač Edgar Graham predložio je godine 1927. za ispitivanje lupajućeg izgaranja benzina referentna goriva, smjesu sporogorivog *n*-heptana i brzogorivog izooktana (2,2,4-trimetilpentan), po kojemu je nastao naziv, oktanski broj (OB). Ta smjesa i danas služi kao referentno gorivo.

Zbog izrazite sklonosti prema sporom, lupajućem izgaranju *n*-heptanu je pripisan indeks OB = 0 dok je zbog povišene otpornosti izooktanu pripisan indeks, OB = 100. Smjese tih dvaju ugljikovodika (volumni udjeli / %) pokazuju aditivna svojstva izgaranja, tako da benzin s primjerice OB = 80, ima jednaku otpornost na lupanje motora kao i gorivo od smjese 80 % izooktana i 20 % *n*-heptana. Sklonost nejednolikom izgaranju povećava se i s povećanjem tlaka gorive smjese, a benzin s većim OB jednoliko izgara i pri višim tlakovima.

Određivanje vrijednosti oktanskoga broja provodi se u jednocilindričnim standardiziranim motorima s promjenljivom kompresijom. Povećanjem tlaka u cilindru, dolazi do početnoga, prigušenog lupajućeg izgaranja, pa se usporedbom ispitivanoga s referentnim gorivom određuje njegov oktanski broj. S druge strane, 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^{-1}), a vrijednost dobivena pri velikoj brzini vrtnje motora (900 o min^{-1}), naziva se *motorni oktanski broj*, MOB (engl. *Motor Octane Number*, MON). U načelu je $\text{IOB} > \text{MOB}$, pa se u najvećem broju slučajeva pod nazivom oktanski broj navodi IOB ili iskazuje njihova prosječna vrijednost, posebice u SAD-u gdje je to i zakonski određeno. Njihova razlika ne smije biti veća od desetak jedinica i označuje osjetljivost goriva, što razumijeva smanjenu učinkovitost pri otežanim uvjetima rada motora. Oktanski broj benzina može se približno odrediti na temelju njegovih fizikalno-kemijskih svojstava i plinsko-kromatografske analize, kojom se određuju udjeli najvažnijih komponenti, a time i njihov doprinos OB. Vrijednost OB motornih benzina je u području 90...105, po kojem se i razvrstavaju u *regularni*, normalni benzin (OB 91) i super, *premium* benzin (OB 95 ili 98), ili druge dogovorene podjele.

Aromatski ugljikovodici imaju visoke vrijednosti oktanskoga broja, međutim zbog težeg izgaranja i stoga štetnoga, otrovnoga djelovanja plinova izgaranja njihov je udjel u benzinu također ograničen. Utjecaj odvajanja slojeva goriva određen je razlikom OB goriva (OB_1) i frakcije T_{75} (OB_2) i označava se kao delta R. $\Delta R = (\text{OB})_1 - (\text{OB})_2$, a te vrijednosti su u rasponu od 9-17 i pretežito se javljaju za smjese benzin / oksigenat.

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

Tlak para

Ukazuje na isparljivost benzina i njegov utjecaj na početno paljenje motora i visokotemperaturnih uvjeta (nastajanje parnih mjehurića). Određuje se s tri normirane metode i to: destilacijskom krivuljom, naponom para u zatvorenom cilindru po Reidu (R_{vp} , engl. *Reid vapor pressure*) pri 38 °C iskazan u kPa, i omjerom para/ kapljevina. Omjer para/kapljevina, u zatvorenoj posudi, ovisi o temperaturi, a prema postojećim normama, mora imati vrijednost 36, pri temperaturama višim od 68 °C. Isparljivost motornih benzina ovisi o sadržaju lakohlapljivih komponenti, temperaturi okoline, temperaturi motora i nadmorskoj visini. Po većini normiranih svojstava motornih benzina zahtjevi se mijenjaju i s godišnjim dobom. Da bi se zadovoljili zahtjevi tople i hladne sposobnosti vožnje automobila u europskim sezonskim i geografskim uvjetima, određeno je čak 10 razreda isparivosti.

Aditivi

Aditivi (dodatci) su kemijski spojevi ili smjese koje i u vrlo malim udjelima poboljšavaju određeno svojstvo temeljnom proizvodu. Tako se motornim benzinima dodaje 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, detergentski (aditivi kontrole taloga), poboljšavala mazivosti i poboljšavala štednje goriva.

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 ($Pb(CH_3)_4$) i tetraetil-olovo ($Pb(C_2H_5)_4$), TEO, kao i metil-ciklopentadienil-mangantrikarbonil (MMT), a zatim ugljikovodici koji sadrže kisik tzv. oksigenati. Već i mali udjel olovnih alkila, do 0,8 g Pb L⁻¹ benzina povećava OB za desetak jedinica. Njihovo djelovanje temelji se na brzom razgradnji pri radnim temperaturama i nastajanju alkilnih radikala koji ubrzavaju radikalske reakcije procesa gorenja. Međutim, zbog velike štetnosti olovnih spojeva sve se više zabranjuje njihova uporaba. Osim ekološke štetnosti, Pb-spojevi su ujedno i katalitički otrovi za katalizatore pretvorbe CO u CO₂ i NO_x u N₂, u ispušnim plinovima, prolaskom kroz konvertor, “katalizator automobila”. Zato se za povećanje oktanskoga broja benzina sve više 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. Volumni udjel oksigenata u benzinu ograničen je do ukupno 3,7 % kisika.

Uz povećanje vrijednosti OB, aditivi TEO i MMT imaju i funkcije zaštite od ulegnuća sjedišta ispušnog ventila. Ta pojava je primijećena tek prilikom postupnog ukidanja primjene tih aditiva. Pojava ulegnuća sjedišta ispušnog ventila poznata je još od početka prošlog stoljeća, međutim, zahvaljujući činjenici što je taj problem riješen "sam od sebe" nakon uvođenja primjene TEO, nekoliko desetaka godina nije joj se pridavala posebna pozornost. Iako je primjena TEO zabranjena u brojnim zemljama još uvijek ima zemalja u svijetu, a i u Europi u kojima se upotrebljavaju benzini uz dodatak olovni aditiva.

Oksigenati. Određeni alifatski alkoholi i eteri, vrlo su djelotvorni dodaci za povećanje oktanskog broja motornog benzina. Dodani benzinima do 15 vol.%, odnosno do ukupnog udjela kisika od 2,7%, značajno povećavaju vrijednost oktanskog broja, a osim toga smanjuju sadržaj ugljikovog dioksida i dušikovih oksida u ispušnim plinovima. U tablici 4.2. su prikazane najvažnije karakteristike najčešće upotrebljavanih oksigenata i uspoređene s komercijalnim benzinom. Što je viši udio kisika, niži je stehiometrijski omjer zrak / gorivo, te je i siromašnija smjesa koja se dodaje gorivu. Što je manji toplinski sadržaj oksigenata, nepovoljniji je ekonomski učinak. Sposobnost alkohola da formiraju azeotropne smjese sa komponentama benzina, značajno mijenja karakteristike njegove hlapljivosti. Posljedica promjena u strukturi benzina, dodavanjem oksigenata je razlika u svojstvima i radnom učinku benzina. Veliki nedostatak primjene alkohola je njihova velika topljivost u vodi, što lagano dovodi do raslojavanja s ugljikovodicima benzina, a pored toga izazivaju i koroziju metalnih dijelova. Najviše ispitan i najviše primjenjivan oksigent je MTBE. Posjeduje relativno nisko vrelište, nisko ledište i vrlo malenu topljivost u vodi, kao i skoro potpunu mješljivost s ugljikovodicima, pa u smjesi s benzinima ne dolazi do odvajanja faza čak i u nazočnosti vode. Toplina izgaranja je veća od alkohola i samo oko 15% manja od standardnih benzina, izgaranje je potpuno i nisu potrebne nikakve izmjene u konstrukciji motora.

Također, uska granica eksplozivnosti smjese s zrakom (MTBE, 1,65-8,4 vol.%) kao i visoke temperature zapaljenja, dopuštaju primjenu istih mjera sigurnosti u tijeku skladištenja i transporta, kao i za benzine. Najvažnije svojstvo MTBE-a i ETBE-a je njihovo sinergističko povećanje vrijednosti oktanskih brojeva.

TABLICA 4.2. Odabrana svojstva aditiva za benzine

Svojstvo	Metanol	Etanol	Izopropil- alkohol (IPA)	Tert-butil- alkohol (TBA)	Metil-tert-butil- eter (MTBE)	Etil-tert-butil- eter (ETBE)	Tert-amil-metil- eter (TAME)	Benzin
Formula	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{COC}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3$	$\text{C}_4 - \text{C}_{12}$
IOB	127-136	120-135	140-110	115-123	115-123	110-119	111-116	
MOB	99-104	100-106	90-98	96-104	98-105	95-104	98-103	
Topivost u vodi, pri 21°C								
Gorivo u vodi, vol. %	100	100	100	100	4,3	-	-	-
Voda u gorivu, vol. %	100	100	100	100	1,4	-	0,6	-
Gustoća, kg m^{-3}	792	789	786	791	746	744	771	737
Vrelište, °C	65	78	82	83	55	73	86	27-225
Tlak para, kPa	27,6	13,8	6,9	6,9	48,3	27,6	6,9	55-100
Stehiometrijski maseni omjer zrak/gorivo								
	6,45	9,00	10,3	11,1	11,7		12,1	14,7
Molarni omjer Produkta / ($\text{O}_2 + \text{N}_2$)								
	1,21	1,12	1,10	1,10	1,10		1,09	1,08
Udjel u gorivu, vol. %								
HRN (2006.g.)	3	5	10	7	10	15	15	-

Antioksidanti. Spriječavaju oksidacijske kemijske reakcije, a posebice one koje dovode do nastajanja visokomolekulnih smolastih tvari (reakcije nezasićenih ugljikovodika u gorivu s okolnim kisikom). Antioksidanti tako omogućuju zadržavanje svojstava goriva kroz dugo vremensko razdoblje, što je posebice značajno pri transportu i skladištenju. Istodobno, na taj način smanjuju stvaranje taloga na stabljici ventila i tako spriječavaju "zaglavljivanje" ventila. Najpoznatiji antioksidanti su alkilirani fenoli, aromatski amini i alkilirani supstituirani aromatski amini.

Deaktivatori metala. Određeni su kelatni spojevi koji kemijski vežu prisutne metale (prvenstveno Cu, Ag) i na taj način spriječavaju njihovo katalitičko djelovanje tj. ubrzanje procesa oksidacije ugljikovodika u motornom benzinu.

Inhibitori korozije. Prekrivaju metalne površine u motoru ili uređajima i tako spriječavaju doticaj s vodom i zrakom i na taj način zaustavljaju i njihovo korozivno djelovanje. Inhibitori korozije najčešće su organske masne kiseline i njihovi derivati. Neke vrste inhibitora mogu imati također i maziva svojstva.

Deemulgatori. Poboljšavaju (ubrzavaju) odjeljivanje vode od motornog benzina, osobito u slučajevima kada je to prirodno svojstvo ugljikovodičnog goriva ograničeno doziranjem površinski aktivnih aditiva (inhibitora korozije, detergentnih aditiva). Učinak deemulgatora primijenjenih u motornom benzinu posebno je važan zimi jer spriječavaju stvaranje leda u cijevima za gorivo i na taj način olakšavaju pokretanje motora.

Detergenti (Aditivi kontrole taloga). Pripadaju najvažnijim aditivima koji se primjenjuju u bezolovnim motornim benzinima. Detergenti odstranjuju taloge tj. održavaju čistim ukupni sustav spremnik-gorivo, rasplinjač, sustav ubrizgavanja, usisne ventile te istodobno smanjuju talog u komori za izgaranje. Kada u motornome benzinu ne bi bilo detergenata, nakupljanje taloga bi otežalo stvaranje smjese zraka i goriva čime bi se ujedno pogoršala i svojstva ispušne emisije i povećala potrošnja goriva.

Aditivi za štednju goriva. Usmjeravaju proces izgaranja i na taj način smanjuju potrošnju goriva za 1...3 %. S obzirom na njihovu razmjerno visoku cijenu kao i veliku količinu potrebnu za postizanje željenog učinka još je upitno njihovo izravno dodavanje u motorne benzine već je to izbor korisnika vozila.

Normirane vrijednosti primjenskih i ekoloških značajki kakvoće bezolovnih motornih benzina prikazane su tablicom 4.3.

TABLICA 4.3. Granične vrijednosti značajki kakvoće motornog benzina

Značajka kakvoće	Jedinica ¹	Granična vrijednost ⁵		Metoda (Norme) ispitivanja ⁶
		najmanje	najviše	
Istraživački oktanski broj (IOB)		95	-	HRN EN ISO 5164
Motorni oktanski broj (MOB)		85	-	HRN EN ISO 5163
Tlak para, ljetno razdoblje ²	kPa	-	60,0	
Destilacija:				HRN EN ISO 3405
- količina predestiliranoga do 100 °C	% v/v	46,0	-	ASTM D 86
- količina predestiliranoga do 150 °C	% v/v	75,0	-	
Količina ugljikovodika:				
- olefini	% v/v	-	18,0	ASTM D 1319, HRN EN 14517
- aromati	% v/v	-	35,0	ASTM D 1319, HRN EN 14517
- benzen ³	% v/v	-	1,0	HRN EN 238, HRN EN 12177, HRN EN 14517
				ASTM D 3606
Količina kisika	% m/m		2,7	HRN EN 1601
Količina oksigenata				HRN EN 13132, ASTM D 4815
- metanol (obvezan stabilizator)	% v/v	-	3	
- etanol (može se dodati stabilizator)	% v/v	-	5	
- izopropilni alkohol	% v/v	-	10	
- <i>terc</i> -butilni alkohol	% v/v	-	7	
- izobutilni alkohol	% v/v	-	10	
- eteri s pet ili više atoma ugljika po molekuli	% v/v	-	15	
- ostali oksigenati ⁴	% v/v	-	10	
Količina sumpora	mg/kg	-	50	HRN EN ISO 20846, HRN EN ISO 20884
Količina olova	g/l		0,005	HRN EN 237, IP 224

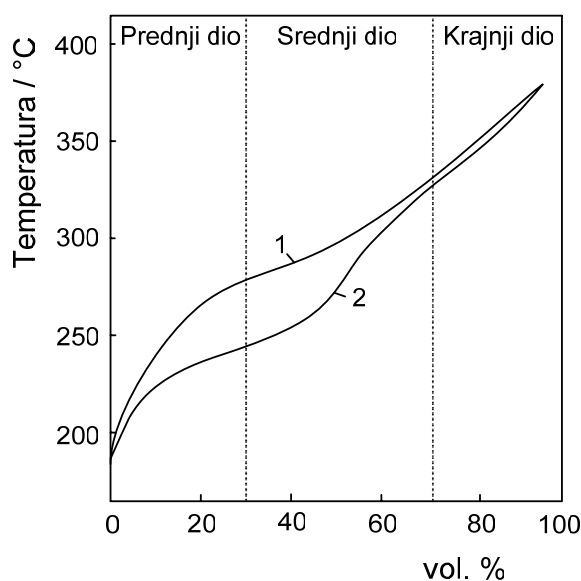
4.2. Dieselsko gorivo

Dieselsko gorivo, smjesa je petrolejske frakcije i frakcije lakoga plinskog ulja vrelišta, $t_v = 160\cdots 340$ °C, a sadrži pretežito ugljikovodike $C_{12}\cdots C_{25}$, 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.

Primjenska svojstva

Destilacijska krivulja

Određuje frakcijski sastav goriva pa njezin oblik ukazuje na sadržaj lakih, srednjih i teških frakcija (slika 4.2). Granica vrenja utvrđena je temperaturama početka i kraja destilacije, položaj početnog dijela ukazuje na sadržaj lakih destilata (isparljivost goriva), a položaj srednjeg i krajnjeg dijela krivulje ukazuje na udjel srednjih i teških frakcija.



SLIKA 4.2. . Destilacijska krivulja standardiziran destilacije dieselskog goriva (ASTM):

- 1 – uzorak siromašan lakim frakcijama
- 2 – uzorak bogat lakim frakcijama

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 = 0,0). 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:

$$n\text{-alkani (+ alkilirani nafteni i aromati)} > \text{granati alkani} > \text{nafteni} > \text{aromati},$$

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.

Cetanski indeks (CI)

Cetanski indeks je vrijednost koja se izračunava preko gustoće i temperatura vrelišta smjese, a koristi se kao alternativa cetanskom broju za određivanje kvalitete dieselskog goriva. Određuje se prema standardu (Metoda izračunavanja jednadžbom s četiri nepoznanice):

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

gdje je:

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

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

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

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

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

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

$$B = [\exp (-0.0035 D_N)] - 1$$

$$D_N = D - 850$$

D = gustoća kod 15 °C, kgm⁻³

Dieselski indeks (DI)

Jednostavan je izraz kakvoće dieselskog goriva određen empirijskom metodom, iz podataka

vrijednosti anilinske točke (A) i gustoće (°API): $DI = \frac{A(^{\circ}F)^{\circ}API}{100}$

Anilinska točka (A) je najniža temperatura mješljivosti, odnosno bistrenja smjese jednakih volumena uzorka i anilina. Proizvod s višim udjelom aromatskih ugljikovodika, ima nižu vrijednost anilinske točke (C_6H_6 , $-30,0\text{ }^{\circ}C$; $n\text{-}C_6H_{14}$, $69,1\text{ }^{\circ}C$). Metoda je posebice prikladna za analizu benzina, dieselskog goriva i baznoga mineralnog ulja. Prema izrazu za DI, njegove veće vrijednosti, što znači i veću zapaljivost goriva, dobivaju se pri većim A vrijednostima i manje gustoće, što izravno ovisi o sastavu goriva. Postoji zadovoljavajuća podudarnost između CB i DI posebice u području primjene dizelskih goriva.

Vrijednost cetanskog broja može se povećati određenim dodatcima kojima se ubrzava zapaljivost kao što su alkilni nitrati i peroksidi. Njapoznatiji su: izopropil-nitrat, anil-nitrat, cikloheksil-nitrat, dikumil-peroksid i sl. Tako amil-nitrat ($C_5H_{11}O\cdot NO_2$) u udjelu 0,13-0,18 vol% dodan dizelskom gorivu povećava njegov cetanski broj za oko 5 jedinica. Osim kvalitete zapaljivost CB određuje i kvalitetu procesa u motoru. Pokretanje hladnog motora također ovisi o CB vrijednosti goriva. Općenito, s porastom CB-a kraće je vrijeme pokretanja motora što je posebice važno u uvjetima niskih temperatura, međutim njegov je utjecaj zanemariv za vrijednosti CB više od 60.

Filtrabilnost

Stinište i temperatura zamućenja nisu dovoljni pokazatelji niskotemperaturnih svojstava dieselskog goriva već na ta svojstva izravno ukazuje test filtrabilnosti. To je temperatura pri kojoj dolazi do začepjenja filtera goriva (engl. *Cold Filter Plugging Point, CFPP*) uslijed kristalizacije pretežito viših ravnolančanih parafinskih ugljikovodika. Ispitivanje se provodi pri normiranim uvjetima, a vrijednosti se propisuju posebice za određeno vremensko razdoblje.

Slično motornim benzinima, i dieselskim gorivima također se dodaju odgovarajući aditivi, posebice antioksidanti, detergentski poboljšavači niskotemperaturnih svojstava, poboljšavači mazivosti (neophodno se dodaju za goriva sa sadržajem sumpora manjim od 500 mg kg^{-1}) i dr.

Normirane vrijednosti primjenskih i ekoloških značajki kakvoće dieselskog goriva prikazane su tablicom 4.4.

TABLICA 4.4. Granične vrijednosti značajki kakvoće dieselskog goriva

Značajka kakvoće	Jedinica	Granična vrijednost ¹		Metoda (Norme) ispitivanja ⁶
		najmanje	najviše	
Cetanski broj		51,0	-	HRN EN ISO 5165
Gustoća na 15 °C ²	kg/m ³	-	845	HRN EN ISO 3675, HRN EN ISO 12185 ASTM D 1298, ASTM D 4052
Destilacija:				HRN EN ISO 3405
-95 % (v/v) predestiliranog do	°C	-	360	ASTM D 86
Količina policikličkih aromatskih ugljikovodika ³	% m/m	-	11	HRN EN 12916
Količina sumpora	mg/kg	-	50	HRN EN ISO 20846, HRN EN ISO 20884
Količina vode	mg/kg	-	200	HRN EN ISO 12937, HRN ISO 6296
Točka filtrabilnosti za razdoblje:	°C			HRN EN 116, ASTM D 6371
- od 16.4. do 30.9.		-	0	
- od 1.10. do 15.11.		-	-10	
- od 1.3. do 15.4.		-	-10	
- od 16.11. do 29.2.		-	-15	
Mazivost (wsd 1,4) na 60 °C	µm	-	460	HRN EN ISO 12156-1

4.3. Maziva ulja

Bazna maziva ulja su osnovne komponente za dobivanje motornih i industrijskih ulja. Maziva ulja služe za podmazivanje metalnih površina strojeva i uređaja jer smanjuju trenje i druge štetne posljedice, kao što su trošenje tarnih površina, nastajanje topline i gubitak energije pri radu i pokretanju strojeva ili uređaja.

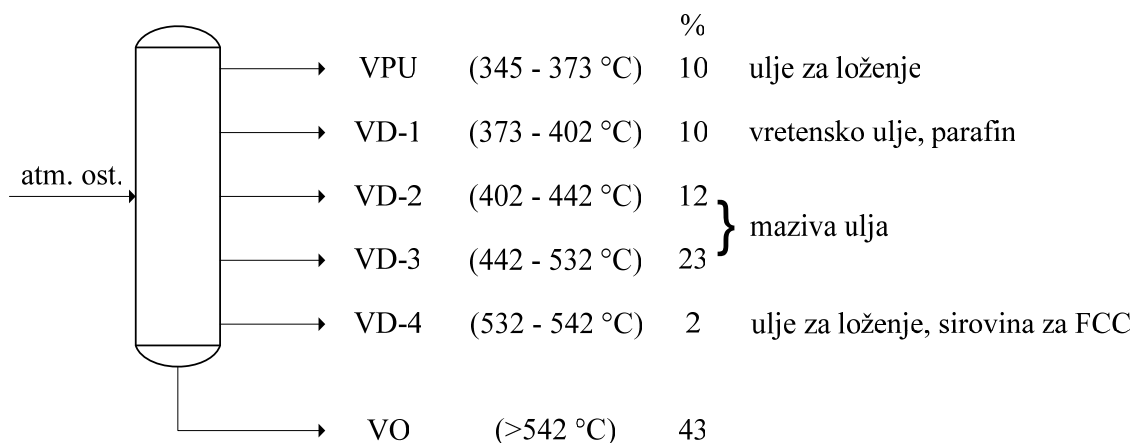
Sastojci mazivih ulja su pretežito viši ugljikovodici dobiveni od naftnih prerađevina i odgovarajućih dodataka (aditiva) koji značajno poboljšavaju jedno ili više svojstava maziva. U zavisnosti o vrsti baznog ulja i vrsti aditiva maziva ulja se bitno razlikuju po kemijskom sastavu i svojstvima, zavisno o namjeni koja može ići od podmazivanja jednostavnih uređaja do turbina i brodskih motora velike snage. Najveći dio mazivih ulja i masti proizvodi se na osnovi baznih mineralnih ulja dobivenih od naftnih prerađevina.

Postupak dobivanja baznih mazivih ulja uključuje vakuumsku destilaciju, te postupke rafinacije dobivenih uljnih destilata, radi uklanjanja nepoželjnih ugljikovodičnih i neugljikovodičnih spojeva; aromati smanjuju indeks viskoznosti, parafini povećavaju točku tečenja, sumporovi i kisikovi spojevi izazivaju koroziju i nestabilnost.

4.3.1. Procesi dobivanja mazivih ulja

1. Vakuumska destilacija

Procesom vakuumske destilacije dobivaju se uljni destilati i ostatak (slika 4.3.), kojima se kasnije poboljšavaju svojstva primjenom postupaka ekstrakcije i deparafinacije s ciljem dobivanja kvalitetnog baznog ulja (slika 4.4.).



SLIKA 4.3. Shematski prikaz procesa dobivanja mazivih ulja

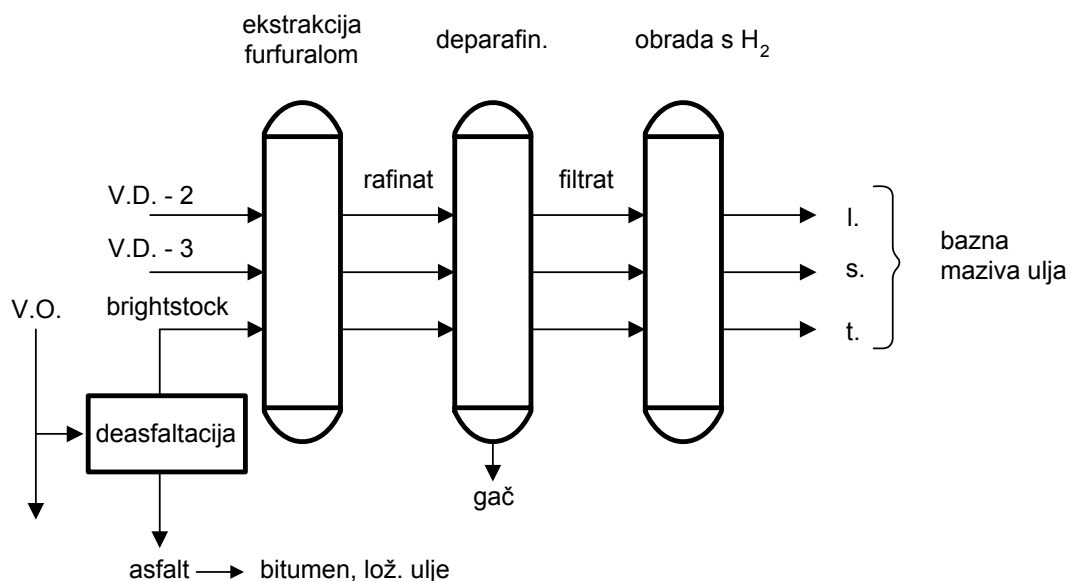
2. Procesi obrade (rafinacija otapalima)

Koriste se radi uklanjanja pojedinih spojeva iz uljnih komponenata koji narušavaju kvalitetu proizvoda. Temelji se 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:

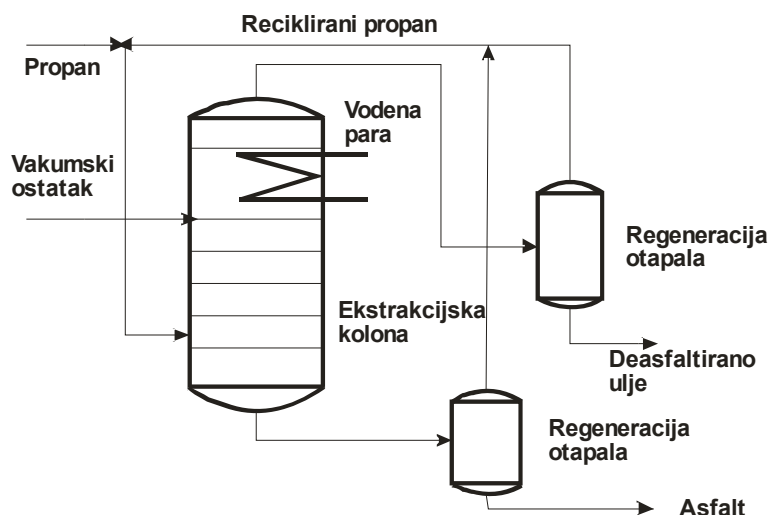


SLIKA 4.4. Shematski prikaz procesa rafinacije otapalima

Deasfaltacija

Uklanjanje asfaltnih tvari iz ostatka vakuumске 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*.

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 asfaleteni i ostatak propana pri dnu kolone. Temperatura kolone kontrolira se zagrijavanjem s vodenom parom. Parametri koji utječu na proces su: omjer sirovina/propan, tlak, temperature vrha i dna kolone. Dobar kontakt između sirovine i otapala od velike je važnosti, što se postiže punilima ili diskovima koji se nalaze unutar kolona.



SLIKA 4.5. Shematski prikaz procesa deasfaltacije

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

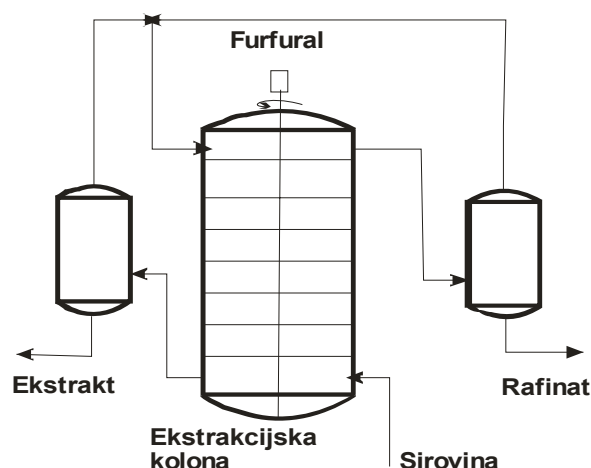
Dearomatizacija

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

Najpoznatija otapala su furfural, fenol, N-metil-2-pirolidon, koji mogu udovoljiti 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 najčešće korišteno otapalo koje ima visoku selektivnost, visoku kemijsku stabilnost bez prisutnosti kisika i relativno nisku cijenu. U prisutnosti kisika (zraka) smanjuje mu se stabilnost jer oksidacijom polimerizira, stvarajući koks i korozivne masne kiseline. Stoga je potrebno ukloniti kisik pomoću inertnog plina ili vodene pare.



SLIKA 4.6. Shematski prikaz procesa dearomatizacije

Opis procesa:

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), a iscrpак na rafinatu je 75%. Optimalna temperatura je 117°C uz tlak od 2 bara i omjer sirovina/otapalo 2 do 5/1. pri tim uvjetima postiže se optimalna topljivost i selektivnost. 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 ekstraktna s dna, te nakon destilacije, odnosno uklanjanja otapala, vraća natrag u proces. Rafinat se podvrgava deparafinaciji, a ekstrakt se dodaje bitumenu ili loživom ulju.

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.

Opis procesa:

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 filtrima. 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%.

4.3.2. Osnovna svojstva

- viskoznost
- indeks viskoznosti: definira zavisnost viskoznosti o temperaturi – izražena brojem (indeksom) na skali od 0 do 100. Velike vrijednosti indeksa viskoznosti znače male temperaturne promjene viskoznosti i obrnuto. Određuje se standardnim postupkom izračunavanja na temelju kinematičkih viskoznosti pri temperaturama od 40 i 100°C .
- oksidacijska stabilnost

4.3.3. Aditivi

Dodaju se baznim uljima radi poboljšanja svojstava mazivih ulja, kao konačnih produkata.

Poboljšivači indeksa viskoznosti

Motorno ulje mora imati potrebnu viskoznost na određenoj temperaturi. Previzkozno ulje u uvjetima niskih temperatura pokazuje negativan učinak gubitka snage motora na svladavanje visokog unutrašnjeg trenja. Ulje premale viskoznosti u uvjetima visokih temperatura izaziva ubrzano trošenje površina radi trenja, te povećanu potrošnju ulja.

Polimerni aditivi – poli (alkilstireni), polimetakrilati, kopolimer etilena i propilena i sl. mijenjaju konformaciju s temperaturom i utječu na promjenu viskoznosti.

S porastom temperature smanjuje se viskoznost ulju bez aditiva, dok prisutnost polimernog aditiva, radi povećanja isprepletenosti lanaca makromolekula s povećanjem temperature, uvjetuje porast viskoznosti ulja.

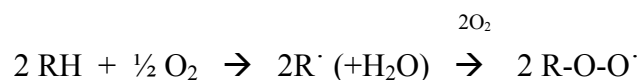
Aditivi za sniženje točke tečenja

Polimeri (polimetakrilati) – sprječavaju rast nastalih parafinskih kristala stvaranjem polimernog filma, pa tako dodatak od 0.1-1.0% aditiva može sniziti točku tečenja za $6-20^{\circ}\text{C}$.

Antioksidanti

Antioksidanti smanjuju oksidacijsku razgradnju na povišenim temperaturama (utječu na viskoznost, koroziju, boju). Oksidacija ugljikovodika zbiva se mehanizmom radikalne lančane reakcije, a započinje (reakcija inicijacije) nastajanjem slobodnih radikala.

Reakcija inicijacije sastoji se od oksidacije ugljikovodika, najprije uz nastajanje alkilnog (R^\cdot), a zatim hidroperoksidnog ROO^\cdot radikala:



U reakciji propagacije ponovno dolazi do apstrakcije vodika i nastajanja hidroperoksida koji raspadom stvara dva nova radikala:



Sporedni proizvodi razgradnje hidroperoksida jesu aldehidi, ketoni, kiseline i drugi oksidacijski spojevi. Kada se koncentracija radikala dovoljno poveća, dolazi do zaustavljanja lančane reakcije (terminacije).

Najpoznatiji antioksidansi su amini, fenoli, spojevi sumpora i fosfora – P-S antioksidansi.

Detergenti – disperzanti

Aditivi za održavanje čistoće motora, koji sprječavaju stvaranje ugljičnog sloja unutar motora ili utječu na raspršivanje već postojećeg. Primjenjuju se različiti metalno-organski spojevi ($R-COO-Me$ $R-C_{20}$ $Me = Ca, Ba, Zn, Al$) ili nemetalni spojevi (poliesteri, N-soli).

4.3.4. Klasifikacija mazivih ulja

Motorno ulje označeno s više gradacijskih brojeva je višegradacijsko ili multi-gradno, kao naprimjer 20W/40 koje označuje ulje s vrijednostima viskoznosti prema normama za oba ulja.

TABLICA 4.5. Reološka svojstva motornih ulja prema normiranim gradacijama

Oznaka ulja	$T / ^\circ\text{C}$	η^a	$\nu^b(100^\circ\text{C})$	Oznaka ulja	$\nu(100^\circ\text{C})^c$		$\nu^d(150^\circ\text{C})$
					od	do	
0 W	-35	6 200	3,8	20	5,6	9,3	2,6
5 W	-30	6 600	3,8	30	9,3	12,5	2,9
10 W	-25	7 000	4,1	40	12,5	16,3	2,9
15 W	-20	7 000	5,6	50	16,3	21,9	3,7
20 W	-15	9 500	5,6	60	21,9	26,1	3,7
25 W	-10	13 000	9,3				

^a Najveće vrijednosti dinamičke viskoznosti pri označenoj temperaturi, u mPa s (CCS metoda, ASTM D5293)

^b Najmanja vrijednost kinematičke viskoznosti ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$) pri 100°C (ASTM D445)

^c Raspon vrijednosti kinematičke viskoznosti ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$) pri 100°C

^d Najmanje vrijednosti kinematičke viskoznosti ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$) pri 150°C .

jednosti kinematičke viskoznosti ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$) pri 150°C .

5. OZNAKE

$^{\circ}\text{API}$	stupnjevi gustoće (American Petroleum Institute)
a	udaljenost središta kapljica, m
A	predeksponencijalni koeficijent Arrheniusove jednadžbe
C	specifična refrakcija
C	koncentracija tvari u vremenu reakcije t , mol m^{-3}
C_0	početna koncentracija tvari, mol m^{-3}
CB	cetanski broj
CI	cetanski indeks
d	relativna gustoća
DI	dieselski indeks
E	jakost polja, V m^{-1}
E_a	energija aktivacije, kJ mol^{-1}
F	privlačna sila među česticama, kg m s^{-1}
F	sila trenja, kg m s^{-2}
ΔG	promjena Gibbs-ove energije, kJ mol^{-1}
H	viskoznost referentnog uzorka indeksa viskoznosti 100 na 38°C , mPa s
ΔH	reakcijska entalpija (toplina reakcije), kJ mol^{-1}
I_k	indeks korelacije
IOB	istraživački oktanski broj
K	karakterizacijski broj
K	konstanta ravnoteže, dimenzija ovisi o stehiometriji reakcije
k	konstanta brzine reakcije, dimenzija ovisi o stehiometriji reakcije
L	viskoznost referentnog uzorka indeksa viskoznosti 0 na 38°C , mPa s
LHSV	prostorna brzina (volumni protok sirovine po volumenu katalizatora), h^{-1}
M	molekulska masa, kg mol^{-1}
MOB	motorni oktanski broj
n	indeks refrakcije
n	red reakcije
n_C	valna duljina crvenog svjetla (653,3 nm)
n_F	valna duljina plavog svjetla (486,1 nm)
P	opterećenje na površinu, kg m s^{-2}
Q	brzina prijenosa topline, $\text{kJ m}^{-2} \text{s}^{-1}$

r	polumjer kapljice, m
r	brzina reakcije, $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
R	opća plinska konstanta, $8,314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_A	prosječan broj aromatskim molekulama
R_N	prosječan broj naftenskih molekulama
ΔS	reakcijska entropija, kJ K mol^{-1}
U	viskoznost nepoznatog uzorka na 38°C , mPa s
u	linearna brzina, m s^{-1}
u_0	početna linearna brzina, m s^{-1}
WHSV	prostorna brzina (maseni protok sirovine po masi katalizatora), h^{-1}
X	konverzija
x,y,z	prostorne koordinate

α	konstanta proporcionalnosti
Θ	vrijeme zadržavanja katalizatora
ϕ	funkcija deaktivacije katalizatora
η	dinamička viskoznost, mPa s
μ	koeficijent trenja
ν	kinematička viskoznost, $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$

$\%C_A$	postotak ugljika u aromatskim strukturama
$\%C_N$	postotak ugljika u naftenskim strukturama
$\%C_P$	postotak ugljika u parafinskim strukturama

Kratice

FCC	katalitičko kreiranje u fluidiziranom sloju (Fluidized Catalytic Cracking)
UNP	ukapljeni naftni plin
RE	elementi rijetkih zemlji (Rare Earth)
MTBE	metil-t-butil-eter
PU	plinsko ulje
USY	ultrastabilni katalizatori
UOP	Universal Oil Products

LCU	lako cikličko ulje
BP	British Petroleum
TCU	teško cikličko ulje
MBP	mono branched paraffine
SBP	single branched paraffine
MP	metil pentan
DMB	dimetil butan
MCP	metil ciklopentan
ASTM	American Society for Testing and Material Standards

Indeksi

DK	deaktivirani katalizator
LP	lož ulje
G	gubici topline
P	produkti
RG	izgaranje koksa
RX	reakcija
S	sirovina
Z	zrak
RK	regenerirani katalizator

6. LITERATURA

I poglavlje

1. <http://www.eia.doe.gov/cabs/chron.html#a2004>
2. *INA Naftaplin 1952-2002*, Grafički zavod Hrvatske, Zagreb, 2002.
3. P. Leprince, *Conversion Process*, Part 1, Edition TECHNIP, Paris, 2001.

II poglavlje

1. W. L. Nelson, *Petroleum Refinery Engineering*, McGraw-Hill Book Company, USA, 1958.
2. Robert E. Maples, *Petroleum Refinery Process Economics*, PennWell Books, USA, 1993.
3. http://www.southerncenter.org/me_oct05_lesson1_chart1.pdf
4. Zvonimir Janović, *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2005.
5. B. Prohaska, J. Širola, *Tehnologija nafte*, INA, Zagreb, 1968.
6. Eduard Beer, *Svojstva nafte i njenih derivata*, Graphis, Zagreb, 2000.
7. G. D. Hobson, *Modern Petroleum Technology*, Part 1, 5th Ed., The Institute of Petroleum, London, 1984.
8. J. Benson, *What good are octanes?*, Chemtech, 6 (1), 16-22, 1976.
9. L. F. Hatch, S. Matar, *From Hydrocarbons to Petrochemicals – Part 2: Petroleum composition and classification*, Hydrocarbon Processing, 56 (7), 189-194, 1977.
10. D. S. C. Jones, *Element of Petroleum Processing*, John Wiley & Sons, Chichester, 1995.
11. H. I. Neuman, I. Rahimian, *Petroleum Refining*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1984.
12. B. Prohaska, *Kemijska tehnologija nafte*, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1. dio 1962 i 2. dio 1964.
13. B. Prohaska, *Preradba nafte*, Tehnička enciklopedija, Hrvatski leksikografski zavod "Miroslav Krleža", Zagreb, 9, 218-245, 1984.

III poglavlje

1. J. P. Wauquier, *Separation Process*, Part 2, Edition TECHNIP, Paris, 2000.
2. R.A. Meyers, *Handbook of Petroleum Refining Processes*, McGraw-Hill Book Company, USA, 1986.
3. J. Horak, J. Pašek, *Design of Industrial Chemical Reactors from laboratory Data*, Heyden, Prague, 1978.
4. G. D. Hobson, *Modern Petroleum Technology*, Part 2, 5th Ed., The Institute of Petroleum, London, 1984.
5. Z. Gomzi, *Kemijski reaktori*, HINUS, Zagreb, 1998.
6. G.D.Hobson, *Modern Petroleum Technology*, The Institute of Petroleum, London, 1984, p. 321.
7. G.Mc.Elhiney, *Erdöl Kohle-Ergas-Petrochem.*, **41** (1) 17 (1988).
8. M.F.Conn G.C.Connally, *Ind.Eng.Chem.* **39** 1138 (1947).
9. J.Mc.Ketta, *Petroleum Processing Handbook*, Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1992, p.420.
10. V.N.Erikh, M.G.Rasina, M.G. Rudin, *The Chemistry and Technology of Petroleum and Gas*, Mir Publishers, Moscow, 1988, p. 212.
11. R.Mone, *Ketjen Catalysts Symposium*, Akzo Chemie, Netherlands, 1982, FCC 103.
12. J.A.Rabo, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, American Chemical Society, Washington 1976, p. 17.
13. S.J.Yanik, E.J.Demmel, A.P.Humphries, R.J.Campagna, *Oil Gas J.* **83** (19) 108 (1985).
14. S.Leiby, *Oil Gas J.Special*, **90** (12) 49 (1992).
15. C.M.T Hayward, W.S.Winkler, *Hydrocarbon Process.* **69** (2) 55 (1990).
16. A.Hymphries et. al., *Hydrocarbon Process.* **70** (4) 69 (1991).
17. P.Diddams, B.Lakhanpal, S.Palonmbis, *Proceeding European Refining Technology Conference*, London, UK, October 28-30, 1996.
18. L.Kane, s.Raomanow-Garcia, D.Nakamura, *Hydrocarbon Process.* **74** (12) 35 (1995).
19. Z.Daug, J.Gu,L.Yu, *Appl.Catal.* **63** 259 (1990).
20. Corma, A.V.Orchilles, *J.Catal.* **115** 551 (1989).
21. S.Cartlidge, A.Haas, *Erdöl Kohle-Erdgas-Petrochemie*, **44** (2) 63 (1991).
22. W.S.Letzch, J.S.Magee, L.L.Upson, F.Valeri, *Oil Gas J.* **86** (44) 57 (1988).
23. G.D.L.Carter, G.Mc Elhiney, *Hydrocarbon Process.* **68** (9) 63 (1989).
24. D.J.Rawlence, *Fuel Reformulation* **4** (3) 24 (1994).
25. D.A.Keyworth, C.A.Yatsu, T.A.Reid, *Oil Gas J.* **86** (34) 51 (1988).

26. A.Corma, M.Faraldos, A.Mifsud, *Appl.Catal.* **47** 125 (1989).
27. A.Corma, V.Fornes, J.B.Monton, A.V.Orchilles, *J.Catal.* **107** 288 (1987).
28. W.C.Cheng, A.W.Peters, K.Rajogopalan, *Preprints Symposia, The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphta Formation, American Chemical Society* **34** (4) 719 (1989).
29. B.M.D.Rohchettters, C.Marcilly, C.Gueguen, J.Bousquet, *Appl.Catal.*, **58** (1) 35 (1990).
30. J.Biswas. I.E.Maxwell, *Preprints Symposia, The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphta Formation, American Chemical Society* **34** (4) 780 (1989).
31. F.N.Guerzoni, J.Abbot, *Appl.Catal. A: General*, **127** 41 (1995).
32. M.C.Galiano, U.A.Sedran, *Ind.Eng.Chem.Res.* **36** 4207 (1997).
33. T.C.Tsai, H.Y.Kung, S.T.Yu, C.T.Chen, *Appl.Catal.* **50** (1) (1989).
34. P.K.Bajpai, M.S.Rao, K.V.G.K.Gokhale, *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.* **17** (3) 223 (1978).
35. L.Pine, P.Maher, A.Wachter, *J.Catal.* **85** 466 (1984).
36. D.A.Keyworth, T.A.Reid, K.R.Kreider, C.A.Yatsu, *Oil Gas J.* **87** (22) 56 (1989).
37. W.C.Cheng, K.Rajagopalan, *J.Catal.* **119** 354 (1989).
38. G.D.L.Puente, U.Sedran, *Appl.Catal. A: General* **144** 147 (1996).
39. K.Sertić-Bionda, V.Kuzmić, M.Jednačak, *Fuel Processing Technology*, **64** 107 (2000).
40. K.R.Masters, *Fuel Reformulation*, **4** (1) 18 (1994).
41. J.Biswas, I.E.Maxwell, *Appl.Catal.* **58** 1 (1990).
42. L.L.Upson, *Hydrocarbon Process.* **60** (11) 253 (1981).
43. B.D.Kroes, C.J.Groenenboom, P.O.Connor, *New Zeolites in FCC, Ketjen Catalysts Symposium 1986, Scheveningen, May 25-28, 1986.*
44. J.Scherzer, *J.Catal.* **54** 285 (1978).
45. S.Cartlidge, G.Mc Elhiney, J.M.Thompson, *Erdöl Edgas Kohle*, **105** (10) 420 (1989).
46. T.Ino, S.Al-Khattaf, *Appl.Catal.A: General* **142** 5 (1996).
47. M.Bendiksen, E.Tangstad, T.Myrstad, *Appl.Catal A: General* **129** 21 (1995).
48. J.Biswas, I.E.Maxwell, *Appl.Catal.* **63** 197 (1990).
49. H.Farag. A.Blasetti, H.de Lasa *Ind.Eng.Chem.Res.* **33** 3131 (1994).
50. M.J.Dreiling, A.M.Schaffer, *J.Catal.* **56** 130 (1979).
51. R.M.Bruce, *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.* **19** 209 (1980).
52. J.S.Magee, M.M.Mitchell, *Fluid Catalytic Cracking and Technology, Studies in Surface Science and Catalysts, Vol. 76, Elsevier Science Publishers B.V. 1993, p. 441.*

53. A.A.Lappas, D.K.Iatridis, I.A.Vasalos, Proceedings of the Symp. Of Catalysis in Fuel Processing and Environmental Protection, American Chemical Society, Las Vegas, September 7-11, 1997, p. 583.
54. T.Chapus, H.Cauffriez, C.Marcilly, Proceedings of the Symp. on Advances in FCC Conversion Catalysts, American Chemical Society, New Orleans, March 24-29, 1996, p. 365.
55. R.H.Harding, X.Zhao, K.Qian, K.Rajagopalan, W.C. Cheng, Proceedings of the Symp. on Petroleum Chemistry and Processing, American Chemical Society, Chicago, August 20-25, 1995, p. 762.
56. F.N.Guerzoni, J.Abbot, J.Catal. **147** 393 (1994).
57. K.Sertić-Bionda, V.Kuzmić, M.Fabulić-Ruszkowski, Kem.Ind. **48** (11) 391 (1999).
58. J.Abbot, B.W.Wojciechowski, J.Catal. **109** 274 (1988).
59. E.L.Leuenberger, Oil G.J. **86** (12)
60. J.R.Anderson, M.Boudart, Catalysis Science & Technology, Vol.1. Springer Verlag, Berlin, 1981., p. 262-274.
61. M.E.R. Vizcaya, O.Novaro, J.M.Ferreira, R.Gomez, J.Catal. **51** 108 (1978).
62. V.Krishnasamy, K.Balasubramanian, J.Catal. **90** 351 (1984).
63. D.B. Ayo, A.A.Susu, Appl. Catal. **40** 1 (1988).
64. H.D. Lanh, H.S. Thoang, H.Lieske, J.Völter, Appl. Catal. **11** 195 (1984).
65. J.H.Sinfelt, H.Hurwitz, R.A.Schulman, J.Phys.Chem. **64** 1559 (1960).
66. P.A. Van Trimont, G.B.Marin, G.F. Froment, Ind.Eng.Chem.Fundam. **25** 544 (1986).
67. K.Jothimurugesan, S.Bhatia, R.D.Srivastava, Ind. Eng. Chem.Fundam. **24** 433 (1985).
68. R.W. Coughlien, A.Hasan, K.Kawakami, J.Catal. **88** 163 (1984).
69. A.Corma, R.Cid, A.L.Agudo, Can.J. Chem.Eng. **57** 638 (1979).
70. J.A.Rabo, P.E.Pickert, R.L. Mays, Ind.Eng.Chem. **53** (9) 733 (1961).
71. F.G.Ciapetta, J.B.Hunter, Ind.Eng.Chem. **45** 147 (1953).
72. J.H.Sinfelt, H.Hurwitz, J.C.Rohrer, J.Catal. **1** 481 (1962).
73. F.G.Ciapetta, J.B.Hunter, Ind.Eng.Chem. **45** 155 (1) (1953).
74. P.A.Van Trimpont, G.B.Marin, G.F. Froment, Ind.Eng.Chem. Res. **27** 51 (1988).
75. J.H.Sinfelt, J.C.Rohrer, J.Phys.Chem. **65** 178 (1961).
76. M.Selman, A.Voorhies, Ind.Eng.Chem. Prod.Res.Dev. **14** (2) 118 (1975).
77. M.J.Sterba, V.Hearsel, Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev. **15** (1) 3 (1976).
78. J.H.Sinfelt, H.Hurwitz, J.C.Rohrer, J.Phys.Chem. **64** 892 (1960).
79. J.H.Sinfelt, Ind.Eng.Chem. Fundam, **25** 2 (1986).

80. B.H.Davis, P.B.Venuto, J.Catal. **15** 363 (1969).
81. H.Hoog, J.Verheus, F.J.Zuiderweg, Trans Faraday, Soc. **35** 993 (1939).
82. E.Christoffel, F.Fetting, H.Vierrath, J.Catal. **40** 349 (1975).
83. A.W. Chester, J.Catal. **86** 16 (1984).
84. F.M.Dautzenberg, J.C.Platteeuw, J.Catal. **19** 41 (1970).
85. H.Zimmer, V.V.Rozanov, A.V.Sklyarov, Z.Paal, Appl. Catal. **2** 51 (1982).
86. V.K.Shum, J.B.Butt, N.M.H.Sachtler, Appl.Catal. **11** 151 (1984).
87. S.Sivasanker, S.R. Padalkar, Appl.Catal. **39** 123 (1988).
88. J.C.Rohrer, H.Hurwitz, J.H.Sinfelt, J.Phys.Chem. **65** 1458 (1961).
89. H.S.Taylor, H.Fehrer, J.Am.Chem. Soc. **63** 1387 (1941).
90. W.P.Hettinger, C.D.Keith, J.L.Gring, J.W.Teter, Ind.Eng.Chem. **47** 719 (1955).
91. G.M.Twigg, Trans Faraday Soc. **35** 1006 (1939).
92. P.A.Van Trimpont, G.B.Marin, G.F.Froment, Appl.Catal. **24** 53 (1986).
93. J. H.Sinfelt, J.Phys.Chem. **68** 344 (1964).
94. J. H.Sinfelt, D.J.C.Yates, J.Catal. **8** 82 (1967).
95. J.H. Sinfelt, J.L.Carter, D.J.C. Yates, J.Catal. **24** 283 (1972).
96. G.A. Martin, J.Catal. **60** 345 (1979).
97. J.H.Sinfelt, J.Catal. **29** 308 (1973).
98. C.J. Machiels, R.B.Anderson, J.Catal. **58** 253 (1979).
99. G. Leclercq, L.Leclercq, R.Maurel, J.Catal. **44** 68 (1976).
100. G. Leclercq, L.Leclercq, R.Maurel, J.Catal. **50** 87 (1977).
101. G. Leclercq, L.Leclercq, L.M.Bouleau, s.Pietrzyk, R.Maurel, J.Catal. **88** 8 (1984).
102. J.P. Brunelle, A.Sugier, J.F. Le Page, J.Catal. **43** 273 (1976).
103. H.C. Yao, M.Shelef, J.Catal. **56** 12 (1979).
104. M.Boudart, L.D. Ptak, J.Catal. **16** 90 (1970).
105. G. Leclercq, S.Pietrzyk, M.Peyrovi, M.Karroua, J.Catal. **99** 1 (1986).
106. G.D. Angel, B.Coq, R.Dutartre, F.,Figueras, J.Catal **87** 27 (1984).
107. C.G. Myers, G.W. Munns, Ind.Eng.Chem. **50** 1727 (1958).
108. J.H. Sinfelt, J.C.Rohrer, J.Phys.Chem. **66** 1559 (1962).
109. J.L. Carter, J.A.Cusumano, J.H.Sinfelt, J.Catal. **20** 223 (1971).
110. A. Cimino, M.Baudart, H.Taylor, J.Phys.Chem. **58** 796 (1954).
111. J.H. Sinfelt, W.F.Taylor, D.J.C.Yates, J.Phys.Chem. **69** 95 (1965).
112. J.H. Sinfelt, J.Catal. **27** 468 (1972).
113. J.H. Sinfelt, D.J.Yates, J.Catal. **10** 362 (1968).

114. G.M. Bickle, J.Biswas, D.D.Do, Appl.Catal. **36** 259 (1988).
115. S. Sivasanker, A.V.Ramaswamy, J.Catal. **37** 553 (1975).
116. M. Wilde, T.Stolz, R.Feldhaus, K.Anders, Appl.Catal. **31** 99 (1987).
117. G.M. Bickle, J.N.Beltramini, D.D.Do, Ind.Eng.Chem.Res, **29** 1801 (1990).
118. C.R. Apesteguia, T.F.Garetto, C.E. Brema, J.M.Parera, Appl.Catal. **10** 291 (1984).
119. J.M. Parera, R.J.Verderone, C.L.Pieck, E.M.Traffano, Appl.Catal. **23** 15 (1986).
120. V.K. Shum, J.B.Butt, W.M.H.Sachtler, J.Catal. **96** 371 (1985).
121. G.F. Froment, Chem.Eng.Sci. **42** (5) 1073 (1987).
122. R.B. Smith, Chem.Eng.Prog. **55** (6) 76 (1959).
123. G.B. Marin, G.F. Froment, Catalysts in Petroleum Refining 1989, Elsevier Sci.Publ.B.V.Amsterdam, 1990, p. 497.
124. G.B. Marin G.F.Froment, Chem.Eng.Sci. **37** (5) 759 (1982).

IV poglavlje

1. R. M. Mortier, S. T. Orszulik, *Chemistry and Technology of Lubricants*, Blackie Academic & Professional, London, 1997.
2. J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel Dekker Inc., New York, 1980.
3. J. H. Gary, G. E. Handwerk, *Petroleum Refining Technology and Economics*, Mercel Dekker, New York, 1975.
4. Josip Širola, *Naftna goriva*, INA, Zagreb, 1968.
5. Emir Cerić, *Tehnologija nafte*, Školska knjiga, Zagreb, 1984.
6. *Studija o utjecaju kvalitete goriva na motorna vozila u Republici Hrvatskoj*, 3. poglavlje: Postjeća motorna goriva na hrvatskom tržištu i njihove karakteristike, Hrvatski autoklub, Zagreb, srpanj 2006.