

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

**Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju**

Zagreb, Savska cesta 16 / II



# **ZAŠTITA OKOLIŠA U PRERADBI NAFTE**

Prof. dr. sc. Katica Sertić - Bionda

# NAČINI PROVJERE ZNANJA

- ☐ Kolokviji (ukupno 3)
  
- ☐ Pismeni i usmeni ispit
  
- ☐ Ocjenjivanje:
  - ☐ Kolokvij
  - ☐ Pismeni i usmeni ispit
  - ☐ Laboratorijske vježbe
  - ☐ Dolazak na predavanja

**NAFTA**

# NAFTA

## Zalihe

Svijet:  $\sim 400 \times 10^9$  t – dokazane:  $160 \times 10^9$  t nafte (  $200 \times 10^{12}$  m<sup>3</sup> prirodnog plina)

Hrvatska:  $\sim 30 \times 10^6$  t nafte (  $30 \times 10^9$  m<sup>3</sup> prirodnog plina)

## Raspored svjetskih zaliha

( udjeli od ukupno  $160 \times 10^9$  t)

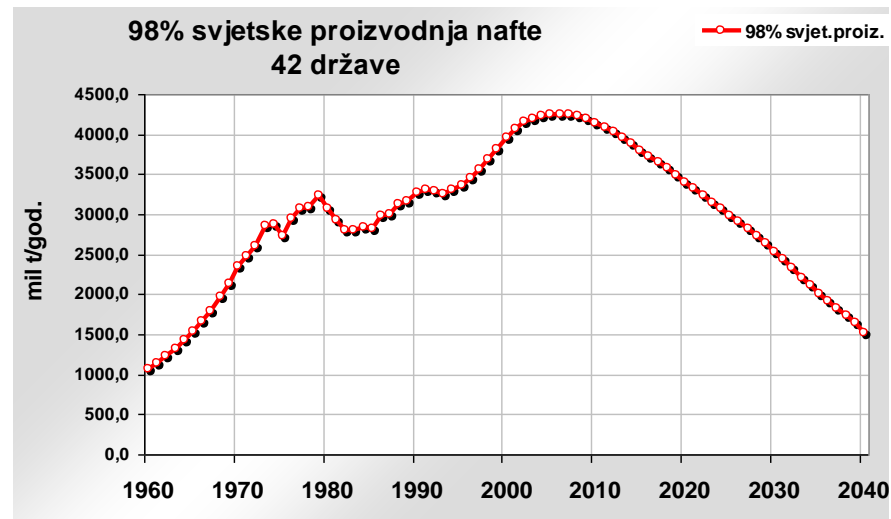


# NAFTA

## Proizvodnja

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

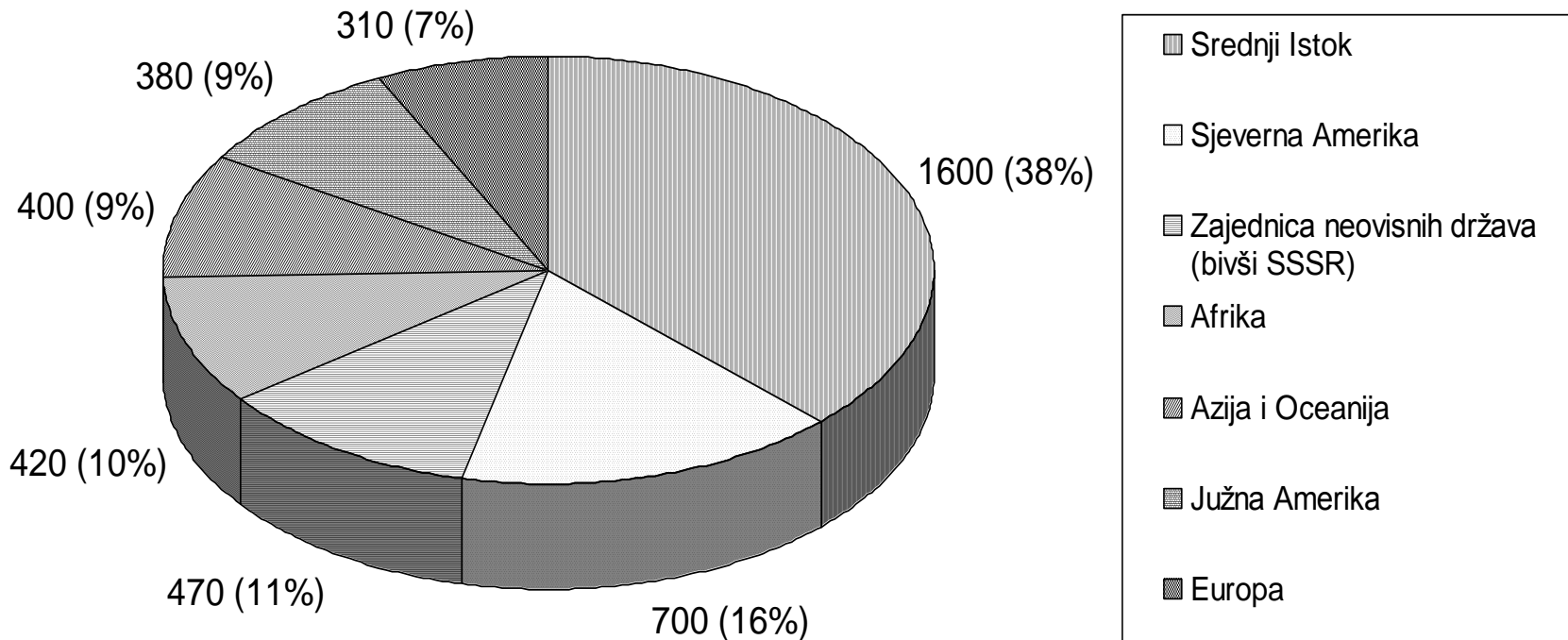
**Svjetska proizvodnja:  $\sim 4,3 \times 10^9$  t/g.**



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

# NAFTA

Svjetska proizvodnja nafte,  $10^6$  t/god.



# NAFTA

## Proizvodnja – potrošnja

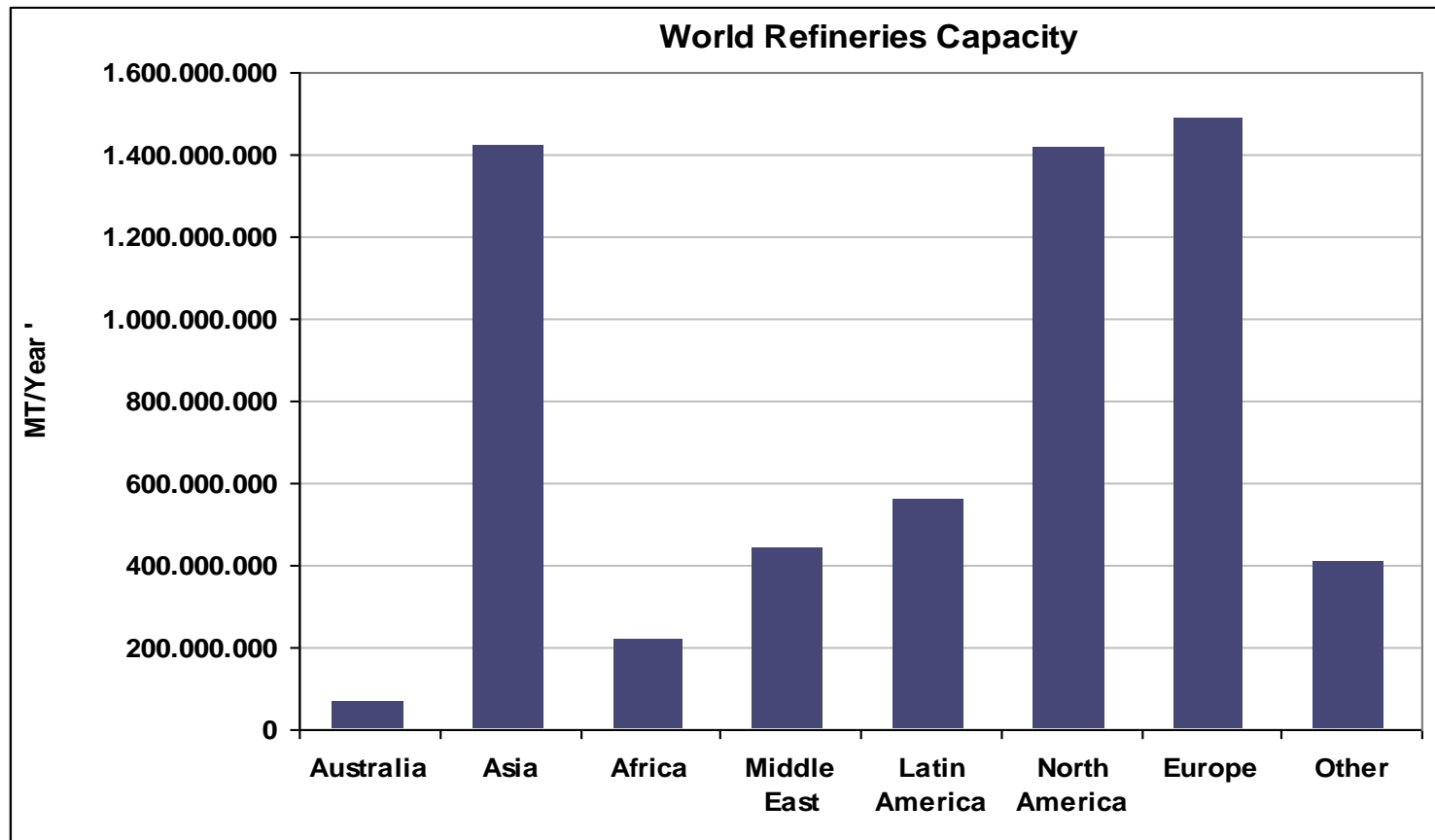
Proizvode naftu 2006. god.		Koriste naftu 2006. god.	
Država	%	Država	%
Saudijska Arabija	12,1	USA	25,0
FSU	10,7	Japan	8,0
USA	8,5	China	5,0
Iran	6,0	Russia	4,0
Iraq	6,0	Germany	4,0
UAE	5,3	S.Korea	3,0
Kuwait	4,9	Italy	3,0
Venezuela	4,7	France	3,0
Mexico	4,0	England	3,0

Potrošnja → energija: 90%  
kemijski proizvodi: 10%

# NAFTA

- Prerada nafte

## Svjetski rafinerijski kapaciteti





# NAFTA

## Hrvatski rafinerijski kapaciteti:

Rafinerije goriva:	Kapacitet (t/g)
Rafinerija u Rijeci	3-3.5x10 <sup>6</sup>
Rafinerija u Sisku	2-2.2x10 <sup>6</sup>
Rafinerije maziva: Rijeka (Mlaka), Maziva Zagreb d.o.o.	

## Modernizacija rafinerija:

- proširenje kapaciteta na 7.7x10<sup>6</sup>
- Podizanje kvalitete proizvoda u skladu s EU standardima

Proizvodi: motorni benzini, dizelska goriva, aviogoriva, UNP, maziva

Tržišta: domaće ~ 80% udjela,

vanjska : BiH ~60% udjela, Slovenija, Srbija, Kosovo,

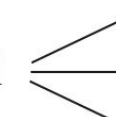
C.Gora (s tendencijom povećanja udjela na tržištu).

# **KEMIJSKI SASTAV NAFTE**

# KEMIJSKI SASTAV NAFTE

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

Elementarni sastav nafte – prosječno (%):

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

parafini: n-, izo-, granati  
cikloparafini (= nafteni )  
aromati → derivati benzena

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



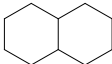
# KEMIJSKI SASTAV NAFTE

## Primjer sastava nafte – Ponca City (SAD):


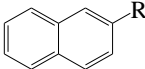
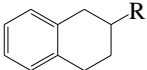
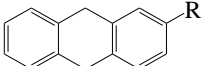
### 1. Parafini

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%

---

$\Sigma = 100\%$

# KEMIJSKI SASTAV NAFTE

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

1. Lakši plinoviti parafini, C1–C4,
  - otopljeni u nafti ili u ležištima prirodnog plina; pretežno metan, etan, propan, butan, izobutan i 2,2-dimetilpropan.
2. Kapljeviti parafini, C5–C17,
  - najzastupljeniji parafinski ugljikovodični spojevi u nafti
  - temperatura vrelišta raste s porastom molekulske mase.
  - povećanjem broja ugljikovih atoma parafinskih spojeva raste i broj mogućih izomera (C6...5 izomera, C12.. .355 izomera, C18.. .60532 izomera)
3. Čvrsti parafini, C16–C78,
  - prisutni u svim naftama, otopljeni ili dispergirani, s udjelima 1 - 5% (20% posebne)
  - do C36 – dest. uljne frakcije, iznad C36 – dest. ostatak

# KEMIJSKI SASTAV NAFTE

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

1. Monociklički cikloparafini:

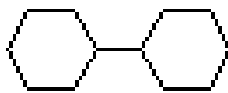


ciklopentan

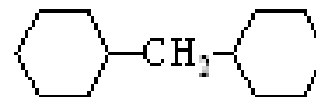


cikloheksan

2. Biciklički cikloparafini (združeni prsteni):

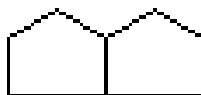


dicikloheksil

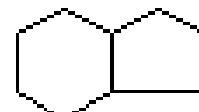


dicikloheksilmetan

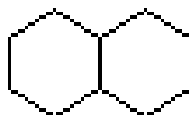
3. Kondenzirani cikloparafini:



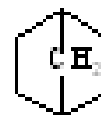
diciklo(3,3,0)oktan  
**pentalan**



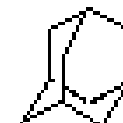
diciklo(4,3,0)nonan  
**hidrindan**



diciklo(4,4,0)dekan  
**dekalin**



diciklo(2,2,1)heptan  
**norbornan**

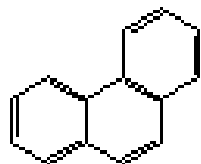


$C_{10}H_{16}$   
**adamantan**

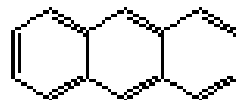
# KEMIJSKI SASTAV NAFTE

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

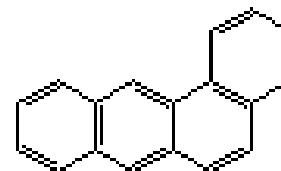
Derivati  
naftalena:



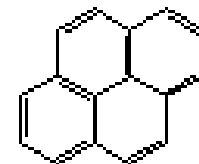
fenentren + CH<sub>3</sub>



antracen



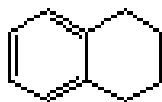
benzantracen



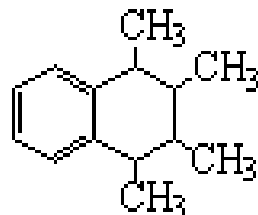
piren + CH<sub>3</sub>

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

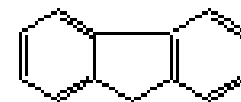
Hibridni ugljikovodici:



tetralin



1,2,3,4-tetrametil tetralin



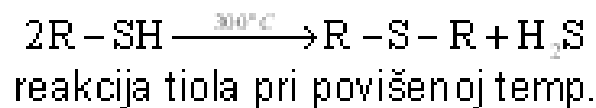
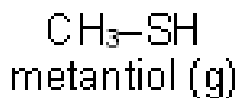
fluoreni

# KEMIJSKI SASTAV NAFTE

**Sumporovi spojevi** – najvažniji heteroatomske organske spojeva u nafti s udjelom između 0.1 i 2 % (iznimno do 7 %) i više od 200 različitih spojeva. Kisela (“sour”) nafta ~ 3,7 ml H<sub>2</sub>S / l.

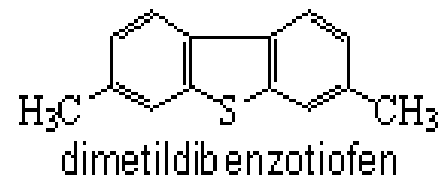
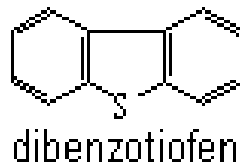
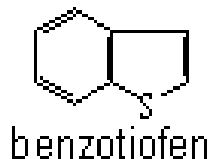
Najčešći: sumporovodik, merkaptani (tioli), sulfidi, disulfidi, i tiofeni; vrlo korozivni, katalitički otrovi.

1. Merkaptani (tioli) - opća formula: R-SH, korozivni, neugodnog mirisa (etilol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-SH, osjeća se pri konc. 0.6-0.02 mg/kg).



2. Sulfidi - opća formula: R-S-R, disulfidi: R-S-S-R,  
polisulfidi: R-S<sub>n</sub>-R



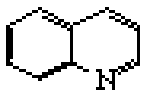
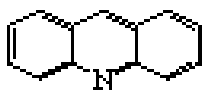

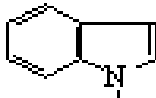

3. Tiofeni



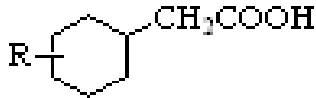
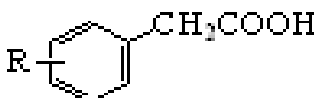



# KEMIJSKI SASTAV NAFTE

**Dušikovi spojevi** – prisutni u nafti u udjelima koji variraju između 0.02 i 1.5 %, a mogu biti bazični i neutralni.

1.	Bazični (~30%)	 piridin	 indolin	 kinolin	 amidin
2.	Neutralni (~70%)	 pirol	 indol	 karbazol	porfirin + kompleksi sa V, Ni, Fe

**Kisikovi spojevi** – prisutni u nafti u različitim oblicima organskih spojeva u udjelima manjim do 2%. Organski kisikovi spojevi su pri višim temperaturama vrlo korozivni, posebno za Pb, Zn i Cu.

Karboksilne kisljine:	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ alifatske	 monocikličke naftenske	 aromatske	+ dicikličke
	$\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$ esteri	$\text{R}-\text{CONH}-\text{R}'$ amidi	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ ketoni	 benzofuran

# KEMIJSKI SASTAV NAFTE

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

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

1. Cink, titanij, kalcij i magnezij 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, nikal i dio željeza nalaze se u obliku spjeva topljivih u nafti. Nikal i vanadij često stvaraju i komplekse s porfirinom – katalitički otrovi.

# **SVOJSTVA NAFTE I NAFTNIH FRAKCIJA**

# SVOJSTVA NAFTE I NAFTNIH FRAKCIJA

## 1. Fizikalna svojstva

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

# SVOJSTVA NAFTE I NAFTNIH FRAKCIJA

## 2. Toplinska svojstva

### A. Svojstva isparljivosti

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

### B. Niskotemperaturna svojstva

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

# SVOJSTVA NAFTE I NAFTNIH FRAKCIJA

## 3. Optička svojstva

- Indeks refrakcije

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

# KLASIFIKACIJA I KARAKTERIZACIJA NAFTE

## 1. Korištenjem empirijskih izraza

- **Karakterizacijski broj ( K )**

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

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

# KLASIFIKACIJA I KARAKTERIZACIJA NAFTE

- **Indeks korelacije ( $I_k$ )**

Drugi važan empirijski izraz koji se koristi u karakterizaciji naftnih frakcija je indeks korelacije ( $I_k$ ), ( potječe od američkog rudarskog instituta „Bureau of Mines“), a definiran je jednadžbom:

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

d.....relativna gustoća

T.....prosječna temperatura vrenja, K

Vrijednosti K i  $I_k$  različite su za različite tipove nafti ili naftnih frakcija.



# KLASIFIKACIJA I KARAKTERIZACIJA NAFTE

## 2. Metodama strukturno-grupne analize

- **n - d - M metoda**

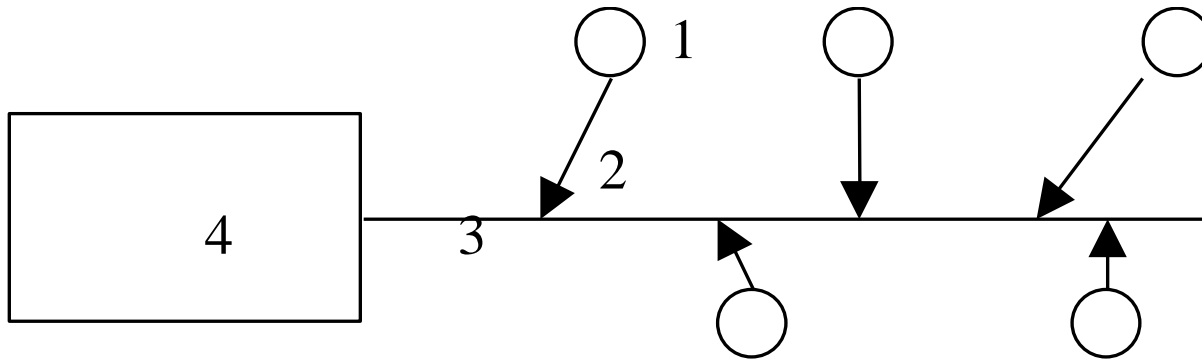
- Tadem (1947 god.) – poboljšanje prethodnih metoda u području SGA – temeljena na otkriću linearnih ovisnosti između sastava i fizikalnih značajki naftne frakcije.
- Korištenjem empirijskih izraza i nomograma određuju se:
  1. „Raspodjela ugljika“ - postotak ugljika u aromatskim ( $\%C_A$ ), naftenskim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

# PRIDOBIVANJE NAFTE

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

# SABIRANJE NAFTE

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



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

# PRIPREMA NAFTE ZA TRANSPORT

**Sirova nafta (1t ):** Plinovi:  $H_2S$ ,  $CO_2$ , C1-C4 (50-100 m<sup>3</sup>)  
Voda ( 200-300 kg ) + otop. soli +  
nečistoće

- **Odvajanje plina**

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

- **Odvajanje vode**

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

# TRANSPORT NAFTE

**Transport nafte:** sabirna stanica → rafinerija

- **Naftovodi**

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

- **Brodovi**

- **Željezničke cisterne**

- **Auto cisterne.**

# ODSOLJAVANJE NAFTE

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