

**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

# PROCESI PRERADE NAFTE

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

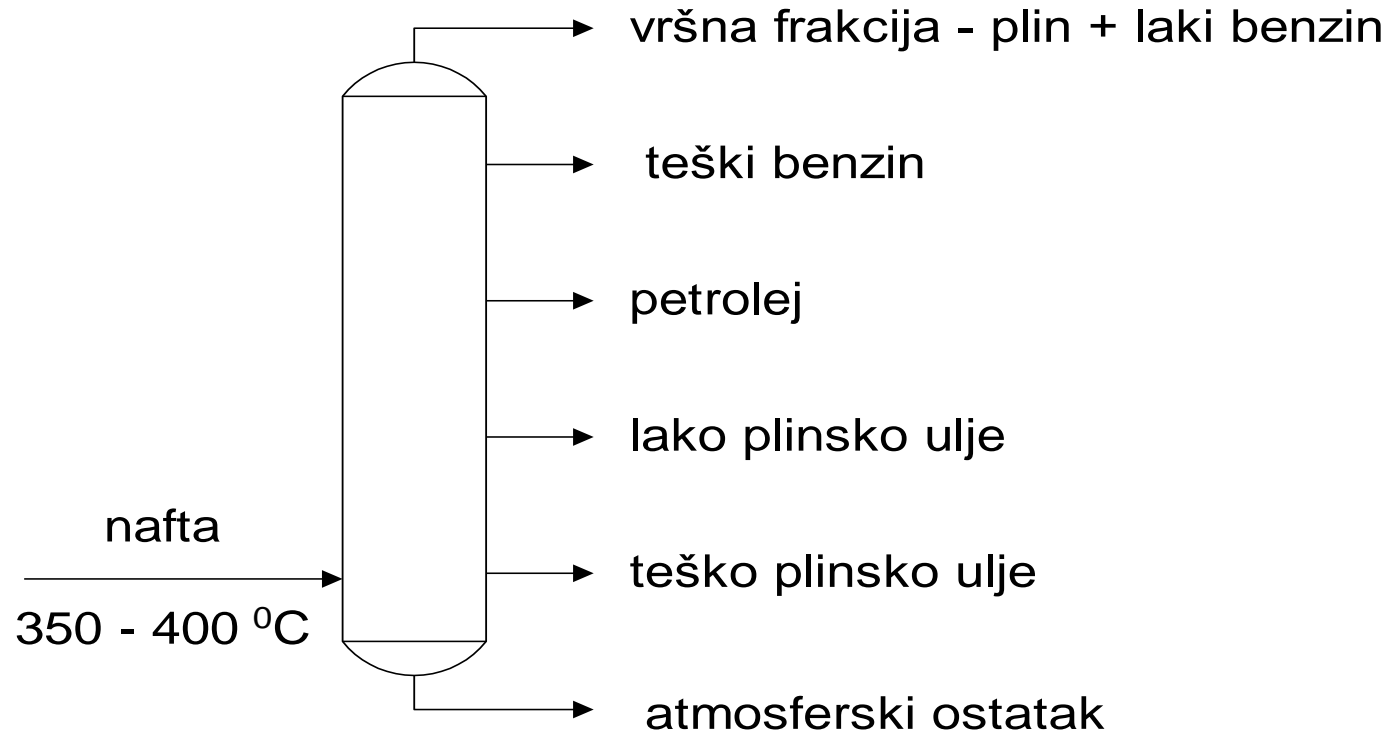
# PROCESI PRERADE NAFTE

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

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

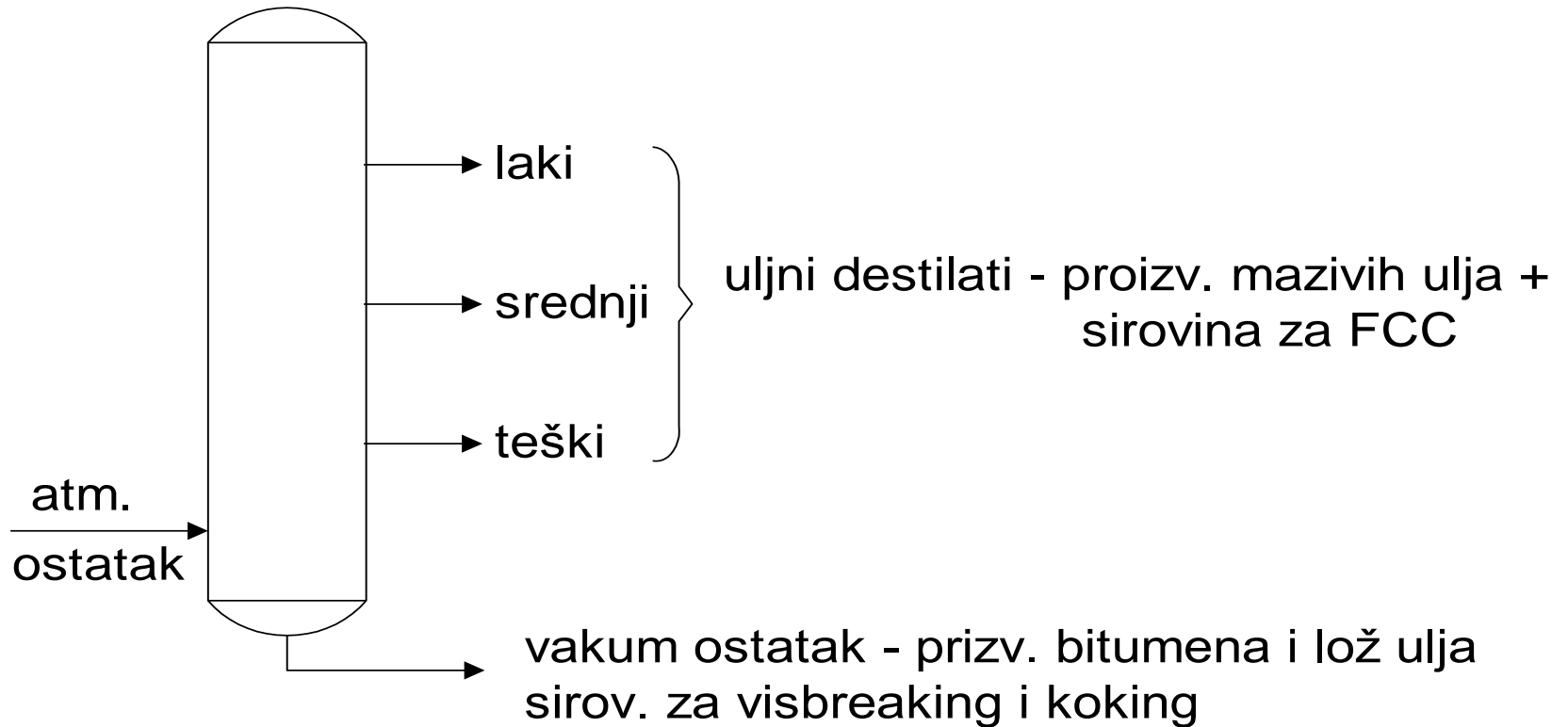
# DESTILACIJA

## 1. Primarna = atmosferska = topping



# DESTILACIJA

## 2. Vakuum destilacija (4 – 11 kPa)



# PROCESI KREKIRANJA

## 1. Toplinsko (termičko) krekiranje

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



Komercijalni procesi:

- a) Lom viskoznosti (visbreaking): blaži oblik toplinskog krekiranja  
Cilj: smanjenje viskoznosti i točke tečenja dest. ostataka -  
poboljšanje kvalitete loživih ulja.

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

# PROCESI KREKIRANJA

- b. Koksiranje: proizvodnja koksa, uz dobivanje manjih prinosa lakših frakcija

Sirovina: atmosferski i vakuum ostatak + ostatak visbreakinga

Proces:

- Komorno, produženo koksiranje
  - Koksiranje u fluidiziranom sloju
- } frakcioniranje +  
kalcinacija

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

# PROCESI KREKIRANJA

## 2. Katalitičko kreiranje (FCC)

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

Temeljne reakcije karbokationa:

- $\beta$ -cijepanje dugolančanog karbokationa
- izomerizacija
- prijelaz vodika
- dehidrogenacija naftena

Procesi:

- u fluidiziranom sloju katalizatora
- u pokretnom sloju katalizatora

Produkti: plin, benzin, cikličko ulje, ostatak



# PROCESI KREKIRANJA

## 3. Hidrokreiranje

Procesi:    benzin                                    →    ukapljeni naftni plin  
              lagano plinsko ulje →    lagani benzin  
              teško plinsko ulje →    teški benzin

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

Cilj: dobivanje benzina iz plinskih ulja (u dva stupnja)

1. reaktor: hidrogenacija - katalizator: Ni (Co)+Mo/AlO<sub>3</sub>
2. reaktor: krekiranje – kiseli katalizator: zeolit

Frakcionacija: plin, benzin, plinsko ulje, ostatak - recirkulacija

# PROCESI PREGRADNJE MOLEKULA

## 1. Katalitički reforming

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

Reakcije:

- aromatizacija
- izomerizacija
- hidrokrekiranje

Proces:

Benzin (pr. aromati 10%, nafteni 30%, parafini 60%)  
(frakcija: 75-190 °C)

Hidrodesulfurizacija (Ni(Co) – Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Reforming: 3 reaktora, Pt + Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (platforming)

Procesi: 1. s nepokretnim slojem katalizatora

2. s kontinuiranom regeneracijom katalizatora

# PROCESI PREGRADNJE MOLEKULA

## 2. Izomerizacija

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

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

Procesi:

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



izomerizat (veći O.B)

# PROCESI POVEĆANJA MOL. MASE

## 1. Alkilacija

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

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

## 2. Oligomerizacija (Polimerizacija)

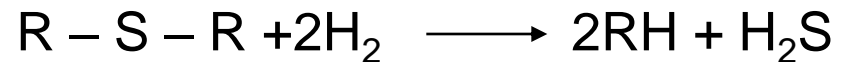
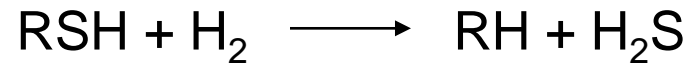
Sirovina: plinska frakc. (topl. krek. + FCC)  $\rightarrow$  benzin visokog O.B.

propen, buten  $\longrightarrow$  C8, C12, C16 - alkeni

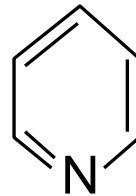
# PROCESI OBRADJE VODIKOM

- Prosesi blage hidrogenacije uz potrošnju  $\sim 20 \text{ m}^3 \text{ H}_2 / \text{m}^3$  sirovine.
- Katalizator: (Ni(Co) – Mo /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

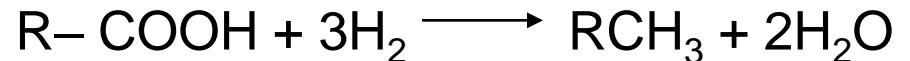
## 1. Hidrodesulfurizacija



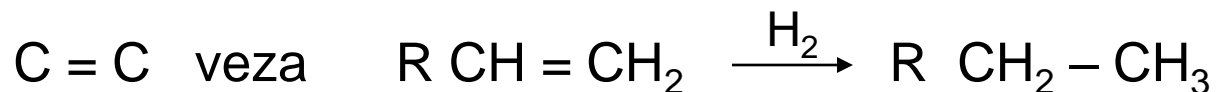
## 2. Hidrodenitrifikacija



## 3. Hidrodeoksigenacija



## 4. Hidrogenacija



# OSTALI PROCESI OBRADE

## 1. Odvajanje S spojeva iz frakcije plina i lakog benina:

- **Merox proces:** uklanja  $H_2S$ , a merkaptane oksidacijom prevodi u disulfide
- **Claus proces:**  $H_2S$  prevodi u elementarni sumpor

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

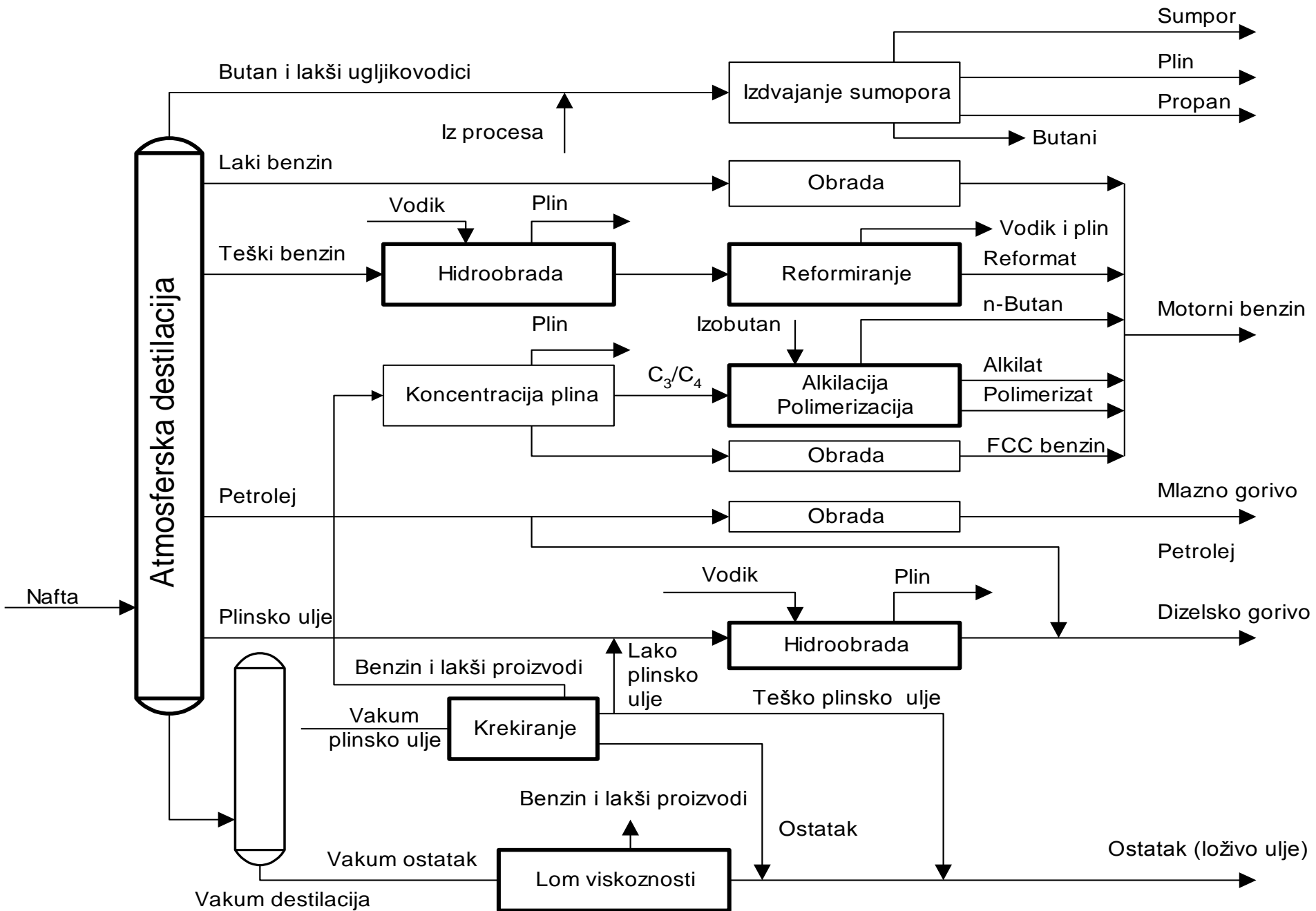
- **Rafinacija otapalima** (solventna ekstrakcija)

a. Deasfaltacija: uklanjanje asfalta i parafinskih voskova iz vakuum destilata za proizvodnju baznih mazivnih ulja - poboljšavaju se svojstva uljne komponente (viskoznost, točka tečenja, itd.)

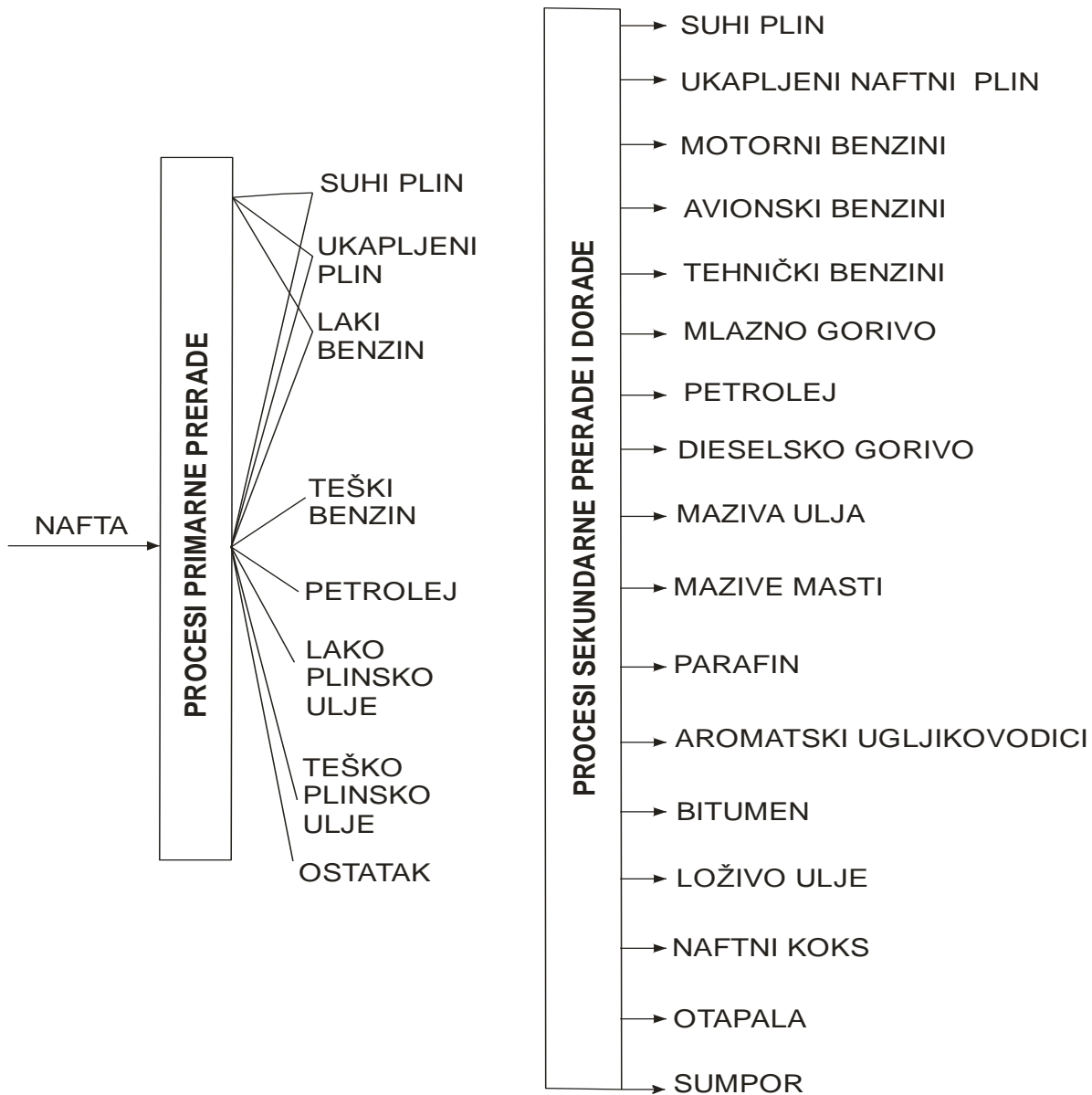
b. Odvajanje aromata iz vakuum destilata za proizvodnju baznih mazivnih ulja - motorna ulja.

Aromati smanjuju indeks viskoznosti.

c. Odvajanje aromata iz petroleja – stvaraju čađu kod sagorijevanja petroleja.



# PROIZVODI





# TEMELJNI PROIZVODI

## MOTORNI BENZINI

- Pogonska goriva za motore s unutarnjim izgaranjem u kojima se goriva smjesa inicijalno pali električnom iskrom (Otto 1878.).
- Složene smjese tekućih ugljikovodika ( $C_5$  do  $C_{10}$ ) i dodataka s područjem destilacije  $T_v = 30$  do  $200$  C
- Dobivaju se namješavanjem frakcija primarne i sekundarne prerade nafte (procesu krekiranja, reformiranja, alkilacije, izomerizacije itd.) i dodataka (aditiva).

## DIZELSKA GORIVA

- Smjese petrolejske frakcije i frakcije lakog plinskog ulja ( $C_{12}$  do  $C_{25}$ ) sa područjem destilacije  $T_v = 160 - 360^\circ\text{C}$
- Pogonska goriva za motore u kojima se goriva smjesa samostalno pali u atmosferi vrućeg stlačenog zraka. (R. Diesel 1897).

# TEMELJNI PROIZVODI

## LOŽIVA ULJA

- Dobivaju se namješavanjem plinskih ulja i ostataka primarne i sekundarne prerade, teškog cikličkog ulja, aromatskog ekstrakta dobivenog procesom ekstrakcije otapalima, itd.
- koriste se kao goriva u industriji i domaćinstvima.

## MAZIVA ULJA

- Složene smjese viših ugljikovodika, dobivenih miješanjem baznog mineralnog ulja i odgovarajućih dodataka (aditiva).
- koriste se za podmazivanje metalnih površina strojeva i uređaja, radi smanjenja trenja i drugih štetnih posljedica; trošenje tarnih površina, gubitak energije pri radu i pokretanju strojeva ili uređaja.

# TEMELJNI PROIZVODI

## BITUMEN

- Po sastavu je smjesa različitih ugljikovodika s molekulama kisika, sumpora i dušika, te vrelištem do  $T_v=525^{\circ}\text{C}$
- proizvodi se oksidacijom vakuum ostataka nafte
- koristi se kao cestograđevni i industrijski: sve vrste izolacija i pokrivanja, elektroindustrija, industrija gume, izrada premaza, lakova, itd.

## KOKS

- Dobiva se procesom koksiranja iz teških sirovina (ostataka vakuum i atm. destilacije, visbreakinga, itd.)
- tzv. igličasti (premium) koks koristi se za izradu elektroda, koje se primjenjuju u proizvodnji aluminija, a spužvasti (regular) koks niže kvalitete koristi se kao gorivo u termoelektranama.