

# Utjecaj procesnih parametara fluidiziranog katalitičkog krekiranja (FCC) na kvalitetu osnovnih proizvoda

---

Juraković, Matea

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:885363>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom](#).

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-09**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA FLUIDIZIRANOG  
KATALITIČKOG KREKIRANJA (FCC) NA KVALITETU OSNOVNIH  
PROIZVODA

DIPLOMSKI RAD

MATEA JURAKOVIĆ

Matični broj: 317

Split, veljača 2023.



SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET  
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE  
SMJER: MATERIJALI

UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA FLUIDIZIRANOG  
KATALITIČKOG KREKIRANJA (FCC) NA KVALITETU OSNOVNIH  
PROIZVODA

DIPLOMSKI RAD

MATEA JURAKOVIĆ

Matični broj: 317

Split, veljača 2023.

UNIVERSITY OF SPLIT  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
ORIENTATION: MATERIALS

INFLUENCE OF PROCESS PARAMETERS OF FLUIDIZED CATALYTIC  
CRACKING (FCC) ON THE QUALITY OF BASIC PRODUCTS

DIPLOMA THESIS

MATEA JURAKOVIĆ

Parent number: 317

Split, February 2023

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij Kemijska tehnologija, smjer: Materijali

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 25. ožujka 2022.

**Mentor:** prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić

**Pomoć pri izradi:** Katja Cvitanović, dipl. inž. kem. tehnol.

### UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA FLUIDIZIRANOG KATALITIČKOG KREKIRANJA (FCC) NA KVALITETU OSNOVNIH PROIZVODA

Matea Juraković, 317

**Sažetak:** Proces fluidiziranog katalitičkog kreiranja (engl. *fluidized catalytic cracking (FCC)*) jedan je od najvažnijih sekundarnih procesa rafinerijske prerade nafte. U Rafineriji nafte Rijeka INA d.d., FCC postrojenje izgrađeno je 1981. godine prema američkoj tehnologiji *UOP*, a sastoji se od katalitičke sekcije, sekcije za frakcioniranje, sekcije koncentracije plina te sekcije za merkaptansku oksidaciju (engl. *merox*) plina i benzina. Osnovna svrha procesa je cijepanjem ugljikovodičnih molekula težih frakcija nafte (ostatka procesa hidrokrekiranja, vakuumske plinske ulje) dobiti lakše i vrijednije proizvode ugljikovodika pri visokoj temperaturi i umjerenom tlaku u prisustvu fino raspodijeljenog zeolitnog katalizatora. Glavni proizvod procesa je FCC benzin, jedna od temeljnih sastavnica motornog benzina za komercijalnu upotrebu te ukapljeni naftni plin (UNP), koji sadrži visok udio olefina, posebice propilena, vrijedne petrokemikalije. Stoga se danas sve više pažnje tijekom FCC procesa usmjerava i na iscrpak propilena. U ovom radu cilj je bio analizirati svojstva ulazne sirovine FCC procesa, pratiti procesne veličine tj. parametre tijekom probne proizvodnje te utvrditi njihov utjecaj na svojstva proizvoda, posebice na kvalitetu FCC benzina.

**Ključne riječi:** Rafinerija nafte Rijeka, INA d.d., fluidizirano katalitičko kreiranje, optimizacija, FCC benzin, ukapljeni naftni plin (UNP), propilen, oktanski broj

**Rad sadrži:** 118 stranica, 54 slike i 25 tablica

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. prof. dr. sc. Matko Erceg - predsjednik
2. doc. dr. sc. Antonija Čelan - član
3. prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić – član mentor

**Datum obrane:** 17. veljače 2023.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Graduate study of Chemical Technology, Orientation Materials**

**Scientific area:** Technical sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25 from 25 March 2022.

**Mentor:** Nataša Stipanelov Vrandečić, Full professor, Ph.D.

**Technical assistance:** Katja Cvitanović, MSc. Chem. Technol.

### INFLUENCE OF PROCESS PARAMETERS OF FLUIDIZED CATALYTIC CRAKING (FCC) ON THE QUALITY OF BASIC PRODUCTS

Matea Juraković, 317

**Summary:** The fluidized catalytic cracking process (FCC) is one of the most important secondary processes in oil refinery processing. In the Rijeka INA oil refinery, the FCC plant was built in 1981 to the American UOP technology, and consists of a catalytic section, a fractionation section, a gas concentration section and mercaptane oxidation section (merox) of gas and gasoline. The main purpose of the process is to split hydrocarbon molecules of heavier fractions of oil (hydrocracking residue, vacuum gas oil) to obtain lighter and more valuable hydrocarbon products at high temperature and moderate pressure in the presence of a finely dispersed zeolite catalyst. The main products of the process are FCC gasoline, one of the main components of motor gasoline for commercial use, and liquid petroleum gas (LPG), which contains a high fraction of olefins, especially propylene, valuable petrochemical. Therefore, more attention is focused on the extraction of propylene in the FCC process. In this paper, the goal was to analyze the properties of the input raw material of the FCC process, to monitor the process variables (parameters) during trial production and to determine their influence on the product properties, especially on the quality of the FCC gasoline.

**Key words:** oil refinery INA, fluidized catalytic cracking, optimization, FCC gasoline, liquid petroleum gas (LPG), propylene, octane number

**Thesis contains:** 118 pages, 54 figures and 25 tables

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Matko Erceg, Full professor, Ph.D. – chair person
2. Antonija Čelan, Assistant professor, Ph.D. – member
3. Nataša Stipanelov Vrandečić, Full professor, Ph.D. – member supervisor

**Defence date:** 17 February 2023

**Printed and electronic (pdf version) of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

*Diplomski rad izrađen je u suradnji Zavoda za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu i Rafinerije nafta Rijeka, INA d.d.*

## *Zahvala*

*Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Nataši Stipanelov Vrandečić na ukazanoj podršci i svim savjetima prilikom izrade ovog diplomskog rada. Veliku zahvalnost iskazujem i Katji Cvitanović, dipl. inž. kem. tehnol. iz Rafinerije nafta Rijeka na vodstvu i pomoći tijekom boravka u rafineriji i pisanju rada, kao i ostalim djelatnicima rafinerije s kojim sam radila, na nesebičnoj pomoći i ljubaznosti.*

*Hvala i mojim prijateljima s kojima sam u proteklih pet godina stvarala nezaboravne uspomene.*

*Ovaj diplomski rad ipak, posvećujem svojoj obitelji, hvala vam i ovo je za vas!*

*Matea Juraković*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Objasniti provedbu procesa fluidiziranog katalitičkog kreiranja (FCC).
2. Tijekom trajanja probne proizvodnje u procesu fluidiziranog katalitičkog kreiranja svakodnevno izvršiti analizu sirovine određivanjem:
  - gustoće (HRN EN ISO 3675)
  - destilacijske krivulje (ASTM D 1160)
  - udjela (količine) ukupnog sumpora (HRN EN ISO 8754)
  - udjela (količine) dušika (ASTM D 5762)
  - indeksa refrakcije (ASTM D 1747).
3. Za vrijeme trajanja probne proizvodnje održavati konstantno doziranje aditiva ZSM 5 olefin ultra (doziranje u prosjeku 22 kg/ dan).
4. Bilježiti vrijednosti procesnih veličina za vrijeme trajanja probne proizvodnje :
  - temperaturu sirovine prije ulaska u reaktor,
  - količine pare za *stripiranje*,
  - temperature smjese na izlazu iz reaktora (engl. *reactor outlet temperature*, ROT) ,
  - temperature na zračnoj rešetci u regeneratorsu,
  - protok zraka na ulazu u regeneratorsu (kapacitet *blower* kompresora),
  - protoka plina u grijaču zraka (količinu plina),
  - količine kisika u dimnom plinu regeneratorsu (udio kisika),
  - protoka istrošenog i regeneriranog katalizatora putem ventila,
  - mase tj. količine svježe dodanog katalizatora.
5. Izvršiti analizu FCC benzina određivanjem:
  - gustoće na 15 °C (HRN EN ISO 3675)
  - udjela (količine) ukupnog sumpora (HRN EN ISO 20846),
  - korozivnosti (HRN EN ISO 2160),
  - tlaka para (HRN ISO 3007),
  - destilacijskih karakteristika pri atmosferskom tlaku (HRN EN ISO 3405),
  - istraživačkog oktanskog broja, IOB (HRN EN ISO 5164),
  - motornog oktanskog broja, MOB (HRN EN ISO 5163),
  - udjela (količine) aromata, olefina, parafina i naftena (ASTM 1319),
  - udjela (količine) benzena (HRN EN 238).

6. Izvršiti analizu propan/propen ( $C_3/C_3=$ ) frakcije određivanjem:

- udjele (količine) propana i propena (ASTM D 1946).

7. Korigirati sljedeće veličine te nakon korekcije ponoviti gore navedene analize proizvoda:

- sniziti temperaturu ulazne sirovine te pratiti cirkulaciju katalizatora (otvor SI-1),
- mijenjati protok zraka na ulazu u regenerator te pratiti količinu kisika u dimnom plinu kao i temperaturu regeneratora,
- mijenjati protok (količinu) plina za grijanje zraka u grijaču H-002 i pratiti promjenu temperature regeneratora,
- protok (količinu) pare za *stripiranje* te pratiti utjecaj na temperaturu regeneratora.

## SAŽETAK

Proces fluidiziranog katalitičkog kreiranja (engl. *fluidized catalytic cracking (FCC)*) jedan je od najvažnijih sekundarnih procesa rafinerijske prerade nafte. U Rafineriji nafte Rijeka INA d.d., FCC postrojenje izgrađeno je 1981. godine prema američkoj tehnologiji *UOP*, a sastoji se od katalitičke sekcije, sekcije za frakcionaciju, sekcije koncentracije plina te sekcije za merkaptansku oksidaciju (engl. *merox*) plina i benzina. Osnovna svrha procesa je cijepanjem ugljikovodičnih molekula težih frakcija nafte (ostatka procesa hidrokreiranja, vakuumskog plinskog ulja) dobiti lakše i vrijednije produkte ugljikovodika pri visokoj temperaturi i umjerenom tlaku u prisustvu fino raspodijeljenog zeolitnog katalizatora. Glavni proizvod procesa je FCC benzin, jedna od temeljnih sastavnica motornog benzina za komercijalnu upotrebu te ukapljeni naftni plin (UNP), koji sadrži visok udio olefina, posebice propilena, vrijedne petrokemikalije. Stoga se danas sve više pažnje tijekom FCC procesa usmjerava i na iscrpak propilena. U ovom radu cilj je bio analizirati svojstva ulazne sirovine FCC procesa, pratiti procesne veličine tj. parametre tijekom probne proizvodnje te utvrditi njihov utjecaj na svojstva proizvoda, posebice na kvalitetu FCC benzina.

**Ključne riječi:** Rafinerija nafte Rijeka, INA d.d., fluidizirano katalitičko kreiranje, optimizacija, FCC benzin, ukapljeni naftni plin, propilen, oktanski broj

## SUMMARY

The fluidized catalytic cracking process (FCC) is one of the most important secondary processes in oil refinery processing. In the Rijeka INA oil refinery, the FCC plant was built in 1981, using American UOP technology, and consists of a catalytic section, a fractionation section, a gas concentration section and mercaptane oxidation section (merox) of gas and gasoline. The main purpose of the process is to split hydrocarbon molecules of heavier fractions of oil (hydrocracking residue, vacuum gas oil) to obtain lighter and more valuable hydrocarbon products at high temperature and moderate pressure in the presence of a finely divided zeolite catalyst. The main products of the process are FCC gasoline, one of the main components of motor gasoline for commercial use, and liquid petroleum gas (LPG), which contains a high proportion of olefins, especially propylene, valuable petrochemicals. Therefore, today more and more attention on the FCC process is focused on the extraction of propylene. In this paper, the goal was to analyze the properties of the input raw material of the FCC process, to monitor the process variables (parameters) during trial production and to determine their influence on the product properties, especially on the quality of FCC gasoline.

**Keywords:** INA oil refinery, fluidized catalytic cracking, optimization, FCC gasoline, liquid petroleum gas (LPG), propylene, octane number

# SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. NAFTA.....	2
1.1.1. Lanac iskorištavanja nafte .....	3
1.1.2. Prerada nafte.....	4
1.1.3. Temeljni naftni proizvodi .....	4
1.1.4. Oktanski broj benzina .....	5
1.2. RAFINERIJE.....	7
1.2.1. Rafinerije u Hrvatskoj .....	7
1.2.2. Optimizacija procesa .....	11
1.3. PROCESI KREKIRANJA.....	12
1.3.1. Katalitičko krekiranje .....	12
1.4. FCC KOMPLEKS U RAFINERIJI NAFTE RIJEKA .....	14
1.4.1. Kemijske reakcije .....	17
1.4.2. Svojstva sirovina za proces <i>FCC</i> -a.....	19
1.4.3. FCC katalizatori.....	21
1.4.4. Katalitička sekcija .....	25
1.4.5. Sekcija frakcionacije .....	37
1.4.6. Sekcija koncentracije plina .....	39
1.4.7. Procesi merkaptanske oksidacije .....	47
1.4.8. Striper otpadnih voda .....	48
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	49
2.1. ANALIZA SIROVINE FCC PROCESA .....	49
2.1.1. Određivanje gustoće .....	49
2.1.2. Određivanje ukupne količine sumpora .....	54

2.1.3.	Određivanje indeksa refrakcije .....	56
2.1.4.	Određivanje destilacijskih karakteristika pri atmosferskom tlaku .....	57
2.1.5.	Određivanje količine dušika .....	64
2.2.	ANALIZA FCC BENZINA .....	67
2.2.1.	Određivanje količine ukupnog sumpora .....	67
2.2.2.	Određivanje korozivnosti na bakru .....	70
2.2.3.	Određivanje tlaka para .....	73
2.2.4.	Određivanje količine aromata, olefina i zasićenih ugljikovodika .....	76
2.2.5.	Određivanje količine benzena .....	80
2.2.6.	Određivanje oktanskog broja .....	83
2.3.	PODEŠAVANJE PROCESNIH PARAMETARA .....	89
3.	REZULTATI I RASPRAVA .....	91
4.	ZAKLJUČAK .....	114
	LITERATURA .....	116

## UVOD

Kemijska industrija smatra se vodećom industrijskom granom u svijetu, uzimajući u obzir dosadašnji razvitak, proizvodnju i utjecaj na ostale proizvodne grane, potičući tako razvoj i djelovanje sličnih proizvodnji i razvoj suvremene civilizacije.<sup>1</sup> Iako se u počecima razvoja temeljila na anorganskim sirovinama, današnja kemijska industrija uglavnom se temelji na organskim sirovinama, i to najviše na nafti i prirodnom plinu. Nafta i prirodni plin vode se kao najvažniji primarni izvori energije današnjice.<sup>1</sup> Nafta je oduvijek predstavljala novac i moć te je imala ključnu ulogu za razvitak industrije, međunarodnog trgovanja, znanstveno-stručnog razvoja te politike.<sup>2</sup> Pronađena je u Zemljinoj kori te se posebnim postupcima i uređajima crpi iz ležišta do površine, gdje se sabire i transportira putem cjevovoda, brodova, tankera, autocisterni i sl. do mjesta primarne i sekundarne prerade nafte, rafinerija nafte.<sup>1</sup> Najveća ležišta nafte danas nalaze se na Bliskom istoku, u Rusiji i Sjevernoj Americi.<sup>3</sup> Rafinerijski proizvodi imaju vrlo značajnu komercijalnu vrijednost, koriste se uglavnom kao energenti, ali imaju i drugo gospodarsko značenje.<sup>2</sup> Količinski i po vrijednosti najznačajniji rafinerijski proizvodi su motorni benzini koji se koriste za pogon motora s unutrašnjim izgaranjem i to najviše u automobilima.<sup>2</sup> Proizvode se miješanjem benzina nastalih primarnim procesima (frakcijska destilacija) i sekundarnim procesima (fluidizirano katalitičko krekiranje, reformiranje, alkilacija, izomerizacija i oligomerizacija). Na taj se način poboljšava kvaliteta i primjenska svojstva motornih benzina.<sup>1</sup> Kvaliteta benzina izražava se oktanskim brojem. Kako bi se ostvario što veći prinos benzina i što bolja kvaliteta benzina, a time i ekonomska dobit rafinerije, potrebno je pronaći optimalne uvjete vođenja pojedinih procesa, regulacijom procesnih veličina (temperature, tlaka, protoka itd.). U ovom radu je na primjeru procesa fluidiziranog katalitičkog krekiranja, engl. *fluidized catalytic cracking* (FCC), Rafinerije nafte Rijeka, INA d.d., opisan način rada FCC postrojenja te regulacija procesnih veličina tj parametara i njihov utjecaj na kvalitetu osnovnih proizvoda, posebice na vrijednost oktanskog broja FCC benzina kao jedne od glavne sastavnice motornog benzina te povećanja iscrpka sporednog, ali danas vrlo vrijednog produkta, propilena. U katalitičkoj sekciji koja predstavlja temelj FCC postrojenja odvija se cijepanje težih frakcija ugljikovodika u vrijednije ugljikovodike, niže molekulske mase, pri visokim temperaturama i umjerenom tlaku uz prisutnost zeolitnog katalizatora u fluidiziranom sloju.

# 1. OPĆIDIO

## 1.1. NAFTA

Nafta potječe od staroperzijske riječi *nafata*, što znači znojiti se (znoj zemlje), a nalazi se u dubokim slojevima zemljine kore kao kapljevita do polučvrsta tvar. Prema organskoj teoriji smatra se kako je nastala od ostataka organskih tvari biljnog i životinjskog podrijetla taloženih u zemljinim slojevima. Ovisno o sastavu, nafte variraju u boji, a najčešće su smeđe zelene do smeđe-crne boje.<sup>1</sup>

Sirova nafta nije ujednačen materijal koji se može jednostavno prikazati kemijskom formulom. To je složena smjesa plinovitih, tekućih i čvrstih ugljikovodičnih spojeva te u malim udjelima i neugljikovodičnih, manje poželjnih spojeva (kao što su kisikovi, dušikovi, sumporovi spojevi te metali i anorganske soli).<sup>4</sup> Smatra se kako nafta sadrži oko tri tisuće ugljikovodika, od kojih je oko 600 strukturno identificirano, no sastav nafte se uglavnom iskazuje preko udjela glavnih skupina ugljikovodika i to parafina, naftena i aromata. Tako se razlikuje parafinska (P), naftenska (N) i aromatska (A) nafta i njihove smjese.<sup>1</sup> Sastav najvažnijih skupina ugljikovodika je prikazan u tablici 1.<sup>1</sup>

Sastav nafte uvelike ovisi o podrijetlu i nalazištu, stoga je ispravnije govoriti u množini, odnosno o naftama. Danas je poznato oko 500 vrsta nafte koje se međusobno razlikuju u gustoći, viskoznosti, vrelištu, molekulskim masama ugljikovodika i drugim kemijskim i fizičkim svojstvima, koja određuju kvalitetu nafte i time utječu na njenu cijenu i procesne parametre prerade, kao i svojstva komercijalnih proizvoda.<sup>1</sup>

**Tablica 1.** Sastav nafte iskazan preko sadržaja najvažnijih skupina ugljikovodika <sup>1</sup>

Udjel / mas. %	Skupina ugljikovodika			
	Parafini (alkani)	Nafteni (cikloalkani)	Aromati	Asfaltini*
Raspon	15-60	30-60	3-30	ostatak
Prosjek	30	50	15	5

\* smolasto-asfaltenske tvari

### 1.1.1. Lanac iskorištavanja nafte

Ukupni lanac iskorištavanja nafte (engl. *the oil chain value*) označava slijed aktivnosti koje se provode od samog pronalaska izvora nafte, do osiguravanja tržišta nafte i naftnih derivata. Provodi se kroz tri toka, kao što je prikazano i na slici 1.

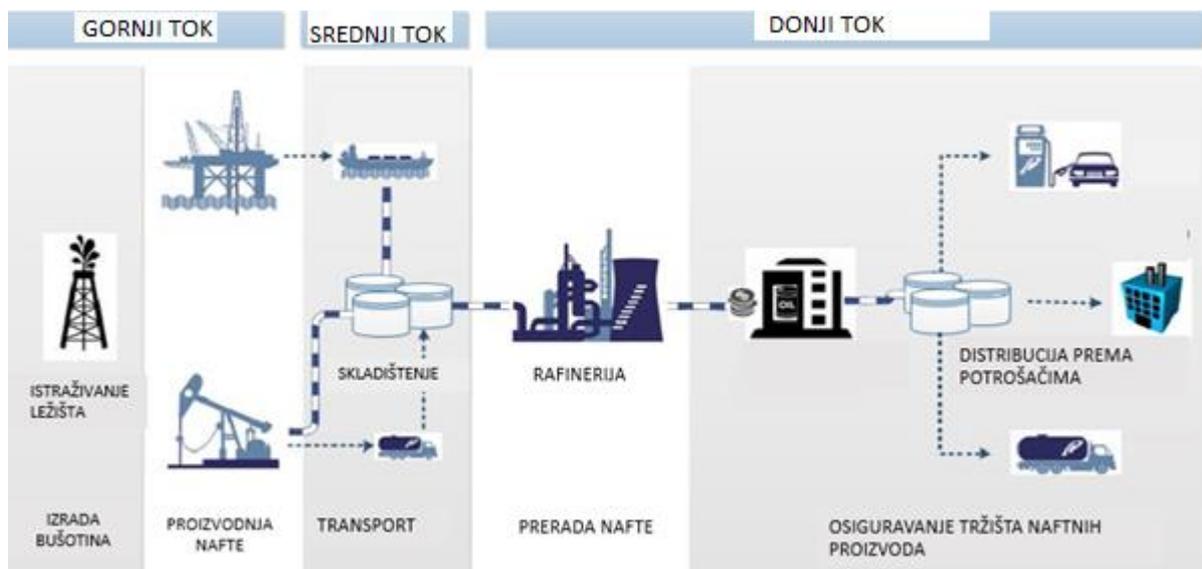
Gornji tok (engl. *upstream*) uključuje procese pridobivanja nafte iz naftnih ležišta posebnim postupcima i uređajima putem naftnih bušotina i procese obrade nafte do oblika spremnog za preradu u rafinerijama.<sup>5</sup>

Srednji tok (engl. *midstream*) se odnosi na transport nafte prema spremnicima, odakle se nafta šalje na preradu, u rafinerije.<sup>5</sup>

Donji tok (engl. *downstream*) označava sve postupke prerade nafte do naftnih derivata u rafinerijama i osiguravanja tržišta dobivenim naftnim proizvodima.<sup>5</sup>

Procijenjene zalihe nafte s kojima svijet danas raspolaže su oko  $520 \cdot 10^9$  t, no zbog ograničenog iscrpka može se proizvesti oko  $180 \cdot 10^9$  t. Ipak količina nafte i proizvoda najčešće se izražava u barelima (engl. *barrel*) gdje je

- 1 barel = 158,984 litara (tj. 159 L),
- $1 \text{ m}^3 = 6,2898$  barela,
- $\rho(\text{nafte}) \approx 0,80\text{-}0,98 \text{ g cm}^{-3}$  stoga je 1 t nafte  $\approx 7$  barela.



Slika 1. Lanac iskorištavanja nafte<sup>6</sup>

### 1.1.2. Prerada nafte

Nafta je visoko energetska sirovina s prosječnom toplinom izgaranja  $Q = 42 \cdot 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}$ , ali se zbog razlika u sastavu i tlaku para tj. vrelištima ( $T_v = 20 - 700 \text{ °C}$ ) ne može izravno upotrijebiti, nego se podvrgava preradbenim procesima u rafinerijama, kojima se dobivaju vrijedni naftni derivati. Procesi prerade mogu se podijeliti na primarne procese (processe odvajanja) te sekundarne procese (konverzijski procesi i procesi obrade).<sup>1</sup>

Primarnim postupcima dolazi do odvajanja početnih naftnih frakcija, na temelju fizikalnih svojstava, pri čemu ne dolazi do promjene veličine niti strukture naftnih ugljikovodika. To su procesi destilacije, ekstrakcije, kristalizacije, apsorpcije, desorpcije, adsorpcije itd., od kojih je za rafinerijsku preradu najvažnija, destilacija (atmosferska i vakuumska).<sup>1</sup>

Konverzijskim procesima mijenja se veličina i/ili struktura naftnih ugljikovodika procesima cijepanja većih molekula u manje (hidrokrekiranje, toplinsko, parno i katalitičko krekiranje), pregradnje molekula (katalitičko reformiranje, izomerizacija) ili povećanja molekulske mase (alkilacija, oligomerizacija i polimerizacija.). Tim se procesima povećava iscrpак vrjednijih proizvoda (benzina, dizelskih goriva, mlaznih goriva), a time i njihova kvaliteta (npr. oktanski broj benzina).<sup>1</sup>

Procesima obrade poboljšavaju se svojstva međuproizvoda i proizvoda uklanjanjem štetnih sastojaka. U njih se ubrajaju procesi obrade vodikom (hidrodesulfurizacija; HDS), procesi oksidacije destilacijskih ostataka (pretvorba sumporovodika u sumpor) te različiti procesi koji uključuju poboljšanje boje, mirisa, stabilnosti prema svjetlosti, smanjenje udjela dušika, kisika te bituminoznih tvari i sl.<sup>1</sup>

### 1.1.3. Temeljni naftni proizvodi

Rafinerijskom preradom nafte dobiva se vrlo veliki broj proizvoda, njih preko 600. Uglavnom se govori samo o temeljnim skupinama naftnih proizvoda, koji se najčešće koriste kao energenti, ali imaju i drugu komercijalnu primjenu npr. kao petrokemikalije.<sup>7</sup> Najvažniji naftni derivati su motorni benzini, dizelska goriva, zrakoplovna goriva, loživa ulja, maziva ulja, ukapljeni naftni plin, bitumen i petrokemijske sirovine (posebno olefinski i aromatski ugljikovodici). Najznačajniji rafinerijski proizvod je motorni benzin (engl. *gasoline*) koji se koristi za pogon motora s unutrašnjim izgaranjem, gdje se stlačena goriva smjesa benzina i

zraka u cilindru inicijalno pali električnom iskrom (tzv. Otto motori). Dobiva se namješavanjem (engl. *blending*) benzina iz atmosferske destilacije (primarnog benzina) te benzina dobivenog sekundarnim konverzijskim procesima i određenih dodataka (aditiva). Na taj način se postižu optimalna svojstva motornih benzina. Najvažnija svojstva benzina koja određuju kvalitetu benzina su oktanski broj, tlak para, udio sumpora i dr.<sup>8</sup>

#### 1.1.4. Oktanski broj benzina

Oktanski broj (*OB*), (engl. *Octane Number*) najvažnije je svojstvo koje ukazuje na kvalitetu benzina s obzirom na jednolikost izgaranja, tj. lupanja goriva u cilindru motora. Razlike u izgaranju, nastaju zbog različite brzine oksidacije pojedinih ugljikovodika u gorivu, što dovodi do lupanja motora. Najprije izgaraju razgranati ugljikovodici, potom olefini, a najsporije ravnolančani alkani. Vrijednost oktanskog broja određuje se u laboratorijskim motorima, usporedbom izgaranja uzorka benzina s referentnim gorivom. Kao referentno gorivo, služi smjesa sporogorivog, lupajućeg n-heptana, kojem se pripisuje  $OB = 0$  i brzogorivog izooktana (2, 2,4-trimetilpentana), s  $OB = 100$ . Ako je nekom benzinu određen  $OB = 90$ , to znači da takav benzin izgara na isti način kao i referentno gorivo sastavljeno od 90 % izooktana i 10 % n-heptana.<sup>1</sup>

Uobičajeno se komercijalno prodaju benzini s  $OB = 95$  i  $98$ , tzv. super, premium benzini. Na vrijednost oktanskog broja uvelike utječe sastav benzina, koji se može odrediti plinsko-kromatografskim metodama i tako vidjeti utjecaj pojedinih skupina ugljikovodika na oktanske vrijednosti.

U tablici 2 prikazani su prosječni udjeli pojedinih sastavnica benzina u motornom benzinu i njihovi oktanski brojevi.

**Tablica 2.** Prosječni udjeli sastavnica motornog benzina i njihovi oktanski brojevi <sup>1</sup>

SASTAVNICA	VOLUMNI UDJEL / %	OKTANSKI BROJ
1. Primarni benzin	3	55-75
<b>2. FCC benzin</b>	<b>36</b>	<b>84-89</b>
3. Reformat benzin	34	86-89
4. Alkilat benzin	12	90-95
5. Izomerizat-benzin	5	85-88
6. Polimerizat-benzin	5	9-93
7. Hidrokreking benzin	2	85-87
8. Koking-benzin	1	60-70
9. MTBE (metil- <i>terc</i> -butil-eter)	2-10	107

## 1.2. RAFINERIJE

Rafinerije predstavljaju složena integrirana postrojenja, koja mogu sadržavati od 15 do 20 procesnih jedinica za preradu različitih vrsta nafte s kapacitetima i do milijun barela dnevno.<sup>9</sup> Lokacije izgradnje rafinerija uvjetovane su brojnim čimbenicima i to blizinom izvora nafte, blizinom potrošnje naftnih derivata, gustoćom naseljenosti, blizinom transporta, ekonomskim pokazateljima izgradnje, ekološkim propisima i sl. Međusobno se razlikuju prema složenosti tehnologija za preradu nafte, instaliranom i korištenom kapacitetu prerade kao i prema potencijalu dobivanja naftnih derivata visokog stupnja čistoće s visokim stupnjem obrade rafinerijskih emisija. Zbog svih navedenih čimbenika ne može se govoriti o univerzalnoj konfiguraciji rafinerije, odnosno može se reći kako je svaka rafinerija jedinstvena. Zadnjih godina u svijetu je poznato oko 800 rafinerija koje nisu ravnomjerno rasprostranjene. Grade se uglavnom što bliže području potrošnje, stoga ih je najviše u Sjevernoj Americi, Europi, Kini i Japanu.<sup>10</sup>

### 1.2.1. Rafinerije u Hrvatskoj

Prva rafinerija nafte u Hrvatskoj, koja je ujedno bila među prvima u Europi, izgrađena je 1883. godine u Rijeci, a nalazila se u neposrednoj blizini luke čime je bio olakšan transport sirovine i proizvoda. Izgrađena je za potrebe Austro-Ugarske za naftnim proizvodima. Od 1927. godine u sklopu koncerna *Royal Dutch Shell Co.* izgrađena je i rafinerija nafte u Sisku, kapaciteta 30000 t g<sup>-1</sup>.<sup>1</sup> Danas je u punom pogonu samo Rafinerija nafte Rijeka (RNR), INA d.d., osnovana 1. siječnja 1964. spajanjem Naftaplina s rafinerijama u Rijeci i Sisku. Danas INA Grupu čini dioničko društvo čiji su najveći dioničari naftna kompanija *MOL* te Republika Hrvatska, a manji dio dionica je u privatnom vlasništvu. Radi se o srednje velikoj europskoj naftnoj kompaniji s vodećom ulogom u naftnom poslovanju u Hrvatskoj i važnom ulogom u regiji, u području istraživanja, proizvodnje nafte i plina, preradi nafte te distribuciji naftnih proizvoda. U istraživanju i proizvodnji nafte i plina Industrija nafte, INA d.d. posluje također u Angoli i Egiptu.

Rafinerija nafte Rijeka, INA d.d. nalazi se u na poluotoku Urinju i proteže se površinom od 3 km<sup>2</sup>. Godišnje se u riječkoj rafineriji preradi između 3,6 i 4,1 mil t nafte, ovisno o vrsti. Nafta se transportira s međunarodnih tržišta tankerima, do terminala luke Omišalj na Krku, te nadalje putem Jadranskog naftovoda (JANAF) prema rafineriji, slika 3. Jadranski naftovod

(JANAF) predstavlja međunarodni sustav transporta nafte koji prolazi kroz Hrvatsku i susjedne zemlje. On povezuje naftnu luku Omišalj na Krku s rafinerijama nafte Rijeka, Sisak, Lendava (Slovenija), Bosanski Brod (BiH), Pančevo (Srbija), Budimpešta (Mađarska) i Bratislava (Slovačka). Naftovod JANAF spaja se u Mađarskoj s naftovodom DRUŽBA iz Rusije.<sup>11</sup> Dužina JANAF-a na tlu Hrvatske je 610 km, a putem naftovoda je moguće transportirati 20 mil. tona nafte.<sup>2</sup>



*Slika 2. Rafinerije i naftovodi u Hrvatskoj 2*

Osim rafinerijske prerade nafte, INA također proizvodi svoju naftu i prirodni plin. U 2021. godini proizvela je više od 11 000 barela ekvivalenata nafte dnevno na kopnu, što je pokrivalo od 15 do 20 % ukupne hrvatske potražnje za naftom. Također dnevno se proizvelo više od 13 000 barela ekvivalenata nafte prirodnog plina na kopnu i moru, što je pokrilo oko 35 % potražnje plina u Hrvatskoj. Nafta se crpi i proizvodi na području Panonskog bazena u RH, te sa slavonskih, moslavačkih i podravske polja. Dio proizvedene nafte se prerađuje u rafineriji u Rijeci, a dio se prodaje na tržištu, po tržišnim cijenama.<sup>11</sup>

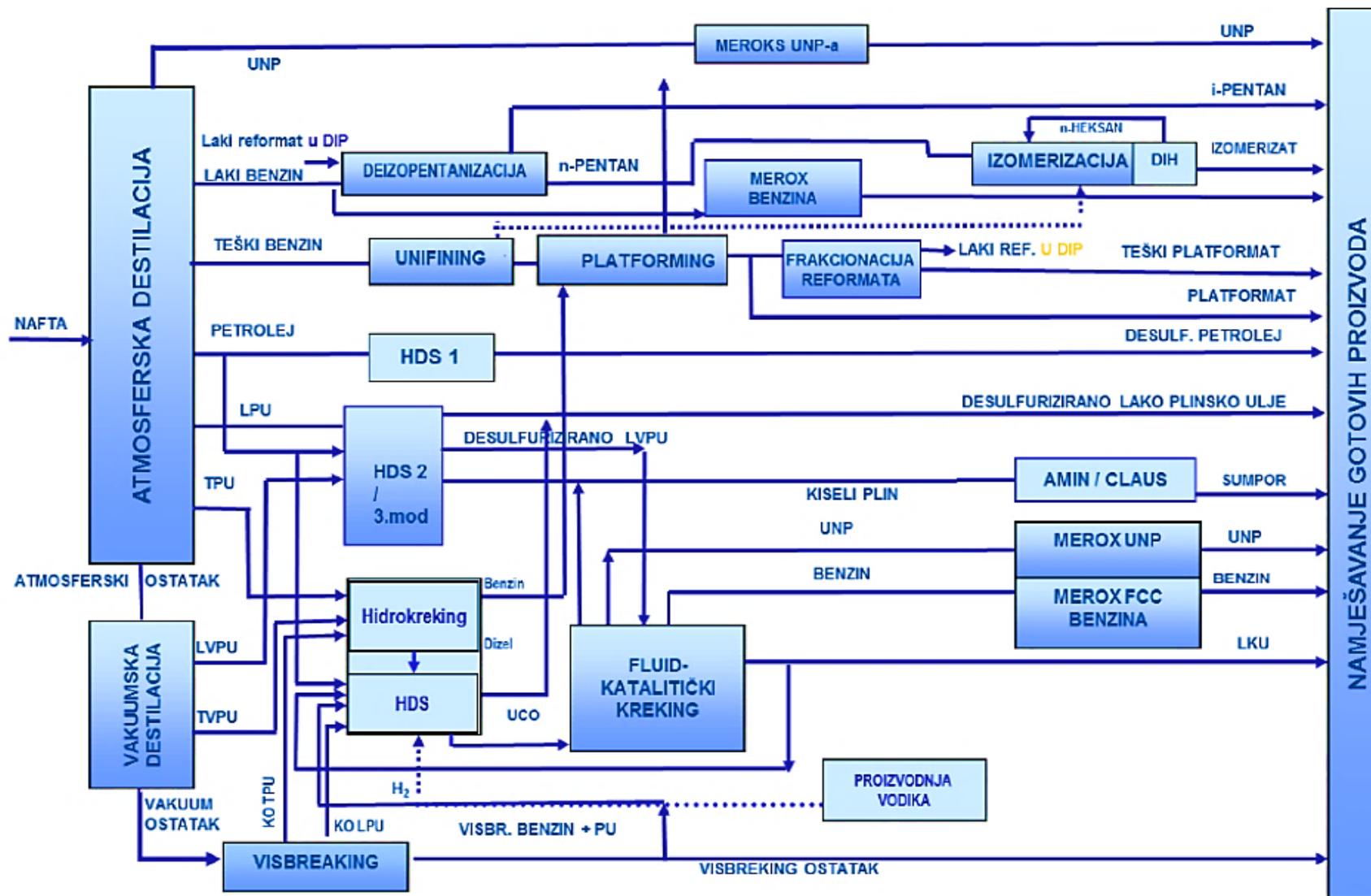
Riječka rafinerija ima mogućnost prerađivati različite vrste nafte, no trenutačno se uglavnom prerađuje niskosumporna, lagana, slatka nafta (iračka nafta s naftnog polja *Azeri*) koja za razliku od domaćih nafte daje kvalitetnije proizvode (više dizela) i ne sadrži živu.<sup>11</sup>

Dio postrojenja Rafinerije nafte u Rijeci prikazan je na slici 3.



*Slika 3. Rafinerija nafte Rijeka, INA d.d.* <sup>12</sup>

U rafineriji se nafta skladišti u spremnicima, odakle se pumpa prema tehničkim procesnim jedinicama primarne i sekundarne obrade. Proces koji se odvijaju u RNR su odsoljavanje, destilacija (atmosferska-*topping III* i vakuumska destilacija), izomerizacija, katalitičko reformiranje (*Unifining I i II, Platforming I i II*), procesi obrade vodikom (hidrodesulfurizacija (HDS) i blagi hidrokreking), fluidizirano katalitičko krekiranje (FCC), lom viskoznosti (*visbreaking*), proizvodnja vodika, obrada proizvoda (obrada *UNP-a, Merox VII*), proizvodnja sumpora (obrada kiselog plina aminskom otopinom i jedinice za proizvodnju sumpora-*Claus I i II*), propan/propilen razdjelnik (*PPS* postrojenje). Tu su i sustavi *blow down* baklji, tj. baklji za ispuštanje plinova, para i tekućina koji su višak u rafinerijskim procesima, energetske sustavi proizvodnje vodene pare i električne energije te sustavi dorade proizvoda (namješavanja). Unutar rafinerije nalaze se i postrojenja za kemijsku pripremu vode (postrojenje za demineralizaciju vode), proizvodnju instrumentalnog zraka i postrojenje za obradu otpadnih voda. Trenutno je u izgradnji postrojenje za obradu teških ostataka čime će se dodatno povećati udio komercijalno vrijednijih proizvoda, tj. motornih goriva. Tehnološka shema postrojenja Rafinerije nafta Rijeka sa svim procesima prikazana je na slici 4. Kontrola kvalitete svih rafinerijskih frakcija i gotovih proizvoda kontinuirano se provodi u rafinerijskim laboratorijima. Vođenje svih procesa i procesnih parametara odvija se unutar kontrolnih soba rafinerije. Gotovi proizvodi iz rafinerije se otpremaju cestovnim, željezničkim i pomorskim putem. Najveći dio proizvoda prodaje se na više od 500 Ininih maloprodajnih mjesta u Hrvatskoj i regiji, a ostatak se izvozi<sup>11</sup>



Slika 4. Tehnološka shema postrojenja Rafinerije nafta Rijeka <sup>16</sup>

### 1.2.2. Optimizacija procesa

Cilj rafinerijskih procesa je dobiti što veći iscrpak benzina visokog oktanskog broja, time i maksimalnu ekonomsku dobit, a zato je potrebno optimalno vođenje procesa.

Optimizacija procesa predstavlja pronalazak međuovisnosti procesnih veličina i parametara koji vode do najboljeg učinka procesa i kvalitete proizvoda, uzevši u obzir ekonomske pokazatelje (troškove proizvodnje, zahtjeve tržišta). Optimizacija se dakle postiže reguliranjem procesnih parametara, a u rafinerijama su to najčešće protoci, temperature, tlak, vrijeme zadržavanja kemijskih vrsta unutar reaktora, a važno je praćenje i aktivnosti, selektivnosti i geometrijskih značajki katalizatora procesa i sl. <sup>1</sup>

### 1.3. PROCESI KREKIRANJA

Procesi kreiranja (engl. *cracking*) su konverzijski sekundarni procesi prerade nafte, koji podrazumijevaju niz postupaka razgradnje viših ugljikovodika u niže ugljikovodike pri povišenim temperaturama. Ovisno o vrsti procesa cijepanja ugljikovodika razlikuje se:

- toplinsko kreiranje,
- parno kreiranje,
- katalitičko kreiranje i
- hidrokreiranje.<sup>1,13</sup>

Za rafinerijsku preradu najvažniji postupak kreiranja je proces katalitičkog kreiranja.

#### 1.3.1. Katalitičko kreiranje

Proces katalitičkog kreiranja (engl. *catalytic cracking*) najčešći je i najvažniji postupak rafinerijske prerade današnjice te i po obimu jedan od najzastupljenijih procesa kemijske proizvodnje. Proces se vodi uz prisustvo zeolitnog katalizatora čime se povećava brzina reakcije kreiranja ugljikovodika više molekulske mase u ugljikovodike niže molekulske mase.

Osnovni cilj procesa je povećanje količine benzinske frakcije visokog oktanskog broja. Sirovine su frakcija višeg vrelišta, od 200 do 500 °C (C<sub>11</sub>-C<sub>26</sub>), najčešće plinska ulja iz atmosferske destilacije, vakuum destilati te plinska ulja iz procesa hidrokreiranja i toplinskog kreiranja.<sup>1,4</sup>

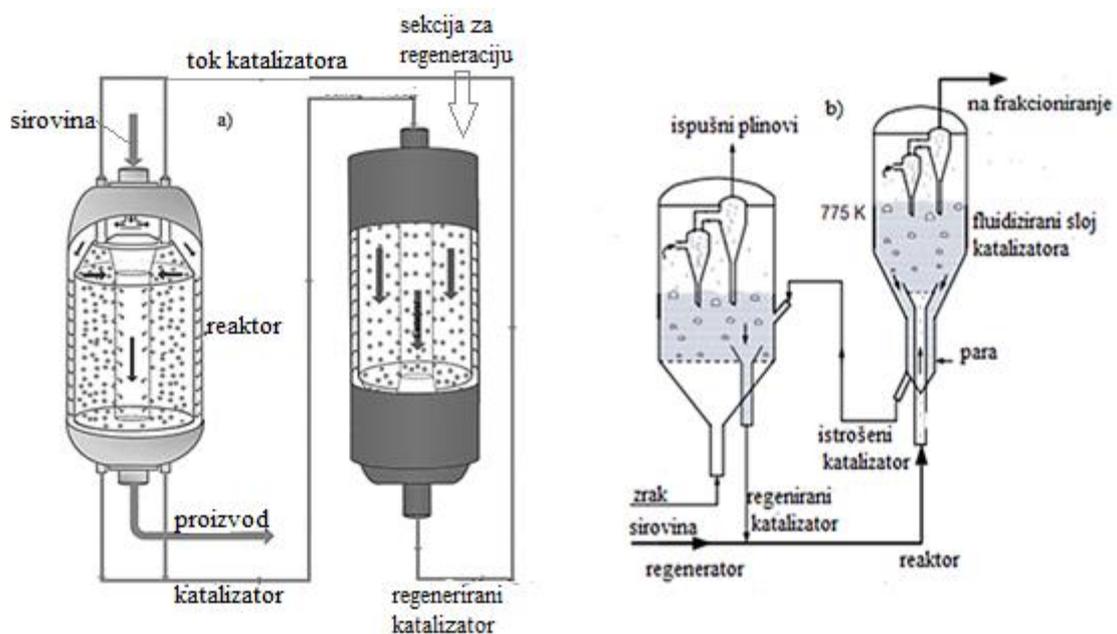
Najzastupljenije reakcije koje utječu na promjenu sastava i strukture ugljikovodika tijekom katalitičkog kreiranja su:

- smanjenje molekulske mase,
- nastajanje olefina,
- izomerizacija,
- dehidrogenacija,
- nastajanje aromata,
- koksiranje.

Prvo industrijsko postrojenje za proces katalitičkog kreiranja otvoreno je 1920. godine uz primjenu otopina aluminijeva triklorida (AlCl<sub>3</sub>) kao katalizatora, što je rezultiralo brojnim tehničkim problemima, poput korozije te nastanka velike količine otpada.<sup>4</sup> Daljnja istraživanja dovela su do otkrića mogućnosti primjene prirodnih glina (amorfnih alumosilikata) kao katalizatora. Tijekom provođenja procesa, dolazilo je do brze deaktivacije

površine katalizatora, stvaranjem naslaga koksa na površini te je utvrđeno kako se aktivnost katalizatora može regenerirati spaljivanjem nastalog koksa. Od 1936. godine otvarana su prva postrojenja za proces katalitičkog krekiranja s reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora, gdje se istrošeni katalizator periodično slao na proces regeneracije. <sup>14</sup>

Ipak najveći iskorak u procesu katalitičkog krekiranja dogodio se uvođenjem kontinuirane regeneracije katalizatora, gdje su se usporedno razvila dva procesa, i to reaktori s pomičnim i fluidiziranim (vrtložnim) slojem katalizatora. Primjeri takvih reaktora prikazani su na slici 5. Kod procesa s pomičnim slojem katalizatora, napredovanjem reakcije, katalizator pod utjecajem gravitacije lagano pada kroz reaktor i ide na regeneraciju prije vraćanja u proces. U procesu s fluidiziranim slojem, katalizator se u obliku sitnih čestica raspršuje kroz reaktor čime je osigurano lakše održavanje temperature, bolji kontakt katalizatora i sirovine, a time i kontinuiran tok katalizatora, iz reaktora prema regeneratoru, uz velike brzine. <sup>14</sup>



*Slika 5. Primjer katalitičkih reaktora, a) reaktor s pokretnim slojem katalizatora <sup>15</sup>, b) reaktor s fluidiziranim slojem katalizatora <sup>4</sup>*

Proces fluidiziranog katalitičkog krekiranja (engl. *fluidized catalytic cracking (FCC)*), primjenjuje se u svim modernim rafinerijama diljem svijeta (oko 95% procesa katalitičkog krekiranja izvodi se tim postupkom).<sup>14</sup>

## 1.4. FCC KOMPLEKS U RAFINERIJI NAFTE RIJEKA

FCC kompleks u Rafineriji nafte Rijeka izgrađen je 1981. godine prema američkoj tehnologiji *UOP*. Dizajnirani kapacitet postrojenja je  $3100 \text{ t dan}^{-1}$  tj.  $125 \text{ t h}^{-1}$  dok je radni kapacitet od 60 do  $85 \text{ t h}^{-1}$

**Sirovine** za FCC proces su ostatak procesa hidrokreiranja, nekonvertirano ulje (engl. *unconverted oil*, UCO) i desulfurizirano vakuum plinsko ulje, a proces se provodi uz zeolitni katalizator.

- *Ostatak hidrokreiranja* sadrži ugljikovodike vrelišta iznad  $370 \text{ }^\circ\text{C}$  koji nisu kreirani reakcijama hidrokreiranja. Predstavlja viskoznu kapljevину, mliječno bijele boje.
- *Desulfurizirano vakuumsko plinsko ulje* je tekuća smjesa ugljikovodika vrelišta višeg od  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , koja je pri temperaturi okoline u krutom stanju. Dobiva se na postrojenju vakuum destilacije, nakon čega se desulfurizira na postrojenju hidrodosulfurizacije, HDS i šalje prema FCC postrojenju.

U proces se također dodaju i određeni aditivi katalizatoru ili gotovim proizvodima koji poboljšavaju uvjete prerade ili kvalitetu proizvoda. Tako se u RNR dodaje ZSM-5 aditiv (*OlefinsUltra*), koji utječe na povećanje iscrpka propilena i kvalitetu benzina, antioksidans FCC benzina (*CHIMEC 4534 ND*), te inhibitor korozije (*CH 1464 L*). Ponekad je za održavanje toplinske bilance (kada sirovina nije dovoljna za stvaranje potrebne količine koksa) potrebno dodatno dodavati koks prekursor materijal (*CPM*), npr. pirolitičko ulje. Prije početka procesa uzorak sirovine i katalizatora analizira se u laboratoriju, budući da kvaliteta sirovine utječe na konverziju, kvalitetu proizvoda te u konačnici i na kapacitet postrojenja. Proces se provodi pri visokim temperaturama ( $520 - 540 \text{ }^\circ\text{C}$ ) i umjerenom tlaku (2 bar).<sup>14</sup>

Tehnološko postrojenje FCC kompleksa sastoji se iz pet osnovnih sekcija:

- 1) **Katalitička sekcija** predstavlja „srce“ postrojenja, gdje se zbivaju reakcije kreiranja ugljikovodika i regeneracije katalizatora u kontinuiranom ciklusu.
- 2) **Sekcija za frakcionaciju** u kojoj se razdvajaju kreirani ugljikovodici na poluproizvode.
- 3) **Sekcija koncentracije plina** vrši razdvajanje smjese ugljikovodika vrha frakcionatora na suhi plin, ukapljeni naftni plin te benzin.

- 4) **Sekcija merkaptanske oksidacije ukapljenog naftnog plina** je sekcija u kojem se uklanja sulfidni i merkaptanski sumpor iz ukapljenog naftnog plina koji dolazi sa sekcije koncentracije plina.
- 5) **Sekcija merkaptanske oksidacije benzina** predstavlja konverziju merkaptanskog sumpora u disulfidni sumpor u benzinu postupkom slađenja.<sup>14</sup>

Proizvodi su:

- **Suhi (loživi) plin** (PS) – sadrži veći udio metana i etana uz manji udio vodika. Proizvod je sekcije koncentracije plina. Šalje se na obradu plina aminom i nakon toga u rafinerijski sustav loživog plina.
- **Ukapljeni naftni plin** (UNP, engl. *liquid petroleum gas, LPG*) – bogat je olefinima (60 mas %, posebno propenom i butenom), zbog čega je pogodan na slanje na separaciju C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> frakcije, a potom na razdvajanje C<sub>3</sub> frakcije na propan i propen. Proizvodi se u sekciji koncentracije plina.
- **FCC benzin** – najvažniji je proizvod FCC procesa, koji se proizvodi u sekciji koncentracije plina. Karakterizira ga nizak sadržaj sumpora (do 10 ppm), visoka vrijednost oktanskog broja (IOB 91-93, MOB 80-82) te se koristi kao glavna komponenta za namješavanje motornog benzina uz *platformat* i *izomerizat* benzin. Po sastavu je smjesa tekućih ugljikovodika, uglavnom od C<sub>5</sub> do C<sub>10</sub> spojeva, a u manjoj količini može sadržavati i C<sub>4</sub> spojeve.
- **Lako katalitičko ulje** (LKU; engl. *light catalitic oil, LCO*) – destilat bogat aromatima, odvodi se sa 19. plitice frakcionatora. Unutar FCC kompleksa, upotrebljava se kao apsorbens u sekundarnom apsorberu na postrojenju koncentracije plina. Uglavnom se prerađuje zajedno s vakuum plinskim uljem na postrojenju hidrokrekiranja.
- **Teško katalitičko ulje** (TKU; engl. *heavy catalitic oil, HCO*) tekuća je smjesa ugljikovodika koja se odvodi s 25. plitice frakcionatora i upotrebljava se samo unutar FCC kompleksa za održavanje temperatura u procesu.
- **Dekantirano ulje** (DU) – smjesa je tekućih ugljikovodika tamno smeđe boje, dobiven kao produkt dna frakcionatora, a upotrebljava se za zagrijavanje dna debutanizera, kao recirkulirajući tok u reaktor FCC-a i za namješavanje loživog ulja.
- **Koks** je mješavina ugljika (C) i vodika (H<sub>2</sub>) koja spaljivanjem u struji zraka u regeneratorskom reaktoru proizvodi ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>), ugljikov monoksid (CO) i vodu,



### 1.4.1. Kemijske reakcije

Reakcije katalitičkog krekiranja u fluidiziranom sloju katalizatora temelje se na stvaranju karbokationa djelovanjem kiselih katalitičkih centara zeolitinih katalizatora na ugljikovodike te njegovim transformacijama. Reakcije krekiranja su lančane reakcije u kojoj su zastupljene sve tri elementarne reakcije: inicijacija, propagacija i terminacija. Mehanizam nastajanja karbokationa za sve ugljikovodike je isti, ali samo odvijanje reakcije i konačni proizvodi ovise o sirovini, odnosno o količini prisutnih ugljikovodika (parafina, naftena, aromata).<sup>1</sup>

Reaktivnost ugljikovodika za proces katalitičkog krekiranja raste u nizu:

- nesupstituirani aromati → parafini → polimetilni aromati → nafteni → benzeni → olefini<sup>16</sup>

Mehanizam reakcija bit će objašnjen na pojedinim tipovima ugljikovodika.

#### 1) Alkani (parafini)

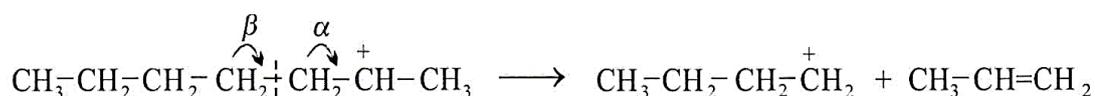
- a) Inicijacija n-alkana toplinskom razgradnjom uz nastajanje olefina.



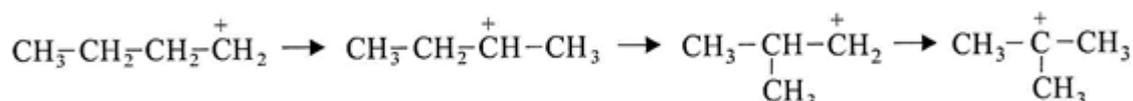
- b) Nastajanje karbokationa protoniranjem nastalog olefina djelovanjem zeolitnog katalizatora (H-Z).



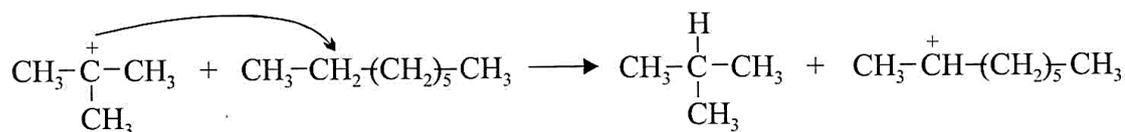
- c) Cijepanje nastalog dugolančanog karbokationa ( $\beta$  cijepanje), što rezultira smanjenjem molekulske mase i prijenosom naboja (nastaje novi karbokation).



- d) Izomerizacija, tj. pregradnja prema stabilnijem karbokationu. Stabilnost karbokationa ovisi o njegovom položaju u molekuli ugljikovodika, a raste u nizu: *prim*-C<sup>+</sup> < *sek*-C<sup>+</sup> < *terc*-C<sup>+</sup>.



- e) Propagacija karbokationa prijenosom vodika s neutralne ugljikovodične molekule pri čemu dolazi do pretvorbe sekundarnog karbokationa uz nastajanje granatog izomera alkana i novog karbokationa. Općenito reakcije prijenosa vodika nisu poželjne budući da smanjuju količinu olefina i na taj način smanjuju oktanski broj benzina.



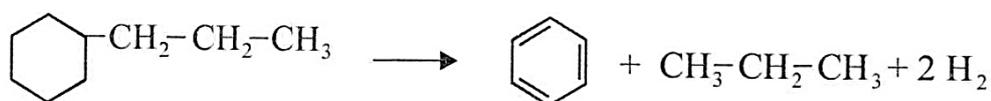
f) Reakcije terminacije (kraj reakcije), reakcija s anionskim dijelom katalizatora uz nastajanje olefina.



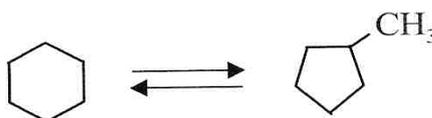
## 2) Nafteni (cikloparafini)

Odvijaju se reakcije:

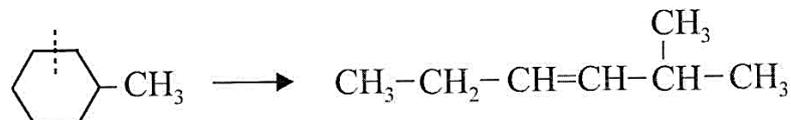
a) Dealkilacija i dehidrogenacija uz nastajanje aromatskih ugljikovodika.



b) Izomerizacija prstena

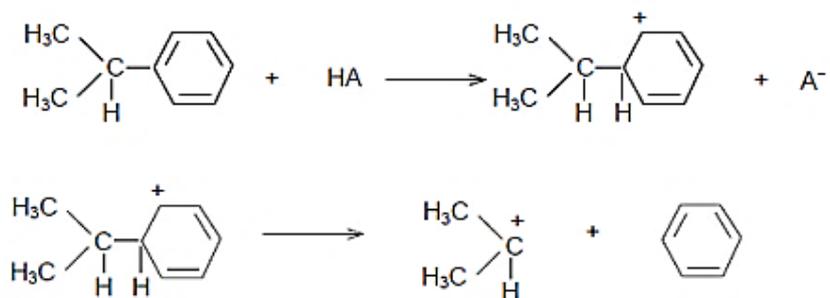


c) Razgradnja otvaranjem prstena



## 3) Aromati

a) Dealkilacija je ovisna o supstituiranosti aromata. Nesupstituirani aromati su toplinski postojani i gotovo da ne podliježu reakcijama toplinske razgradnje, dok supstituirani aromati reakcijom dealkilacije stvaraju olefine i povećavaju sadržaj benzena u proizvodu.<sup>1</sup>



Plinska ulja kao sirovine krekirane na FCC-u ne sadrže olefine. Svi olefini u produktima su nastali krekiranjem parafina i naftena u sirovini.

Tijekom odvijanja reakcija *FCC*-a postupno dolazi do stvaranja koksa koji blokira aktivne centre na površini katalizatora.<sup>14</sup> *FCC* procesom nastaje između 5-8 % koksa ovisno o kvaliteti ulazne sirovine i svojstava katalizatora.

#### 1.4.2. Svojstva sirovina za proces *FCC*-a

Najvažnija svojstva koja se određuju su: K faktor, destilacijske karakteristike (raspon vrelišta), gustoća, indeks refrakcije, koksni ostatak, boja, količina metala, dušika, sumpora, kisika i sl.<sup>14</sup>

- **K faktor** govori o ugljikovodičnom sastavu sirovine. Razlikuju se dvije vrste K faktora, „*UOP* K faktor“ i „*Watson* K faktor“. Tako se sirovine *FCC* procesa mogu podijeliti na:
  1. Sirovine aromatskog tipa – K faktor od 11,0 do 11,5. Takve sirovine daju manji prinos na benzinu većeg oktanskog broja te dovode do povećanog nastanka koksa i brže deaktivacije katalizatora.
  2. Sirovine naftenskog tipa – K faktor od 11,5 do 11,8. One daju više olefinskih produkata uz povećanje oktanskog broja.
  3. Sirovine parafinskog tipa -K faktor od 11,8 do 12,5. Ove sirovine lakše se kreiraju, daju najveći prinos benzina, a produkti su manje olefinski.<sup>14</sup>
- **Raspon vrelišta destilacije** odvija se približno od 260 °C kao početne točke vrenja (engl. *Initial Boiling Point, IBP*) do oko 575 °C kao završne točke vrenja (engl. *Final Boiling Point, FBP*).<sup>14</sup>
- **Gustoća** je jedna od osnovnih fizikalno-kemijskih karakteristika, a može se izraziti kao apsolutna gustoća,  $\rho$  koja predstavlja masu uzorka po jedinici volumena pri referentnoj temperaturi (  $\text{kg m}^{-3}$  ili  $\text{g cm}^{-3}$ ) te kao relativna gustoća, *d*. Relativna gustoća predstavlja omjer mase tvari i mase istog volumena vode, prema tome je bezdimenzijska veličina. Često se relativna gustoća nafte i naftnih derivata zna izražavati u posebnim stupnjevima koje je uveo Američki naftni institut (engl. *American Petroleum Institut*), °*API*. Gustoća može ukazivati na sastav i kvalitetu nafte i naftnih derivata.
- **Indeks refrakcije** predstavlja omjer brzine svjetlosti u vakuumu i brzine svjetla iste valne duljine u ispitivanom uzorku. Određuje se refraktometrom, a može ukazivati na sastav ugljikovodične smjese, posebno je važan pokazatelj sadržaja aromata u sirovini.

- **Koksní ostatak** važno je svojstvo sirovine koje govori o mogućnosti nastanka koksa na katalizatoru. Određuje se metodom po *Conradsu* ili *Ramsbottomu*. Veća vrijednost koksnog ostatka rezultirat će povećanjem temperature u regeneratorsu.<sup>14</sup>
- **Boja** može biti bitan pokazatelj kvalitete sirovine, jer tamnije sirovine ukazuju na veće sadržaje koksnog ostatka, sumpora i metala.<sup>14</sup>
- **Metali** – iako je metale iz sirove nafte prije rafinerijske obrade potrebno ukloniti, moguće je da ipak uđu u postrojenje bilo povlačenjem ili jer su sami spojevi hlapivi te se destiliraju plinskim uljima. Osobito su štetni nikal, vanadij, željezo i bakar, zbog toga što se za vrijeme reakcija krekiranja trajno talože na katalizator, povećavaju proizvodnju vodika i time utječu na smanjenje konverzije produkata. Čistoća sirovine može se procijeniti preko faktora metala ( $F_m$ ) iskazanim izrazom (1):

$$F_m = Fe + V + 10(Ni + Cu) \quad (1)$$

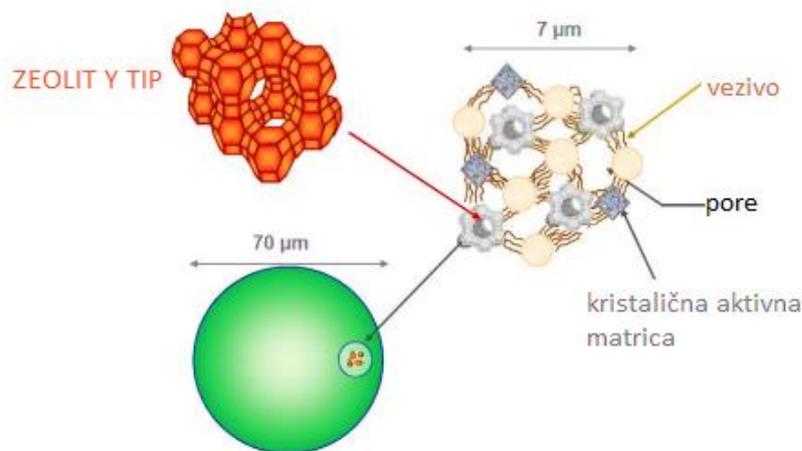
gdje su Fe, V, Ni i Cu koncentracije metala u sirovini izražene u masenim ppm. Metalni faktor iznad 3,0 pokazuje opasno trovanje metalima.<sup>14</sup>

- **Sumpor** je nepoželjan u bilo kojoj sirovini rafinerijske prerade, zbog korozivnog djelovanja na postrojenje, te povećanja troškova prerade.<sup>14</sup>
- **Dušik** je privremeni katalitički otrov jer smanjuje raspoloživost kiselih mjesta na katalizatoru (aktivnost katalizatora). Kritična količina dušika je iznad 1500 ppm. Dušik iz sirovine, reakcijama krekiranja pretvara se u amonijak ( $NH_3$ ) i cijanide ( $CN^-$ ), a u regeneratorsu u spojeve dušikovog oksida ( $NO_x$ ), te  $NH_3$  u tragovima. Nastali  $NH_3$  i  $CN^-$  uzrok su začepjenja i korozije, dok  $NO_x$  i  $NH_3$  u dimnom plinu mogu proizvesti ekološke probleme.<sup>14</sup>
- Problematika prisutnosti **kisika** leži u tome što plinska ulja apsorbiraju kisik tijekom skladištenja (osim ako spremnici nisu zaštićeni inertnim plinom), koji će se pri višim temperaturama (oko 230 °C), vezati na spojeve u svježoj sirovini. Tako nastaju smole koje stvaraju talog na površini izmjenjivača topline što dovodi do smanjenja brzine prijenosa topline.<sup>14</sup>

### 1.4.3. FCC katalizatori

Grada katalizatora objašnjava se preko tri osnovne komponente koje su prikazane na slici 7:<sup>14</sup>

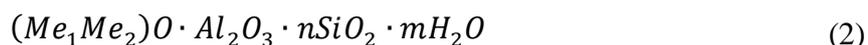
1. **Zeolit** – primarna komponenta katalizatora, nositelj visoke katalitičke aktivnosti. Modifikacije zeolita mogu utjecati na aktivnost i selektivnost, kao i na konačnu kvalitetu proizvoda. Zeolitna komponenta čini od 10 do 50 % mase katalizatora.
2. **Aktivna matrica** – komponenta katalizatora koja obično ne posjeduje katalitičku aktivnost. Osnovna svrha joj je smanjenje iscrpka dekantiranog ulja, tj. povećanje iscrpka lakog katalitičkog ulja i lakših proizvoda. Nosi komponente punila i veziva. Udio u ukupnoj masi iznosi od 50 do 90 %.
3. **Punila** (engl. *filler*) i **veziva** (engl. *binder*) – punilo predstavlja inertnu komponentu koja popunjava katalizator i osigurava prijenos topline, dok vezivo povezuje sve komponente katalizatora i poboljšava mehaničku čvrstoću katalizatora.<sup>14</sup>



*Slika 7. Grada FCC sintetskog katalizatora*<sup>14</sup>

Osim osnovnih komponenata komercijalni FCC katalizatori sadrže i različite dodatke kao što su dodatci za porast otpornosti protiv trovanja metalima, dodatci za povećanje oktanskog broja benzina, za smanjenje emisije sumporovog dioksida u atmosferu (SO<sub>2</sub>) i za potpunu oksidaciju ugljikovog monoksida (CO). Dodaju se česticama katalizatora za vrijeme sinteze ili kao samostalne komponente.<sup>14</sup>

Zeoliti su prirodni ili sintetički aluminijevi silikati složenog sastava čija se grada može prikazati općom formulom prikazanom izrazom (2):



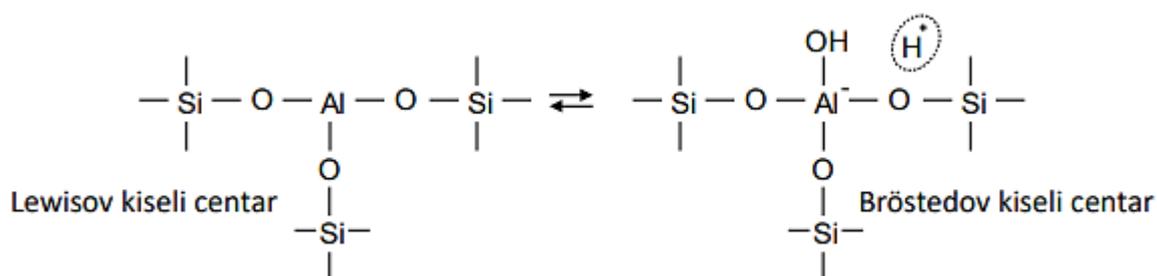
gdje su:

Me<sub>1</sub> – kationi rijetkih metala (Y, La, Ce, Pr, Nb...), povećavaju stabilnost katalizatora,

Me<sub>2</sub> – kationi alkalijskih metala (Na, K, Ca...),

$n = 2-12$ ;  $m$  – maseni udio vode  $> 2\%$ .<sup>1</sup>

Danas su upotrebi isključivo sintetički zeoliti građeni od trodimenzionalne mreže (SiO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> i (AlO<sub>4</sub>)<sup>5-</sup> tetraedara koje povezuje atom kiska u poliedre s jednoznačnim veličinama unutar kristalnih kanala, pora i šupljina. Aktivna katalitička mjesta su kiseli centri odnosno atomi silicija i aluminija na površini kristalne rešetke ili atomi aluminija unutar rešetke (Lewisov i Bronstedov kiseli centar, slika 8.)<sup>1</sup>



**Slika 8.** Kiseli centri zeolitnog katalizatora <sup>16</sup>

S obzirom na veličine pora i omjeru SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dijele se na Y i X zeolite, gdje je Y zeolit veličina pora: 0,8–0,9 nm, omjera SiO<sub>2</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 3–6, a X zeolit veličina pora: 0,8–1,3 nm te omjera SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 2–3.<sup>1,16</sup> Rafinerija nafte u Rijeci koristi Y tipove zeolita.<sup>14</sup>

*Glavne značajke* katalizatora na koje utječu fizikalno-kemijska svojstva katalizatora su selektivnost, aktivnost te stabilnost (koja određuje trajnost).<sup>1</sup>

**Selektivnost** katalizatora predstavlja sposobnost ubrzavanja samo željene reakcije za određenu sirovinu, pri definiranim uvjetima. Određena je sastavom i uvjetima primjene. U rafinerijama se određuje po tendenciji za stvaranje koksa, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> plinova i vodika s obzirom na usporedni katalizator nakon korekcije za istu konverziju.<sup>1,14</sup>

**Aktivnost** katalizatora utječe na njegovu učinkovitost, a najviše ju određuje specifična površina katalizatora. Veća aktivnost katalizatora bi značila njegovu manju potrebnu količinu za odvijanje reakcije. Također povećanje aktivnosti omogućuje smanjenje temperature u reaktoru (za danu konverziju).<sup>1,14</sup>

**Stabilnost** tj. **trajnost** katalizatora bi trebala biti neograničena, međutim napredovanjem reakcije, postupno dolazi do deaktivacije katalizatora blokiranjem aktivnih katalitičkih centara (npr. koksom), što se naziva starenjem ili trovanjem.<sup>1</sup>

Najvažnija svojstva katalizatora su: specifična površina, raspodjela veličine čestica, volumen pora katalizatora te otpornost na usitnjavanje.

- **Specifična površina** (engl. *Surface Area, SA*) – važno je svojstvo za praćenje aktivnosti i stabilnosti katalizatora. Izražava se u, m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, uključuje zeolitnu i matričnu komponentu, a ovisi o tipu katalizatora. Dok je zeolitna površina važna za krekiranje plinskih ulja, matrična površina utječe na krekiranje molekula velike molekulske mase.<sup>14, 16</sup>
- **Raspodjela veličine čestica** je važno katalitičko svojstvo koje govori o cirkulacijskim karakteristikama i karakteristikama trošenja katalizatora te o radu ciklona. Poželjna je široka raspodjela veličina čestica jer ona ukazuje na stabilan rad i dobru cirkulaciju FCC katalizatora, koja će rezultirati minimalnim gubitkom kroz dimnjak.<sup>14</sup>
- **Volumen pora katalizatora**– predstavlja mjeru mogućnosti korištenja aktivnih katalitičkih centara, pri čemu veći volumen pora ukazuje na veću katalitičku aktivnost i lakšu mogućnost regeneracije (za katalizatore istog tipa). Vrijednosti se uglavnom kreću u rasponu od 0,1 do 0,9 mL g<sup>-1</sup>.<sup>14</sup>
- **Otpornost na usitnjavanje** – iako bi se moglo smatrati da je veća otpornost na usitnjavanje katalizatora poželjna, ustanovljeno je da bi takvi tvrdi katalizatori uzrokovali bržu eroziju unutrašnjosti postrojenja i ne bi dali potrebnu količinu finih

čestica za normalan rad postrojenja. Prosječna poželjna vrijednost lomljenja katalizatora iznosi oko 0,2 mas % po satu u drugom periodu testiranja.<sup>14</sup>

*Deaktivacija katalizatora* označava postupak blokiranja aktivnih centara i pora katalizatora. Može biti uzrokovana brojnim faktorima kao što su taloženje koksa ili nekih drugih nečistoća poput metala na katalizatoru, strukturnih promjena katalizatora ili fizikalne degradacije katalizatora (npr. trošenjem, tj. udaranjem u stjenke reaktora).<sup>14</sup>

**Tablica 3.** Prosječni rezultati ispitivanja značajki svježeg katalizatora RNR<sup>14</sup>

Parametar	Mjerna jedinica	Prosječna vrijednost
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% (m/m)	45,20
Na <sub>2</sub> O	% (m/m)	0,37
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% (m/m)	0,20
Volumen pora	cm g <sup>-3</sup>	0,45
Specifična površina	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	362,00

FCC katalizator smješten je unutar postrojenja u dva spremnika, svježeg i regeneriranog katalizatora. Mora se kontinuirano dodavati u sustav, kako bi se nadoknadili gubitci katalizatora odnesenog dimnim plinovima iz regeneratora i parama ugljikovodika iz reaktora. Također na svakih 10 do 15 dana, regenerirani katalizator se izvlači iz sustava s ciljem održavanja odgovarajuće aktivnosti i selektivnosti katalizatora. Pražnjenje katalizatora iz regeneratora u spremnik regeneriranog katalizatora vrši se vakuumom uz pomoć ejektora smještenog između dvaju spremnika, dok se vraćanje regeneriranog katalizatora natrag u regenerator vrši uz upotrebu tehničkog zraka.<sup>14</sup>

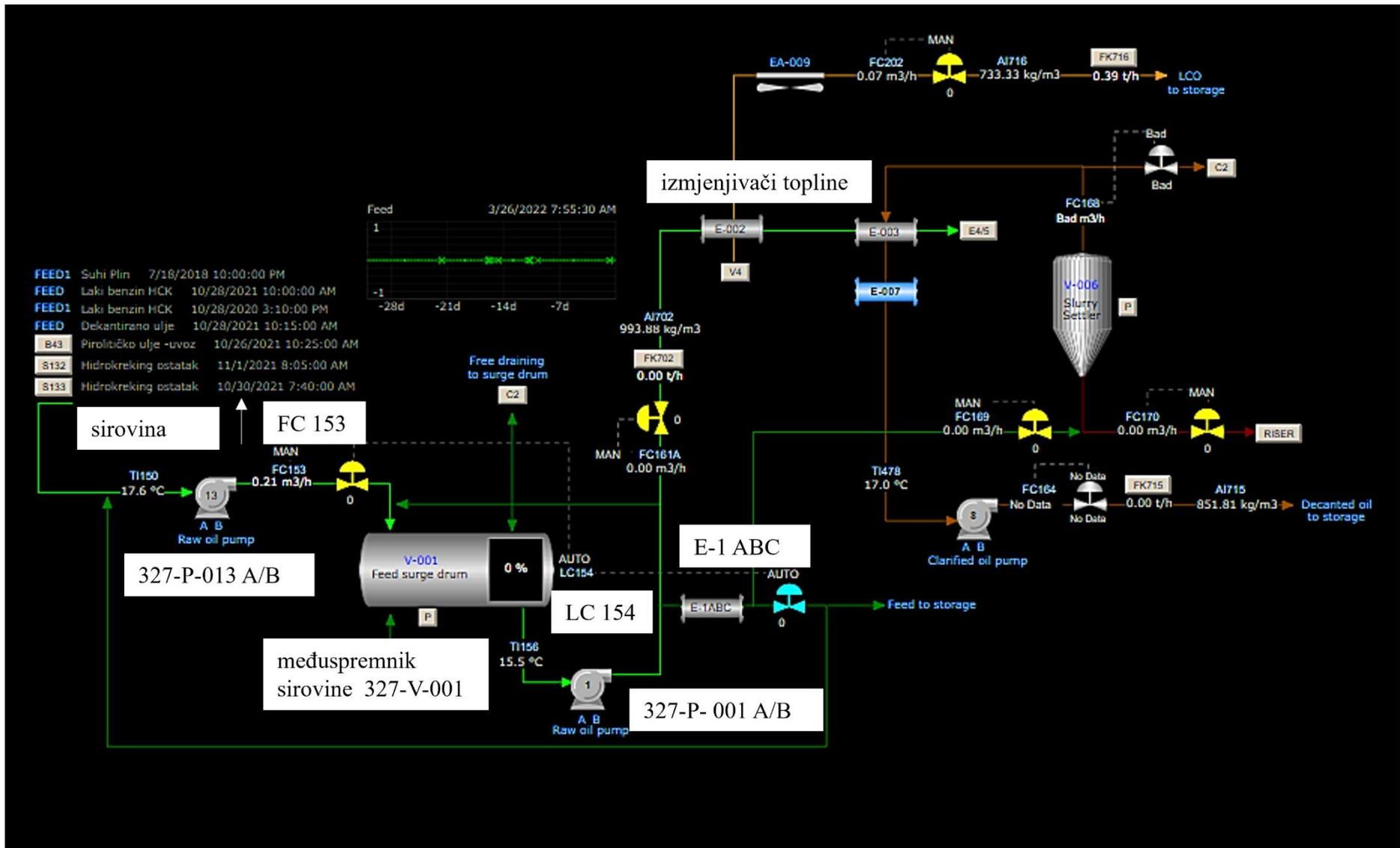


#### 1.4.4.1. Tehnološki opis procesa u reaktoru sa regulacijom

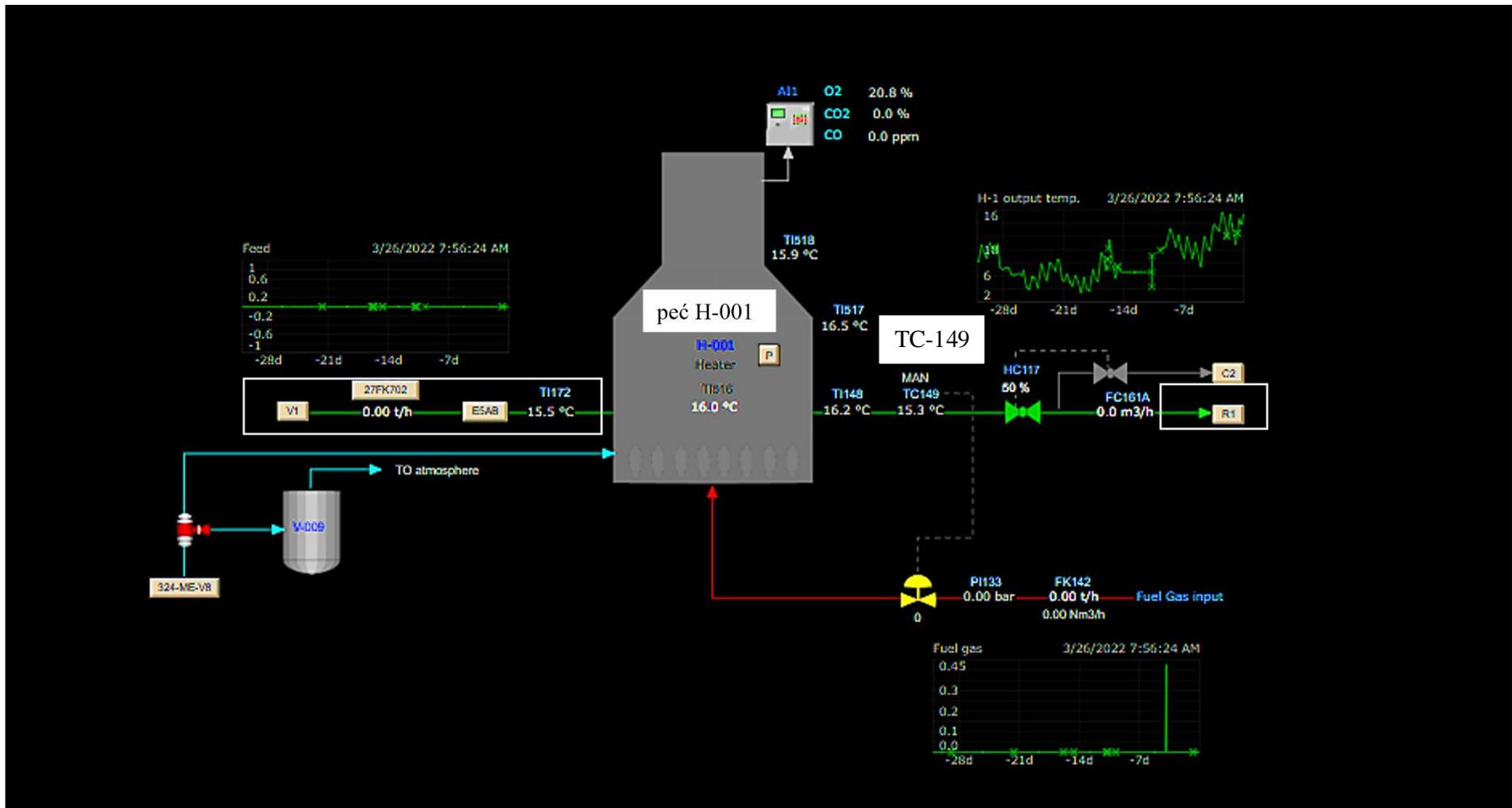
Opis procesa može se pratiti preko pojednostavljenog prikaza na slici 12, no objašnjen je preko procesnih shema, dijagrama cjevovoda i instrumentacije (engl. *pipes and instrumentation diagrams*; *P&ID* dijagrama), računalnog programa *Synthesis*, napravljenog za potrebe rada RNR. Tu su prikazani svi bitni procesni tokovi, s procesnom opremom te mjerni pretvornici, regulatori i izvršne sprave (aktuatori). Kroz date procesne sheme vidljiv je način regulacije, tj. upravljanja procesnim parametrima. Željene vrijednosti procesnih parametara (engl. *set point*, *SP*) održavaju se pomoću uređaja, regulatora (engl. *controller*), koji primaju podatke mjernih uređaja, uspoređuju ih sa zadanim vrijednostima i ukoliko je potrebno poduzimaju korektivne mjere pomoću izvršnih sprava, npr. ventila. Najčešće se reguliraju protoci, razine, diferencijalni tlakovi i temperature procesa, a to se odvija u kontrolnoj sobi postrojenja Rafinerija nafta Rijeka.

Prije uvođenja sirovine u cijevni dio (*riser*) reaktora katalitičke sekcije, sirovina se mora pripremiti zagrijavanjem do određene temperature, u tzv. sekciji predgrijavanja preko izmjenjivača topline i peći, prikazano na slikama 10 i 11. U međuspremnik sirovine 327-V-001 pomoću pumpe 327-P-013 A/B, regulirane regulatorom protoka 327-FC-153 dolazi sirovina izravno s *hidrokreking* postrojenja, vakuum destilacije ili iz spremnika S-132 i S-133. Razina u međuspremniku regulirana je regulatorom razine 327-LC-154 koji šalje signale ventilima toka sirovine. Višak sirovine se iz međuspremnika sirovine preko povratnog hladnjaka E-001 ABC vraća natrag u spremnik. Pripremljenu sirovinu iz međuspremnika tlači pumpa 327-P-1 A/B preko izmjenjivača topline (E-002, E-003, E-004, E-005 A/B, gdje se sirovina zagrijava izmjenom topline sa dekantiranim uljem, lakim katalitičkim uljem i teškim katalitičkim uljem prema peći 327-H-001. Temperaturu izlaza iz peći registrira i regulira regulator temperature 327-TC-149.<sup>14</sup>

Temperatura predgrijavanja sirovine, tj. ulazna temperatura u *riser* reaktora, bitna je procesna veličina s kojom se može utjecati na konverziju procesa, također na raspršivanje čestica sirovine pomoću uređaja distributora u *riseru* reaktora.<sup>14</sup>



Slika 10. Sekcija predgrijavanja FCC sirovine



Slika 11. Predgrijavanje FCC sirovine u peći prije ulaza u riser reaktora

Sirovina prethodno zagrijana na temperaturu od 250 do 400 °C i para, pri tlaku od 1,7 bar dovode se *optimix* distributerom s mlaznicama kroz regulacijski ventil, 327-HC-117, u donji cijevni dio reaktora. U dno *risera* uvodi se srednjetlačna para kontrolirana regulatorom 327-FC-603 t koja služi za dizanje sirovine te bočno putem silazne cijevi regeneriranog katalizatora kroz klizni ventil 327-SI-1 vrući regenerirani katalizator iz regeneratora, 327-R-002. Na taj način se sirovina zagrijava na temperaturu između 480 i 540 °C. Temperatura reaktora održava se regulatorom, 327-TC-713 koji djeluje na klizni ventil, 327-SI-1 i podešava potrebni protok katalizatora na željenu temperaturu u reaktoru, promjenom položaja kliznog ventila. Elektronsko-hidraulični aktuatori reagiraju na promjenu upravljačkog signala regulatora od 0,1 %. Promjena položaja kliznog ventila od 1 mm mijenja temperaturu u *riseru* za +/- 0,5 °C. Vrući katalizator i para isparavaju i raspršuju sirovinu. Tako započinju brze reakcije krekiranja. Nastale pare nose katalizator iz *risera* u donji dio reaktora gdje se nalazi *striper* i nastavljaju se reakcije krekiranja (ukupno vrijeme zadržavanja 1-3 s). Na vrhu *risera*, završetkom reakcija krekiranja, uljne pare se odvajaju od katalizatora napuštajući ga preko 2 para dvostupanjskih ciklona na vrhu reaktora. Katalizator pada u zonu *stripera* gdje protustrujno struji *striper* para, čiji se protok regulira regulatorima FC-701, FC-702, FC-703, čija je uloga odstranjivanje zaostale uljne pare na česticama katalizatora i vraćanje u reaktor. Reaktorske pare s vrha reaktora odlaze pomoću transfer voda u glavnu kolonu, zonu frakcionacije, 327-C-002. Tijekom trajanja procesa, dolazi do postupne deaktivacije katalizatora stvaranjem naslaga koksa na površini katalizatora zbog čega se katalizator šalje u regenerator na spaljivanje i to silaznom cijevi (*standpipe*) potrošenog katalizatora u donji dio regeneratora putem kliznog ventila, 327-SI-2. Pravilni tok katalizatora kroz silaznu cijev je omogućen zbog dovoljno velikog pritiska prednjeg stupca katalizatora u silaznoj cijevi koji može nadvladati razliku tlaka između reaktora i regeneratora (tzv. diferencijalni tlak). Protok istrošenog katalizatora se mora regulirati kako bi protok regeneriranog katalizatora ostao ujednačen, a to se regulira održavanjem konstantne razine katalizatora u reaktoru (regulator razine, LC). Razina katalizatora se regulira promjenom otvorenosti kliznih ventila, koja se mijenja na temelju dobivenog signala pretvornika razina. Indikator razine mjeri razinu katalizatora u reaktoru i šalje signal na pretvornik razina (koji mijenja signal u potreban oblik) te ga šalje na hidraulički ventil. <sup>14</sup> *P&ID* dijagram katalitičke sekcije prikazan je na slici 12.



#### 1.4.4.2. Procesni parametri katalitičke sekcije

Kako sekcija reaktora i regeneratora rade kao integralne jedinice, nemoguće je učiniti promjenu procesnih parametara samo u jednoj sekciji bez utjecaja na drugu. Zbog toga je vrlo važno uskladiti i pronaći optimalan međuodnos procesnih parametara kako bi se ostvario najbolji učinak na proces i kvalitetu proizvoda (prateći ekonomsku isplativost). Utjecaj procesnih parametara na proces katalitičkog krekiranja prati se preko konverzije i selektivnosti proizvoda.<sup>14</sup>

Konverzija procesa predstavlja mjeru oštine krekiranja (engl. *cracking severity*), odnosno volumni postotak sirovine koji krekira u nestabilizirani benzin, koks i lakše produkte. Izračun volumnog postotka konverzije dat je izrazom (3):

$$\text{Konverzija, vol. \%} = 100 - \text{vol. \%}(LKU + DU) \quad (3)$$

Konverzija utječe na iscrpak proizvoda, ovisno o oštini krekiranja koja ovisi o kvaliteti sirovine. Uz veću konverziju nastaje veći iscrpak benzina i plina, a manji LKU. Međutim naglim porastom oštine procesa može doći do prekomjernog krekiranja, čime se iscrpak benzina smanjuje. Uglavnom je željena konverzija FCC-a u rasponu 75–80 vol.%.<sup>14</sup>

**Selektivnost** predstavlja omjer količine nastalog temeljnog produkta naspram količine reagirane reakcijske mase, izraz (4). Izražava se za odabranu sastavnicu, a određuje karakteristike proizvoda kao što su oktanski brojevi benzina, količina olefina, aromata i sl.<sup>1</sup>

$$\text{Selektivnost / \%} = \frac{\text{proizvod}}{\text{reakcijska sastavnica}} \cdot 100 \quad (4)$$

Željene vrijednosti konverzije i selektivnosti održavaju se odabirom kvalitetne sirovine (parafinska sirovina daje najviše benzina) i katalizatora te regulacijom količine dozirane sirovine, recirkulirajućeg katalizatora, temperature sirovine na ulazu u reaktor, temperature reakcijske smjese na izlazu iz reaktora, količine recirkulata glavne kolone (dekantiranog ulja, teškog katalitičkog ulja, pirolitičkog ulja) te tlaka. Mijenjanjem tih veličina mijenja se i količina nastalog koks, omjer katalizator /sirovina, vrijednost delta koks i sl.<sup>14</sup>

#### **Omjer katalizatora i sirovine, C/O**

Preko omjera recirkulirajućeg katalizatora i sirovine ( $\text{kg h}^{-1}$ ) može se utjecati na konverziju procesa. Kreće se uglavnom u rasponu 5–10  $\text{kg h}^{-1}$ . Može se povećati povećanjem temperature u reaktoru, padom temperature u regeneratorskom reaktoru ili sniženjem temperature ulazne

sirovine. Povećanje omjera katalizator/sirovina pri konstantnoj temperaturi reaktora povećat će konverziju procesa, povećati prinos C<sub>3</sub> i C<sub>4</sub> ugljikovodika, smanjiti udio olefina u C<sub>3</sub> i C<sub>4</sub> frakcijama, povećati sadržaj aromata i olefina u benzinu te prinos koksa. Ipak povećanje omjera katalizator/sirovina zahtijevat će povećanje dimenzija procesne opreme, što znači veće troškove.<sup>14</sup>

### **Delta koks**

Delta koks se odnosi na razliku između proizvedene količine koksa na istrošenom i regeneriranom katalizatoru (ovisno o količini recirkulata, doziranja svježeg katalizatora te kvaliteti sirovine). To je omjer nastale količine koksa i omjera katalizator/sirovina i najviše utječe na promjenu temperature u regeneratoru.

### **Temperatura ulaza sirovine**

Temperatura sirovine na ulazu u *riser* određena je predgrijavanjem sirovine u sekciji predgrijavanja te temperaturama recirkulata procesa. Povećanje temperature predgrijavanja uz konstantnu temperaturu reaktora uzrokovat će smanjenje potrebne cirkulacije katalizatora i količine koksa te povećanje delta koksa koji će uzrokovati povećanje temperature regeneratora.<sup>14</sup>

### **Količina recirkulacije**

Količina recirkulata koja se miješa sa sirovinom je bitna kod smanjenja kapaciteta ili kod prerade lakše sirovine za održavanja temperature postrojenja. Povećanje recirkulacije će povećati cirkulaciju katalizatora, proizvodnju koksa, temperaturu regeneratora te proizvodnju plina.<sup>14</sup>

### **Temperatura u reaktoru**

Regulacija željene temperature u reaktoru je najvažniji element oštine rada reaktora. Pogodna je viša temperatura koja će uz konstantnu cirkulaciju povećati konverziju, prinos suhog i tekućeg plina, prinos sadržaja olefina u svim tekućim proizvodima, sadržaj aromata u lakom katalitičkom ulju te će povećati istraživački oktanski broj benzina. No smanjit će se iscrpak benzina.<sup>14</sup>

## **Tlak u reaktoru**

Tlak reaktora regulira se promjenom uvjeta na usisnoj strani kompresora za plin i promjenom pada tlaka kroz glavnu kolonu frakcionatora. Ne utječe značajno na iscrpak benzina. Povećanjem se smanjuje sadržaj olefina u proizvodima, uz povećanje konverzije i neznatno povećanje sadržaja koksa. Time bi se smanjile potrebe za snagom plinskog kompresora i postrojenja za koncentraciju plina te bi se smanjile potrebne dimenzije posuda. Na tlak reaktora utječu promjene protoka sirovina i punjenja glavne kolone.<sup>14</sup>

## **Para u riseru**

Para koja se dovodi u *riser* sastoji se od pare za podizanje te tzv. pare za raspršivanje (primarne i sekundarne). Dok para za podizanje služi za podizanje vrućeg katalizatora *riserom* do točke ubrizgavanja sirovine, uloga primarne i sekundarne pare je raspršivanje sirovine u sitne kapljice kako bi se povećala kontaktna površina sirovine i katalizatora. Količina primarne pare ovisna je o vrsti tj. kvaliteti sirovine, a obično iznosi 1–2,5 % masenih postotaka, m/m svježe uljne sirovine. Sekundarna para se dodaje za dodatni stupanj raspršivanja težih sirovina, a iznosi oko 0,2 % m/m svježe uljne sirovine te se ubrizgava direktno u sirovinu koja ide u distributor sirovine *risera*.<sup>14</sup>

## **Para za stripiranje**

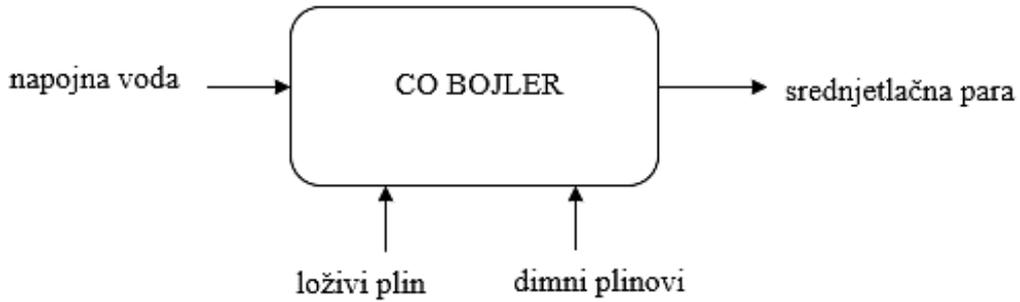
Para za stripiranje dodaje se ovisno o količini protoka katalizatora. Odnos pare za stripiranje i cirkulirajućeg katalizatora općenito iznosi 1,5–3,0 kg pare na 1000 kg katalizatora. Alternativno se optimalna količina pare za stripiranje može odrediti u pogonu, tako da se prati promjena temperature regeneratora, na postupno smanjenje protoka pare za stripiranje. Do relativno velikog povećanja temperature regeneratora, dolazi kada se protok pare za stripiranje smanji ispod optimalne vrijednosti. Tako započinje izgaranje nestripiranih ugljikovodika. Za rutinski rad bi se količina stripirajuće pare ipak trebala povećati za oko 10 % iznad ovog minimuma. Međutim, prekomjerne količine pare za stripiranje su štetne, jer dovode do preopterećenja vršnog sustava glave kolone (frakcionatora).

Kod normalnog rada reaktora, protok pare za stripiranje treba se povećati kod svake promjene u procesu koja dovodi do povećane cirkulacije katalizatora kao što je povećanje protoka sirovine i recirkulata, snižavanja temperature sirovine te povećanje temperature reaktora.<sup>14</sup>

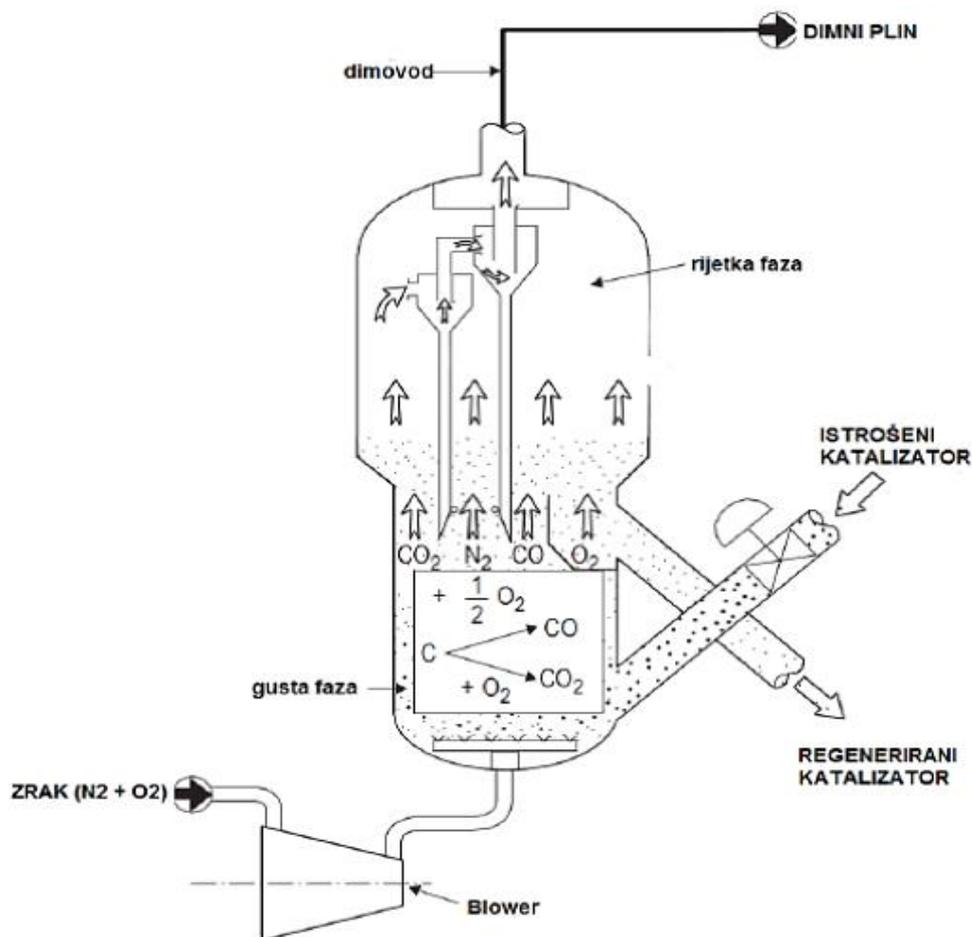
#### 1.4.4.3. Tehnološki opis procesa u regeneratoru uz regulaciju

Svrha regeneracije istrošenog katalizatora spaljivanjem pomoću zraka je vraćanje aktivnosti katalizatoru, tako da prije vraćanja u reaktor bude u optimalnom stanju za izvršavanje reakcija krekiranja. Osim toga cilj je spaljivanjem koksa dobiti toplinu za isparavanje i zagrijavanje uljne sirovinske pare na željenu temperaturu reakcije u *riseru*. Tijekom odvijanja procesa jedan dio katalizatora se izgubi, stoga se u sustav cirkulirajućeg katalizatora uvijek unosi određena količina svježeg katalizatora iz spremnika za skladištenje svježeg katalizatora. Katalitička sekcija reaktor-regenerator sadrži oko 70–75 t katalizatora uz doziranje 1 t/dan svježeg katalizatora za nadomještanje izgubljenog katalizatora i održavanje željene aktivnosti katalizatora. Prikaz regeneratora dan je na slikama 13 i 14.

Katalizator nataložen česticama koksa se putem silazne cijevi istrošenog katalizatora kroz klizni ventil 327-SI-2 dovodi u donji dio regeneratora. Tu se miješa s kisikom iz zraka pomoću zračne puhaljke (engl. *blower*) kojeg osigurava kompresor zraka 327-K-001. Protok zraka se bilježi pomoću indikatora FI-323. Zrak se zagrijava u grijaču 327-H-002 pomoću plinova, čiji protok bilježi indikator FI-041 te jednoliko raspoređuje unutar regeneratora pomoću zračne rešetke. Recirkulatom vrućeg katalizatora unutar regeneratora osigurava se najniža temperatura izgaranja koksa pomoću ventila 327-SI-3. Njega regulira regulator temperature TC-083 održavajući optimalnu temperaturu na zračnoj rešetki za sigurno spaljivanje i izgaranje koksa zadovoljavajućom brzinom. Sekcija za izgaranje radi u režimu brzog fluidiziranja. Egzotermnim izgaranjem (potpuno ili djelomično) koksa temperatura katalizatora poraste do 648–746 °C, razvijaju se dimni plinovi bogati CO<sub>2</sub>. Nastali dimni plinovi zajedno sa katalizatorom idu prema vrhu regeneratora i prolaze kroz 3 para jednostupanjskih ciklona, pri čemu dimni plinovi prolaze kroz ciklone, dok regenerirani katalizator pada u gusti sloj regeneratora. Dimni plinovi iz ciklona odlaze u zatvorenu komoru (engl. *plenum chamber*), iz koje kroz ventil SI-5 idu u prigušnu komoru 327-V-015, a dalje ventilom 327-SI-4 reguliranim regulatorom HC-015 iz kontrolne sobe šalju se prema CO *bojleru* ili na dimnjak. Svrha CO *bojlera* je proizvodnja srednjetačne pare, koji za njenu proizvodnju koristi toplinu nastalih dimnih plinova (slika 13).<sup>14</sup>



Slika 13. CO boiler za proizvodnju srednjetlačne pare <sup>14</sup>



Slika 14. Regenerator <sup>14</sup>

### Procesni parametri

#### Tlak u regeneratoru

Tlak u regeneratoru regulira se tlakom u akumulatoru vršnog proizvoda frakcionatora. Razlika tlaka između reaktora i regeneratora mora se birati takvom da približno kompenzira kroz klizne ventile. Tlak regeneratora utječe na diferencijalne tlakove kliznih ventila, potrošnju energije glavne puhaljke zraka, količinu povučenog katalizatora kao i na učinkovitost rada

ciklona. Smanjenje tlaka pogoduje smanjenju potrošnje energije puhaljke zraka, poboljšanju distribucije zraka i povlačenja katalizatora kroz ciklone.<sup>14</sup>

### **Temperatura regeneratora**

Regulacija temperature regeneratora predstavlja toplinsko uravnoteženje regeneracijskog procesa. Promjenom procesnih uvjeta kojima se može ostvariti nastanak veće količine koksa uzrokovat će povišenje temperature u regeneratoru. Povišenje temperature smanjit će odnos katalizatora i sirovine ili će smanjiti stvaranje koksa i tako uspostaviti ravnotežu.<sup>14</sup> Procesne promjene koje dovode do povećanje temperature u regeneratoru su: promjena gustoće sirovine, smanjenje faktora karakterizacije sirovine (*UOP K*), dodavanje ili povećanje protoka katalizatora na dnu kolone, povećanje temperature sirovine i temperature reaktora te povećanje tlaka reaktora. Viša temperatura u regeneratoru pogoduje boljoj regeneraciji katalizatora.<sup>14</sup>

### **Količina zraka za sagorijevanje**

Količina zraka za sagorijevanje je najvažniji parametar kod regeneracije katalizatora te izravno utječe na održavanje temperature regeneratora. Dodaje se u određenom suvišku (1-2 % suviška kisika), čime je omogućena dodatna oksidacija CO u CO<sub>2</sub> uz maksimalno oslobađanje topline kako bi se povećavala temperatura regeneratora. Ukoliko se dovodi prevelika količina zraka, iskorištenje regeneratora će padati i regeneratori će se hladiti. U suprotnom, ako se doda premala količina zraka za regeneraciju, dolazi do smanjenja brzine strujanja u regeneratoru i tada katalizator neće biti u potrebnom fluidiziranom stanju. Zaostajanje u spaljivanju koksa se sprječava na način da operateri održavaju normalne vrijednosti temperature regeneratora, periodično prate da boja regeneriranog katalizatora ne postaje sve tamnija siva, što ukazuje na nakupljanje koksa te održavaju višak kisika u dimnom plinu od 1 do 2 %. Također važno je da operateri predvide promjene procesnih uvjeta koji dovode do povećanje nastanka koksa, kao što je snižavanje temperature sirovine.<sup>14</sup>

### **Iznos protoka katalizatora (cirkulacije katalizatora)**

Iznos protoka katalizatora kroz ventile (cirkulacije katalizatora) je definiran količinom i sastavom sirovine, temperaturom reaktora i temperaturom regeneriranog katalizatora. Povećanjem iznosa cirkulacije katalizatora smanjuje se vrijeme zadržavanja katalizatora, što u konačnici dovodi do smanjenog stupnja regeneracije katalizatora.<sup>14</sup>

#### 1.4.5. Sekcija frakcionacije

Svrha frakcionatora je razdvajanje vršnih krekiranih para ugljikovodika i vodene pare reaktora na vrijednije produkte i recirkulate. Nestabilizirani benzin zajedno s plinovima su vršni produkti, lako katalitičko ulje (LKU) i teško katalitičko ulje (TKU) su bočni produkti dok je dekantirano ulje (DU) produkt dna, prikazano na slici 15.<sup>14</sup>

##### 1.4.5.1. Tehnološki opis procesa frakcioniranja

Pregrijane izlazne pare reaktora temperature oko 485 do 520 °C odlaze putem transfer voda na dno frakcionatora, 327-C-002 gdje se hlade dekantiranim uljem, produktom dna kolone na temperature 343–371°C prije početka frakcionacije. Produkt dna kolone šalje se na različite lokacije: jednim dijelom recirkulira u frakcionator, drugim dijelom odlazi prema *riseru* reaktora zbog zadovoljavanja toplinske bilance procesa. Dio dekantiranog ulja koristi *rebojler* debutanizera za zagrijavanje dna debutanizera na sekciji koncentracije plina (slika 19). Teško katalitičko ulje se odvodi s 25. plitice frakcionatora na hlađenje u izmjenjivač topline, gdje zagrijava sirovinu i recirkulira natrag u frakcionator održavajući zadanu temperaturu. Dio procesnog toka TKU se može upotrijebiti, ukoliko je potrebno, kao ulje za spaljivanje koksa u regeneratoru (CPM). Lako katalitičko ulje izdvaja se sa 17. plitice frakcionatora odakle se jednim dijelom vraća natrag u glavnu kolonu (14. plitica), a jednim dijelom u *striper* C-004. Dio toka se izdvaja i ide prema sekundarnom apsorberu sekcije koncentracije plina gdje služi kao apsorpcijsko ulje (slika 17). U striperu se LKU stripira vodenom parom, laki stripirani ugljikovodici i vodena para idu natrag u frakcionator, a katalitičko ulje dna prema spremnicima. Vršni tok frakcionatora čine vodena para i pare nestabiliziranog benzina, tekućeg i suhog plina koji se hlade u zračnim i vodenim hladnjacima te se u sabirnoj posudi V-003, razdvajaju. Izdvojena voda ide prema sekciji stripera otpadnih voda, jedan dio toka nestabiliziranog benzina se vraća natrag prema vrhu frakcionatora, a drugi dio toka odlazi na sekciju koncentracije plina. Nekondenzirana para, nazvana mokri plin odlazi na usis prvog stupnja kompresora gdje se šalje prema sekciji koncentracije plina (slika 16).<sup>14</sup>



Regulacija tlaka reaktora, regeneratora i frakcionatora odvija se regulacijom vršnog sustava frakcionatora. Zbog toga je za rad čitavog *FCC* postrojenja vrlo bitno održavati taj tlak na željenoj vrijednosti, a on se regulira prigušivanjem ulaza u prvi stupanj kompresora preko regulatora tlaka.<sup>14</sup>

#### 1.4.6. Sekcija koncentracije plina

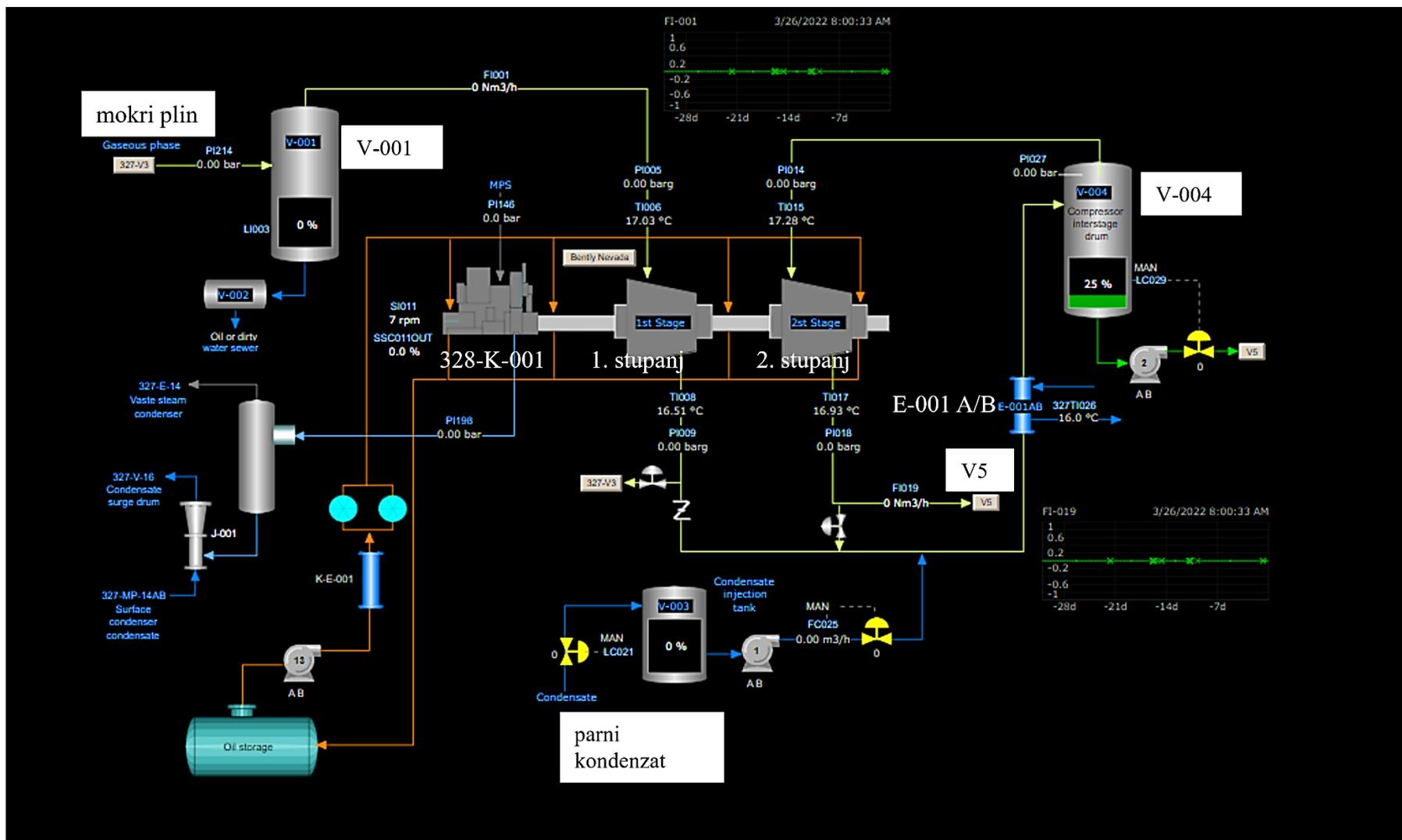
U sekciji koncentracije plina obrađuju se mokri plin i nestabilizirani benzin dobiveni u frakcionatoru te se primarno razdvajaju na suhi (loživi) plin, ukapljeni naftni plin i *FCC* benzin. Nadalje se UNP može razdvajati na  $C_3/C_4$  frakcije, a  $C_3$  frakcije, na propan i propilen u posebnom postrojenju tzv. propan/propilen razdjelnik (engl. *propane/propylene splitter (PPS)*). Postupak se odvija u sljedećim cjelinama:

1. sistem kompresora za rekuperaciju plina,
2. sistem primarnog i sekundarnog apsorbera,
3. sistem stripera debutanizera,
4.  $C_3/C_4$  razdjelnik.<sup>14</sup>

##### 1.4.6.1. Sistem kompresora za rekuperaciju plina

Mokri plin iz sabirne posude frakcionatora 327-V-003 preko posude za otkapljivanje 328-V-001 odlazi na usis prvog stupnja dvostupanjskog kompresora 328-K-001.

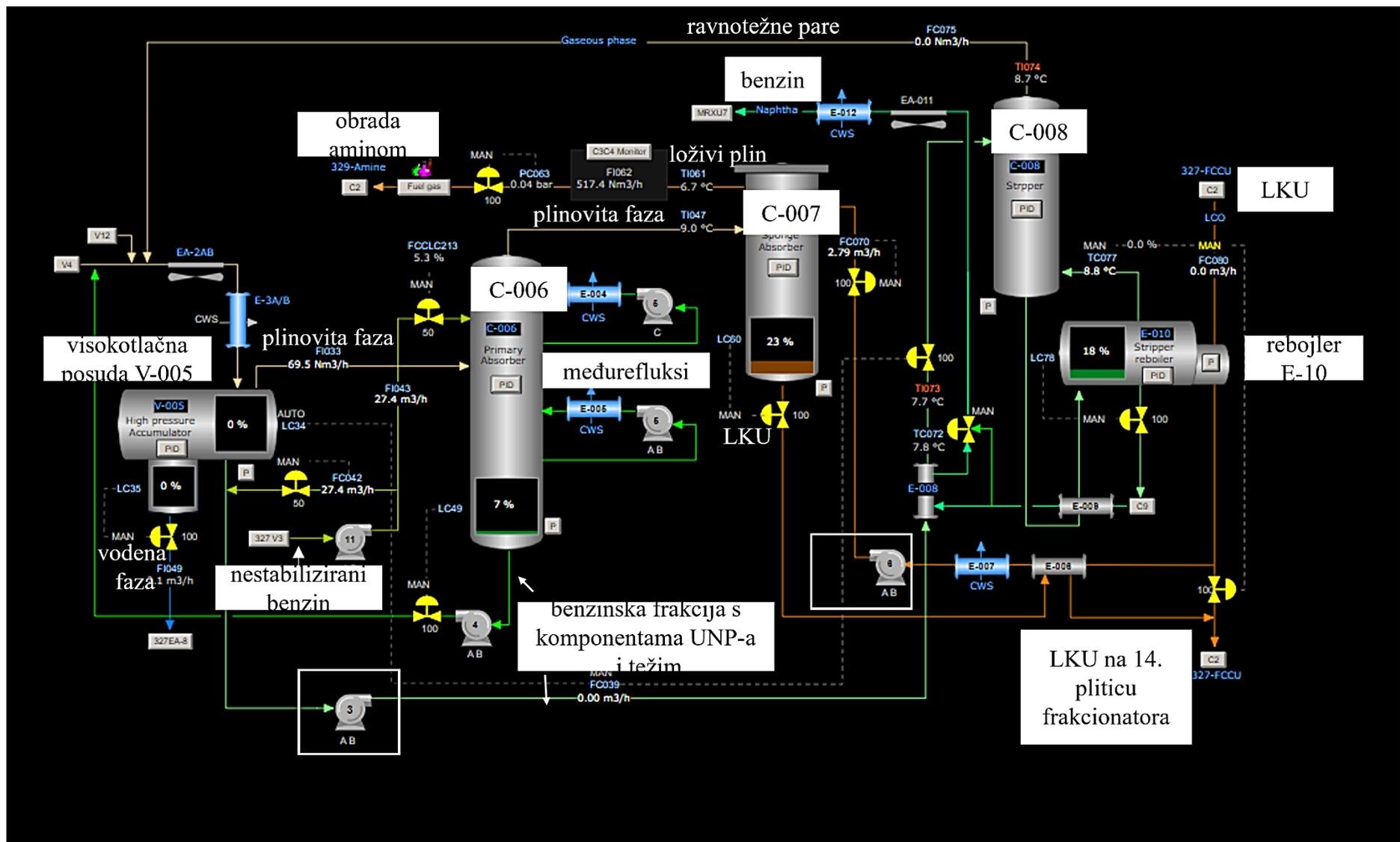
Uloga kompresora je višestruka, on povećava tlak vršnih produkata radi lakšeg odvijanja apsorpcijskih postupaka, regulira tlak u akumulatoru frakcionatora, a time i tlak u katalitičkoj sekciji, kako bi radila kod relativno konstantnog tlaka ( $1,5 \text{ kg cm}^{-2}$ ). Plin s prvog stupnja kompresora odlazi preko vodenog hladnjaka 328-E-001 A/B i usisne posude 328-V-004 na usis drugog stupnja kompresora. U procesni tok ispred vodenog hladnjaka E-001 A/B dodaje se parni kondenzat radi uklanjanja sumporovodika, amonijaka i drugih vodotopljivih spojeva koji bi mogli dovesti do korozije procesne opreme. Kondenzirana tekućina s E-001 A/B se izdvaja u posudi V-004 i pumpa se pumpom 328-P-2 A/B u tok izlaznih plinova drugog stupnja kompresora, gdje još recirkuliraju plinovi vrha stripera i bogati benzin primarnog apsorbera (V-004). Ta struja zajedno odlazi preko zračnog 328-E-002 i vodenog hladnjaka 328-E-003 A/B prema visokotlačnoj sabirnoj posudi 328-V-005 sistema primarnog i sekundarnog apsorbera (slika 17).<sup>14</sup>



Slika 16. Sistem kompresora za rekuperaciju plina

#### 1.4.6.2. *Sistem primarnog i sekundarnog apsorbera*

Svrha primarnog i sekundarnog apsorbera je apsorpcija težih ugljikovodika iz izlaznih para visokotlačne sabirne posude, kako bi kasnije mogli biti obrađeni i izdvojeni tekući produkti u debutanizeru. U visokotlačnoj posudi V-005, slika 17, dolazi do razdvajanja faza. Vodena faza koja se skuplja u ispušćenom dijelu posude šalje se u vršne pare izlaza frakcionatora 327-C-002 na slici 15. Plinovi s vrha spremnika odlaze u primarni apsorber C-006 ispod donje plitice u koji se kao apsorpcijsko sredstvo uvodi pumpom 328-P-011 A/B nestabilizirani benzin iz 327-V-003 (produkt sekcije frakcionatora, slika 15). Nestabilizirani benzin ima za ulogu iz loživog plina izdvojiti komponente ukapljenog plina i teže, tako da one prelaze iz parnog stanja u tekuće. To se postiže izdvajanjem topline isparavanja para pomoću vodenih hladnjaka (328-E-004 i 328-E-005), a dodatno poboljšanje djelotvornosti primarnog apsorbera postiže se izdvajanjem topline pomoću dvaju međurefluksa. Frakcija apsorbensa nestabiliziranog benzina koja sadrži propan i komponente UNP-a, bit će sirovina za debutanizer, a odvodi se s dna primarnog apsorbera pomoću pumpe 328-P-004 A/B natrag u visokotlačnu posudu V-005. Izdvojeni laki plinovi vrha primarnog apsorbera šalju se prema sekundarnom apsorberu 328-C-007 ispod donje plitice, a kao apsorpcijsko sredstvo uvodi se lako katalitičko ulje iz frakcionatora. LKU tlači pumpa 328-P-006 A/B preko izmjenjivača topline 328-E-006, vodenog hladnjaka 328-E-007 na vrh sekundarnog apsorbera. Plin s vrha sekundarnog apsorbera se naziva suhi ili loživi plin koji odlazi ili na obradu aminom ili u sustav rafinerijskog loživog plina (posuda 329-V-012). S dna sekundarnog apsorbera izlazi LKU obogaćeno lakšim ugljikovodicima i odlazi natrag kao refluks u frakcionator FCC-a na 14. pliticu. Iz visokotlačne posude V-005 izdvaja se benzinska frakcija dovedena s primarnog apsorbera, koja se pumpom 328-P-3 A/B tlači preko izmjenjivača 328-E-008 u striper 328-C-008, čija je uloga izdvajanje metana, etana i sumporovodika iz sirovine za debutanizer. Ti plinovi se izdvajaju na vrhu stripera i odvođe ponovno prema visokotlačnoj posudi 328-V-005, dok teža frakcija s dna stripera s kondenziranim ugljikovodicima odlazi preko izmjenjivača 328-E-009 u *rebojler* 328-E-010. Ravnotežne pare *rebojlera* se vraćaju u striper i tako održavaju željenu temperaturu za rad stripera. Proizvod s dna *rebojlera*, benzin sa komponentama UNP-a odvodi se u debutanizer 328-V-009 iznad 19. plitice pod kontrolom regulatora razine 328-LC-78 (slika 18).<sup>14</sup>



Slika 17. Sekcija primarnog i sekundarnog apsorbena

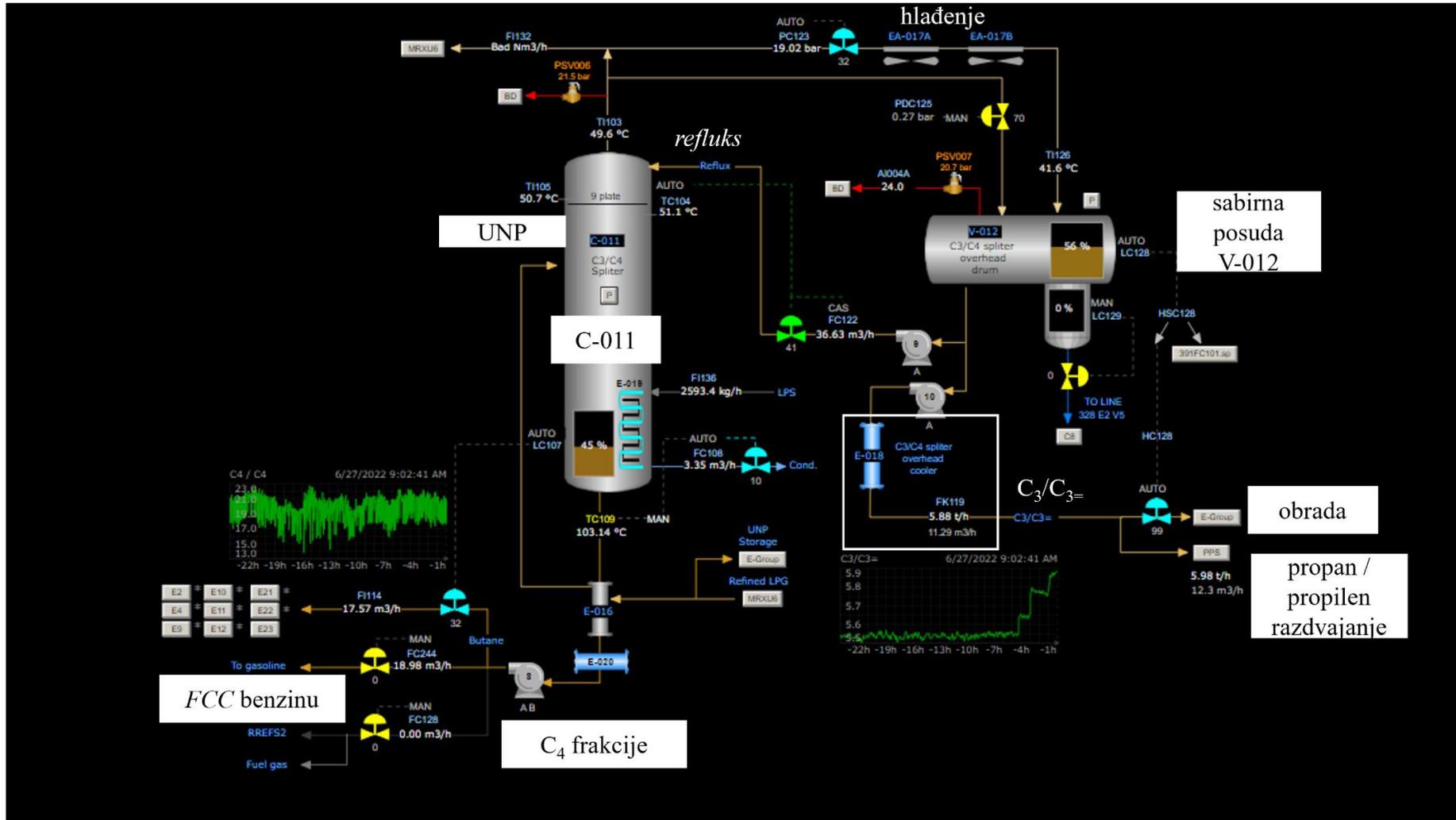
#### 1.4.6.3. *Sistem debutanizera*

Debutanizer prikazan na slici 18. služi za razdvajanje ukapljenog plina od benzina. Temperatura dna debutanizera je održavana izmjenom topline u *rebojleru* 328-E-015 s dekantiranim uljem frakcionatora, čiju količinu regulira 328-FRC-90. Na dnu debutanizera se izdvaja stabilizirani benzin (odgovarajućeg tlaka para) koji se hladi u izmjenjivaču 328-E-009 s produktom dna stripera, u izmjenjivaču 328-E-008 sa sirovinom stripera, u zračnom hladnjaku 328-E-011 i u hladnjaku 328-E-012 prije odvođenja obrade benzina na postrojenju *Merox FCC* benzina. Vršne pare debutanizera se kondenziraju putem 328-E-013 i 328-E-017 i ispuštaju u akumulator debutanizera 328-V-010. Ukapljeni tekući plin se jednim dijelom vraća kao refluks u debutanizer, dok preostali dio odlazi na jedinicu obrade, *Meroxa* ukapljenog plina koji se nakon obrade može slati na uskladištenje ukapljenog plina ili na sekciju *C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> splittera* 328-C-011.<sup>14</sup>



#### 1.4.6.4. Razdjelnik C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>

Ukapljeni naftni plin (UNP) dobiven na debutanizeru se uvodi u C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> razdjelnik, (engl. *splitter*) 328-C-011 pri temperaturi oko 65 °C iznad 19. plitice razdjelnika. Temperatura dna razdjelnika održava se protokom niskotlačne vodene pare kroz *rebojler* razdjelnika. Proizvod dna *splittera* su uglavnom C<sub>4</sub> frakcije koji prolaze kroz izmjenjivače i topline 328-E-016 i vodeni hladnjak 328-E-020 i pomoću pumpe 328-P-008 A/B na skladištenje u spremnike ili kao dodatak FCC benzinu za povećanje oktanskog broja. Pare vrha *splittera* su uglavnom C<sub>3</sub> frakcije koje se hlade u zračnom hladnjaku 328-EA-017 u sabirnu posudu 328-V-012. S dna posude jedan dio frakcija se vraća natrag kao refluks u *splitter* za održavanje temperature, a ostatak se pumpa pomoću crpke 328-P-10 A/B kroz vodeni hladnjak 328-E-018 na daljnju obradu i razdvajanje na propan-propilen *splitter* (PPS), gdje se dobiva komercijalno vrijedni proizvod propilen ili se frakcija skladišti u spremnicima (slika 19).<sup>14</sup>



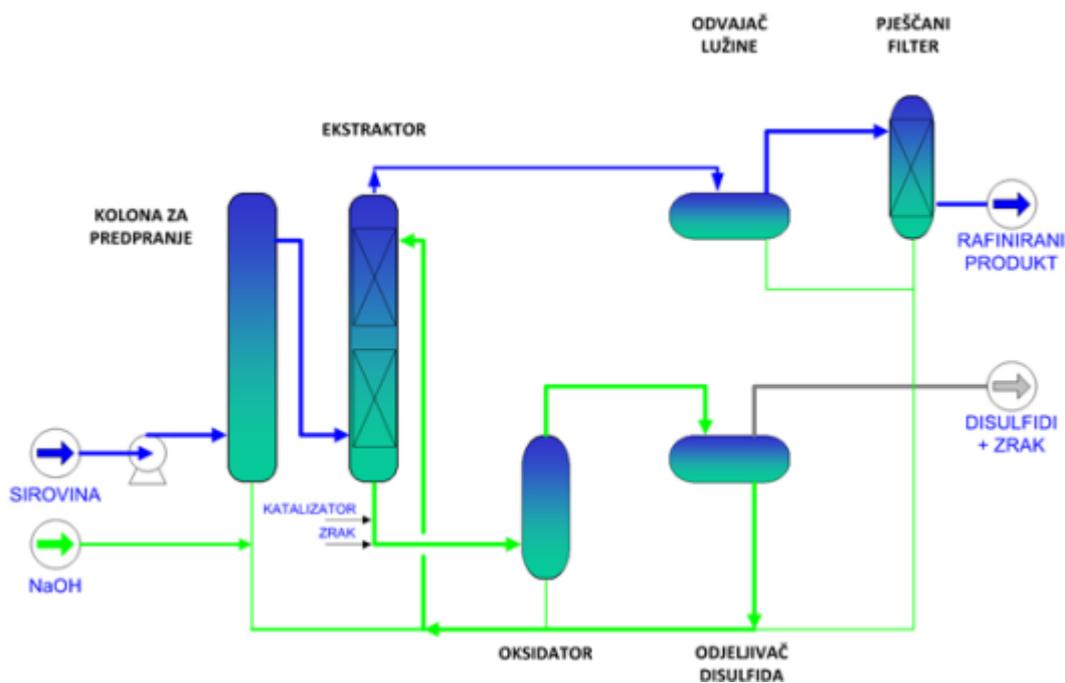
Slika 19. C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> razdjelnik

#### 1.4.7. Procesi merkaptanske oksidacije

Naziv “*Merox*“ je nastao spajanjem početnih slogova riječi merkaptanska oksidacija. *Merox* procesi se koriste za smanjenje količine merkaptanskog sumpora, kako bi se smanjila količina sumpora do količine određene normama. Proces se temelji na upotrebi katalizatora koji katalizira oksidaciju merkaptana u disulfide uz pomoć zraka koji je izvor kisika. Katalizator je organometalni kompleks (Fe) u alkalnom mediju (natrijeva lužina, NaOH).<sup>14</sup>

##### 1.4.7.1. *Merox* ukapljenog naftnog plina

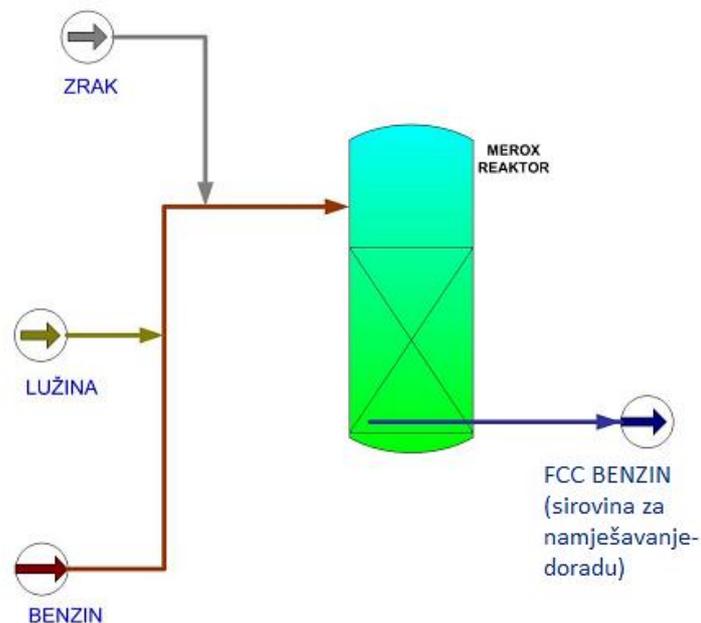
Ukapljeni naftni plin (UNP) s vrha debutanizera, sekcije koncentracije plina dolazi u *merox* jedinicu koja se sastoji iz sekcije pretpranja, ekstrakcije i sekcije regeneracije otapala, slika 20. Pretpranjem se uklanja H<sub>2</sub>S komponenta iz UNP-a. U sekciji ekstrakcije uklanjaju se merkaptani iz plina, ekstrakcijom pomoću jake lužine otopljene u vodi, a zatim se ta otopina šalje na sekciju regeneracije u koju se injektira zrak. U sekciji regeneracije merkaptani se katalitički oksidiraju u disulfide koji se iz otopine izdvajaju taloženjem i dekantiranjem. Regenerirano otapalo se vraća u ekstraktor. Pročišćeni plin se izdvaja s vrha ekstraktora, prolazi kroz taložnik lužine i pješčani filter te ide na uskladištenje ili nazad na C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> *splitter* na sekciji koncentracije plina.<sup>14</sup>



Slika 20. Shema procesa meroxa UNP-a

#### 1.4.7.2. Merox benzina

Na jedinicu *merox* benzina dolazi stabilizirani benzin iz sekcije koncentracije plina. Proces oksidacije merkaptana odvija se pomoću kisika iz zraka u prisustvu natrijeve lužine. Kod *merox* benzina, *merox* katalizator nanesen je na aktivni ugljen u reaktoru. i nalazi se u čvrstom stanju. Dobivenom pročišćenom benzinu dodaju se još aditivi za stabilizaciju benzina i takav benzin se šalje na uskladištenje ili na namješavanje benzina.<sup>14</sup> Shema procesa *merox* benzina prikazana je na slici 21.



Slika 21. Shema procesa meroxa benzina

#### 1.4.8. Striper otpadnih voda

Osnovna namjena stripera otpadnih voda je pročišćavanje otpadne vode FCC postrojenja kao i druge otpadne vode iz postrojenja vakuum destilacije u sabirnoj posudi stripera otpadnih voda. Tako se dobiva pročišćena voda i striper plinovi. Striper plinovi koji se sastoje od uglavnom od sumporovodika, amonijaka i vodene pare šalju se u postrojenja za proizvodnju sumpora ili se mogu slati na spaljivanje na veliku baklju rafinerije (*blow down*).<sup>14</sup>

Velikom bakljom rafinerije osigurava se siguran rad postrojenja, jer omogućuje odlaganje otpadnih plinova, para i tekućina koji se javljaju kao višak u rafinerijskim procesima na sigurno mjesto. Spaljivanjem se uklanjaju zapaljivi i eksplozivni plinove postrojenja, a samim tim štiti postrojenje od previsokog tlaka.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

Tijekom trajanja procesa fluidiziranog katalitičkog kreiranja, svakodnevno (u periodu od 15. do 30. lipnja 2022. godine) su se vršile analize ulazne sirovine FCC procesa i dobivenog FCC benzina, u laboratorijima Kontrole kvalitete RNR. Analize su provedene prema standardnim radnim uputama i procedurama u skladu s načelima kvalitete koje definiraju sveobuhvatan sustav kontrole tijekom proizvodnog procesa.

### 2.1. ANALIZA SIROVINE FCC PROCESA

#### 2.1.1. Određivanje gustoće

Poznavanje vrijednosti gustoće nafte i naftnih derivata je važno jer može ukazivati na sastav derivata. Niže vrijednosti gustoće upućuju na prisutnost lakših komponenata (parafina), dok su više vrijednosti gustoća karakteristične za teže komponente.

Gustoća nafte i tekućih naftnih proizvoda analizira se staklenim aerometrom na referentnoj temperaturi od 15 °C sukladno normama HRN EN ISO 3675 i ASTM D 1298.<sup>17</sup> . Uobičajeno se vrijednosti gustoća benzina kreću oko vrijednosti 0,75 kg m<sup>-3</sup>.<sup>1</sup>

#### **Aparatura**

Za mjerenje gustoće nafte i tekućih naftnih derivata potrebni su aerometar, termometar, mjerni cilindar/ menzura te termostatorirana kupelj, prikazani na slici 22.

- **Aerometar** – stakleni, graduiran u jedinicama gustoće na temelju karakteristika koje su prikazane u tablici 4.

**Tablica 4. Preporučene karakteristike aerometara** <sup>17</sup>

Jedinica	Područje gustoće	Svaka jedinica	Interval na skali	Maksimalna pogreška skale	Korekcija za meniskus
kg m <sup>-3</sup> na 15°C	600 do 1100	20,000	0,2000	± 0,2000	+ 0,3000
	600 do 1100	50,000	0,5000	± 0,3000	+ 0,7000
	600 do 1100	50,000	1,0000	± 0,6000	+ 1,4000

- **Termometar** odgovarajućeg raspona graduiranih intervala s maksimalno dozvoljenom pogreškom prikazanim u tablici 5.

**Tablica 5. Preporučene karakteristike termometara** <sup>17</sup>

Jedinica	Raspon mjerenja	Interval na skali	Maksimalna pogreška skale
°C	-1 do 38	0,1	± 0,1
°C	-20 do 102	0,2	± 0,15
°F	-5 do 215	0,5	± 0,25

- **Mjerni cilindar/ menzura** može biti od prozirne plastike ili stakla, dolazi s unutarnjim promjerom najmanje 25 mm većim od stijenke aerometra i visine takve da aerometar pluta u uzorku minimalno 25 mm od dna.
- **Termostatirana kupelj** mora biti prikladnih dimenzija takvih da zadovolji veličinu mjernog cilindra s uzorkom, kako bi se mjerni cilindar s uzorkom mogao termostatirati.



*Slika 22. Aparatura za određivanje gustoće nafte i naftnih derivata*

### **Priprema uzorka**

Uzorak koji se analizira mora biti homogen, a prilikom provedbe ispitivanja potrebno je održavati cjelovitost uzorka, koja se može narušiti nepropisnim mućkanjem ili zagrijavanjem. Mućkanje isparljive nafte i tekućih naftnih proizvoda koji sadrže sedimente ili vodu može dovesti do gubitka laganih komponenti hlapljenjem. Zagrijavanje se mora voditi na temperaturama pri kojima će uzorak biti u tekućem stanju.<sup>17</sup>

### **Priprema aparature**

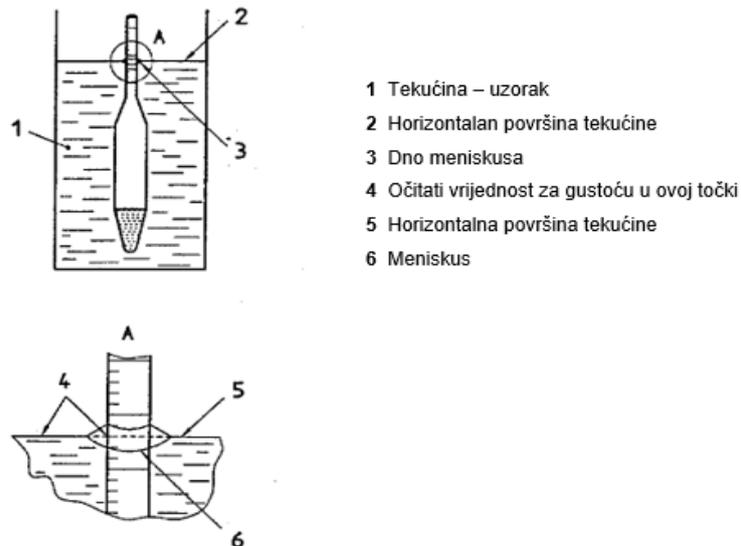
Prije svakog mjerenja potrebno je provjeriti čistoću vanjske i unutarnje stijenke aerometra. Menzuru i aerometar je potrebno termostatirati na temperaturu mjerenja ( $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).<sup>17</sup>

### **Mjerenje**

500 mL uzorka se pažljivo bez špricanja uz minimalni nastanak mjehurića ulije u mjerni cilindar. Uzorak se zatim termometrom lagano izmiješa rotirajućim pokretima u cilju postizanja jednolikosti temperatura i gustoće kroz čitav mjerni cilindar te očita temperatura. Potom se u uzorak uroni aerometar, lagano zarotira i ostavi da se smiri. Vrijednost gustoće na aerometru očita se prema pravilima prikazanim na slikama 23 i 24. Nakon očitavanja vrijednosti

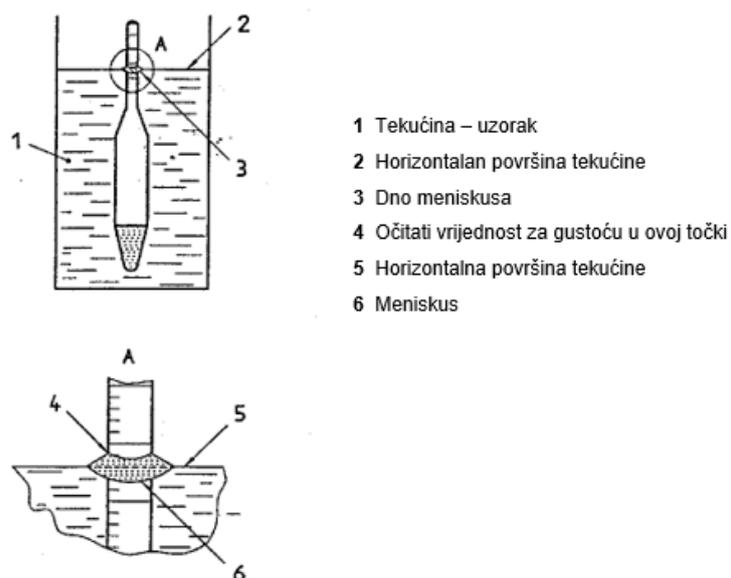
na aerometru, aerometar se pažljivo izvadi, te se ponovno termometrom očita vrijednost temperature. Vrijednosti temperature prije i nakon mjerenja gustoće se ne smiju razlikovati za više od 0,5 °C, inače je potrebno ponoviti mjerenje. <sup>17</sup>

Za prozirne tekućine očitavanje na aerometru se vrši na način prikazan na slici 23. <sup>17</sup>



*Slika 23. Očitavanje razine meniskusa na aerometru prozirnih tekućina <sup>17</sup>*

Kod neprozirnih tekućina očitavanje na aerometru se vrši kao što je prikazano na slici 24. <sup>17</sup>



*Slika 24. Očitavanje skale na aerometru kod neprozirnih tekućina <sup>17</sup>*

## Izračun

Nakon očitavanja gustoće na aerometru potrebna je korekcija rezultata.

Korekcija se vrši iz sljedećih razloga:

- Utjecaj meniskusa, za neprozirne uzorke kojima se ne vidi donji meniskus. Mora se primijeniti korekcija meniskusa na očitavanje na skali prema tablici 4.
- Utjecaj kalibracije aerometra zbog različite temperature pri kojoj je mjerenje izvršeno. Preračunavanje rezultata mjerenja se vrši prema formuli (5):

$$\rho_r = \frac{\rho_t}{1 - [23 \cdot 10^{-6} \cdot (t - r) - 2 \cdot 10^{-8} \cdot (t - r)^2]} \quad (5)$$

gdje je:

$\rho_r$ - očitavanje s aerometra pri referentnoj temperaturi,  $r$  °C,

$\rho_t$ - očitavanje s aerometra čija je referentna temperatura,  $t$  °C,

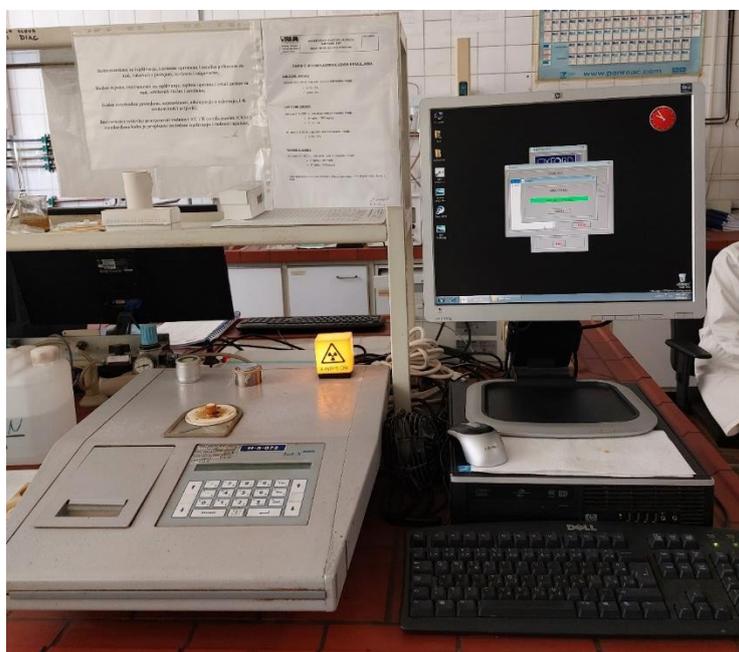
Na kraju se dobiveni rezultat korigira na vrijednost na referentnoj temperaturi (15 °C) koristeći standardne tablice.<sup>17</sup>

U laboratoriju Kontrole kvalitete RNR, korekcija rezultata vrši se preko računalnog programa „KalkLab“, gdje se unese izmjerena vrijednost gustoće i temperatura mjerenja, a program automatski izračuna vrijednost gustoće na 15 °C.<sup>17</sup>

### 2.1.2. Određivanje ukupne količine sumpora

Postupak određivanja ukupnog sadržaja sumpora u FCC sirovini vršio se prema normi HRN EN ISO 8754 metodom energo-disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije. Metoda je prikladna za određivanje ukupne količine sumpora u petroleju, bezolovnim benzinima, srednjim destilatima, ostatnim gorivima, baznim uljima i komponentama, u rasponu od 0,03 % (m/m) do 5,0 % (m/m).<sup>18</sup>. Sumporovi spojevi su iznimno nepoželjni u motornim benzinima zbog štetnog utjecaja na samu procesnu opremu i okolinu te su maksimalno dopušteni udjeli sumpora danas manje od 10 mg kg<sup>-1</sup> (ppm).

#### Aparatura



*Slika 25. Energo-disperzivni rendgenski fluorescencijski spektrometar za određivanje ukupne količine sumpora sirovine FCC-a<sup>18</sup>*

Za postupak određivanja sadržaja sumpora koristi se energo-disperzivni rendgenski fluorescentni analizator s priborom i parametrima, u skladu s uputama proizvođača, posudice za mjerenje, izvor rendgenskog zračenja i detektor rendgenskog zračenja, slika 25.<sup>18</sup>

## Priprema uzorka

Za navedenu analizu uzorak mora biti homogeniziran, a to se postiže mućkanjem primarne ambalaže. Pripremljeni uzorak se prelijeva u posudice za mjerenje unutar mjernog instrumenata. Posudice za uzorke moraju biti čiste i suhe bez mjehurića zraka te se mijenjaju prije svake nove analize.<sup>18</sup>

## Priprema aparature

Instrument za analizu mora biti kalibriran u vremenskim intervalima kalibracijskim standardnim uzorcima prema uputi proizvođača instrumenta. Dobivaju se kalibracijske krivulje na temelju čijih će se raspona određivati koncentracija sumpora u analiziranim uzorcima, kao što je prikazano u tablici 6. Radi optimalne stabilnosti, instrument je stalno uključen sa stalnom dobavom čistog helija.<sup>18</sup>

**Tablica 6.** Predloženi rasponi kalibracijskih krivulja prema HRN EN ISO 8754<sup>18</sup>

0,03 – 0,1 % (m/m)	>0,1 - ≤ 0,5 % (m/m)	>0,5 - ≤ 2,0 % (m/m)	>2,0 - ≤ 5,0 % (m/m)
0,00	0,0	0,5	2,0
0,03	0,1	1,0	3,0
0,05	0,3	1,5	4,0
0,07	0,5	2,0	5,0

## Mjerenje

Homogenizirani uzorak unosi se u mjernu posudicu instrumenta do oznake (75 % volumena posude) u kojem se izlaže rendgenskom zračenju emitiranom od odgovarajućeg radioaktivnog izvora (rendgenska cijev). Mjeri se intenzitet pobuđenog karakterističnog zračenja i uspoređuje s intenzitetima prethodno izmjerenih kalibracijskih standardnih uzoraka korištenih pri izradi kalibracijske krivulje. Na taj se način izražava koncentracija sumpora u uzorku, koja mora biti u rasponu koncentracija kalibracijske krivulje. Vrše se dva uzastopna mjerenja istog uzorka te se računa prosječna koncentracija, a ukoliko se rezultati razlikuju za 100 mg kg<sup>-1</sup> potrebno je ponoviti mjerenje novom količinom uzorka u novoj mjernoj posudici.<sup>18</sup>

### 2.1.3. Određivanje indeksa refrakcije

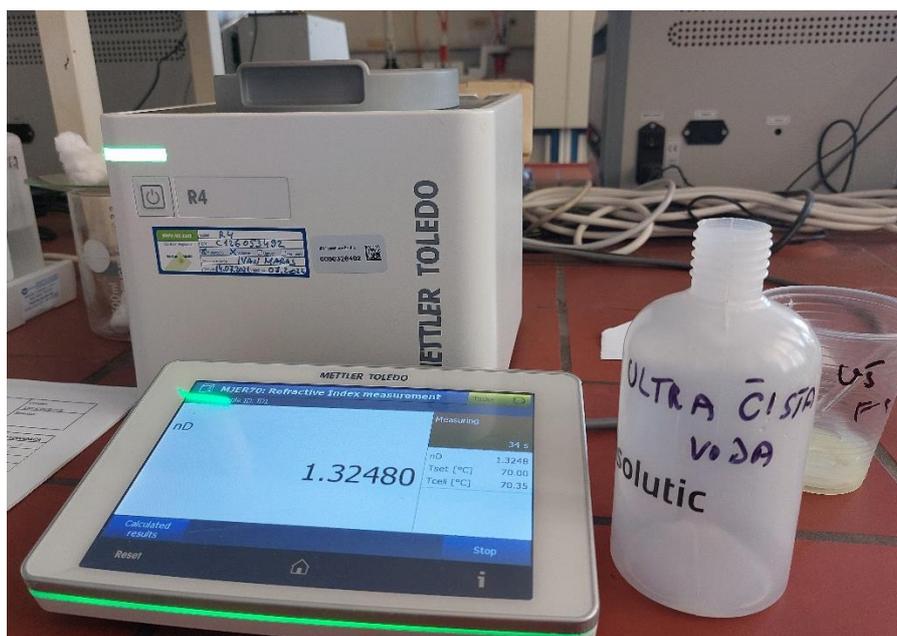
Indeks refrakcije određivao se prema normi ASTM D 1747. Mjeri se refraktometrom, metodom kritičnog kuta uz upotrebu monokromatskog svjetla natrijeve lampe. Mjerenje podrazumijeva da je indeks refrakcije numerički jednak omjeru sinusa kuta upada i sinusa kuta loma, pri prolasku svjetlosti iz vakuuma kroz uzorak.<sup>19</sup> Važan je jer se na osnovu njega može procijeniti sastav ugljikovodičnih smjesa. Niže vrijednosti indiciraju na prisutnost parafinskih ugljikovodika, dok više vrijednosti ukazuju na veću prisutnost aromata.<sup>20</sup>

#### Aparatura

Automatski digitalni refraktometar *Mettler Toledo RE40D* prikazan na slici 26.

#### Reagensi

Deionizirana voda za provjeru i baždarenje uređaja te viskozni uzorak FCC sirovine.



*Slika 26. Automatski digitalni refraktometar za mjerenje indeksa refrakcije*

#### Mjerenje

Uključi se uređaj i sačeka dok se stabilizira temperatura. Potom se na digitalnom ekranu refraktometra unesu svi potrebni podaci o uzorku. Otvori se poklopac uređaja i na očišćenu prizmu staklenim štapićem nanese viskozni uzorak, zatvori poklopac i sačeka rezultat mjerenja. Prizma se čisti na način da se prebriše suhim papirom, ispere alkoholom i zatim

ponovno prebriše. Izmjerena vrijednost indeksa refrakcije se automatski ispisuje na 4 decimale na ekranu refraktometra. Nakon mjerenja potrebno je ponovno očistiti prizmu kako bi bilo spremno za nova mjerenja.<sup>19</sup>

### **Baždarenje**

Baždarenje uređaja vrši se pomoću ultra čiste vode. Na čistu prizmu se nanese mala količina vode i ukoliko se na kraju baždarenja na ekranu pojavi natpis „ok“, uređaj je u redu i spreman je za mjerenja. U slučaju natpisa „failed“, potrebno je ponovno očistiti prizmu i ponoviti postupak baždarenja.<sup>19</sup>

#### 2.1.4. Određivanje destilacijskih karakteristika pri atmosferskom tlaku

Laboratorijska analiza određivanja karakteristika destilacije naftnih derivata pri atmosferskom tlaku vrši se prema normi HRN EN ISO 3405/ASTM D 86B na ručnoj i automatskoj aparaturi.<sup>21</sup> Cilj analize jest dobiti informacije o grubom sastavu uzorka (sirovine za FCC benzin i FCC benzina) na temelju kojih se može zaključiti i o drugim svojstvima ispitivanog uzorka i ponašanja uzorka prilikom upotrebe i skladištenja. Princip postupka se temelji na zagrijavanju višekomponentne smjese na temelju različitih hlapivosti tj. temperatura vrelišta. Kad se tlak para komponente smjese izjednači sa atmosferskim tlakom (prisutnim iznad smjese) dolazi do vrenja i izdvajanja, pri čemu prvo vriju lakše komponente (npr. jednostavni parafini), dok je za teže komponente (dugi parafinski lanci, aromati) potreban dodatni utrošak energije. Rezultat destilacije je destilacijska krivulja koja predstavlja udjele destilata u ovisnosti o temperaturi. Ona je važna za određivanje kvalitete proizvoda, kao i kod utvrđivanja rada pogona.<sup>21</sup>

Laboratorijskom atmosferskom destilacijom prema navedenoj normi se analiziraju destilatna goriva podijeljena u 4 grupe, prema tablici 7.

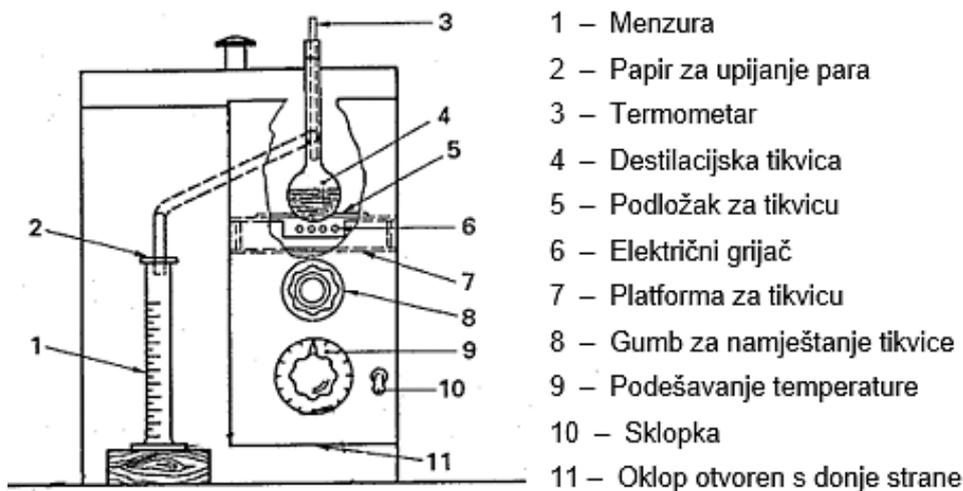
**Tablica 7.** Parametri za karakterizaciju uzoraka destilatnih goriva i uvjeti provođenja analize prema radnoj uputi laboratorija Kontrole kvalitete RNR <sup>21</sup>

Broj grupe	1	2	3	4
Tip uzorka	Benzin	Benzin	Avionsko gorivo	Petrolej / plinska ulja
Tlak para pri 37,8°C, kPa	≥ 65,5	< 65,5	< 65,5	< 65,5
Destilacija: Početak (engl. <i>Initial Boiling Point</i> , IBP °C) Kraj (engl. <i>End Point</i> , EP °C)	- ≤ 250	- ≤ 250	≤ 100 > 250	> 100 > 250
Temperatura posude za uzorak	< 10	-	-	-
Temperatura skladištenja uzorka	< 10	< 10	Okolina	Okolina
Temperatura uzorka prilikom uzorkovanja	≤ 10	≤ 10	Okolina*	Okolina*
<b>PRIPREMA APARATURE I UZORKA</b>				
Temperaturni mjerni sustav	Nisko područje			Visoko područje
Promjer otvora na podlošku za tikvicu, mm	38	38	50	50
Volumen tikvice, mL	125			
Volumen menzure, mL	100			
Temperature na početku ispitivanja, °C				
- tikvica i termometar	13 - 18	13 - 18	13 - 18	≤ okolina
- nosač tikvice i štitnik	≤ okolina	≤ okolina	≤ okolina	-
- menzura i uzorak	13 - 18	13 - 18	13 - 18	13 - okolina
<b>TESTNI UVJETI</b>				
Temperature tijekom ispitivanja, °C				
- kupelj za hlađenje	0 - 1	0 - 4**	0 - 4**	0 - 60
- medij oko menzure	13 - 18	13 - 18	13 - 18	
<b>TIJEK DESTILACIJE</b>				

-vrijeme od početka zagrijavanja do IBP, min	5 – 10		5 - 15
-vrijeme od IBP do 5% predestiliranog, s	60 - 100	-	-
-prosječna brzina kondenzacije od 5% predestiliranog do 5 mL u tikvici, mL/min	4 – 5		
Vrijeme proteklo od 5 mL ostatka to kraja (EP), min	5 max		
Ako je uzorak vlažan	Ponovno uzorkovanje ili sušenje prema metodi	Sušenje prema metodi	
* - uzorak mora biti na 9°C do 21°C iznad točke tečenja ukoliko nije tekuć pri sobnoj temperaturi			
** - prema trenutno važećoj metodi ASTM D 86 temperatura kupelji 0-5 °C			

## Aparatura

Destilacija se može provoditi na automatskoj (slika 28) i ručnoj aparaturi (slika 29). Shematski prikaz potrebne aparature prikazana je na slici 27.



Slika 27. Shematski prikaz aparature za provđenje destilacije pri atmosferskom tlaku <sup>21</sup>



Slika 28. Prikaz aparature za ručnu destilaciju



Volume	Corr. [°C]	Evap. [°C]	Rate/time
IBP	167.9	167.9	8min42s
5.0%	193.1	191.2	62s
10.0%	203.2	201.1	4.8ml/min
15.0%	212.5	210.2	4.7ml/min
20.0%	220.7	219.0	4.0ml/min
30.0%	239.8	237.5	4.3ml/min
40.0%	258.1	256.0	4.5ml/min
50.0%	276.3	274.2	4.3ml/min
60.0%	293.6	292.1	4.7ml/min
70.0%	307.1	305.8	4.5ml/min
80.0%	318.6	317.9	4.8ml/min
85.0%	325.5	323.3	4.1ml/min
90.0%	334.6	332.4	4.4ml/min
5ml 93.0%	340.5	337.9	20min36s
95.0%	346.8	343.3	
FBP 96.3%	354.3	354.3	1min15s

% Recovery : 97.4%  
 Residue : 1.4ml  
 % Total Recovery : 98.8%  
 % Loss : 1.2%  
 Corrected Loss ( 100.1kPa ) : 1.1%  
 Corrected % Recovery : 97.5%  
 Corrected Total Recovery : 98.9%

**Voltage Specific Control**

Volume	Temperature	corr.
Point	measured dist	
IBP	°C	°C 167.9°C
FBP	°C	°C 354.3°C

**Temperature Specific Control**

Temp	Volume	corr.
Point	measured dist	
150.0°C	X	X
250.0°C	X	35.5%
350.0°C	X	95.5%
360.0°C	X	X
370.0°C	X	X

Slika 29. Aparatura za automatsku destilaciju te primjer ispisa rezultata mjerenja

## Mjerenje

Predviđeni uzorak za analizu se svrstava u jednu od četiri grupe na temelju sastava i očekivanih karakteristika isparljivosti, koje su prikazane u tablici 7 te se po zadanim karakteristikama pripremi i aparatura za destilaciju. 100 mL uzorka se destilira, očitava se temperatura na termometru i volumen destilata prema određenim pravilima. Pri tome se mjeri volumen ostatka u tikvici i bilježi gubitak pri destilaciji. Očitavanje na termometru se mora korigirati na atmosferski tlak, ukoliko mjerenja nisu izvedena pri tom tlaku.<sup>21</sup> Osnovni podatci koji se izračunavaju i prikazuju su:

- **Početak destilacije (IBP)** – očitavanje na termometru, koje se bilježi kada zagrijavanjem uzorka, prva kap kondenzata padne iz donjeg kraja cijevi za kondenzaciju.<sup>20</sup>
- **Kraj destilacije (EBP)** – maksimalno očitavanje termometra za vrijeme ispitivanja, nakon isparavanja sve tekućine s dna tikvice. Nakon te točke zagrijavanje uzorka se zaustavlja.<sup>20</sup>
- **Postotak predestiliranog** (volumni postotak, % v/v) – predstavlja volumen u mL kondenzata dobiven u menzuri, a povezuje se sa očitavanjem na termometru, očitava se u vremenskim intervalima prema pravilu prikazanom u tablici 7. Za sirovinu FCC-a i FCC benzin destilacija se prati do 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95 % (v/v) predestiliranog.
- **Postotak ukupno predestiliranog** – zbroj je postotka predestiliranog i ostatka.<sup>20</sup>
- **Postotak gubitka** – računa se kao: 100 - postotak ukupno predestiliranog.<sup>20</sup>
- **Postotak ostatka** – postotak ukupno predestiliranog koji je umanjeno za postotak predestiliranog.<sup>20</sup>
- **Postotak isparenog** – zbroj je postotka predestiliranog i postotka ostatka.<sup>20</sup>

## Izračun

1.) Očitavanja temperature potrebno je korigirati na atmosferski tlak (101,3 kPa; 760 mm Hg) ukoliko je potrebno. Korekcija se može provesti korištenjem standardne tablice (tablica 9) ili prema jednadžbi (6):

$$T_c = 0,0009 (101,3 - P_k)(273 - t) \quad (6)$$

gdje je:

$T_c$ - korekcija koja se dodaje na očitane vrijednosti temperature,

$P_k$ - atmosferski tlak u trenutku destilacije, kPa,

t- termometrom očitana vrijednost temperature, °C. <sup>21</sup>

**Tablica 8. Korigirane vrijednosti temperaturnih očitavanja** <sup>21</sup>

Temperaturno područje, °C	Ispravak °C/kPa	Temperaturno područje, °C	Ispravak °C/kPa
10,0 - 29,5	0,27	210,0 - 229,5	0,45
30,0 - 49,5	0,29	230,0 - 249,5	0,48
50,0 - 69,5	0,31	250,0 - 269,5	0,49
70,0 - 89,5	0,32	270,0 - 289,5	0,51
90,0 - 109,5	0,35	290,0 - 309,5	0,53
110,0 - 129,5	0,36	310,0 - 329,5	0,55
130,0 - 149,5	0,38	330,0 - 349,5	0,57
150,0 - 169,5	0,40	350,0 - 369,5	0,58
170,0 - 189,5	0,42	370,0 - 389,5	0,60
190,0 - 209,5	0,44	390,0 - 410,0	0,62

2.) Izračun postotka ukupno predestiliranog je zbroj postotka predestiliranog i postotka ostatka. Ostatak do 100 % je postotak gubitka,  $L$ . Potom se postotak gubitka korigira na atmosferski tlak, prema jednadžbi (7):

$$L_c = 0,5 + (L - 0,5) / \{1 + (101,3 - P_k) / 8,00\} \quad (7)$$

Gdje je:

$L$  – očitani gubitak, %,

$L_c$  – korigirani gubitak, %,

$P_k$  – atmosferski tlak, kPa.

3.) Izračun korigiranog postotka predestiliranog, prema jednadžbi 8:

$$R_c = R + (L - L_c) \quad (8)$$

gdje je:

$R_c$  – korigirani postotak predestiliranog, %,

$R$  – postotak predestiliranog, %,

$L$  – očitani gubitak, %,

$L_c$  – korigirani postotak gubitka, %.

4.) Izračun postotka isparenog,  $P_c$  pri određenoj temperaturi se računa prema sljedećoj jednadžbi:

$$P_c = P_r + L \quad (9)$$

gdje je:

$P_c$  – postotak isparenog pri određenoj temperaturi, %,

$P_r$  – postotak predestiliranog, %,

$L$  – očitani gubitak, %.

### 2.1.5. Određivanje količine dušika

Količina dušika se određivala prema normi ASTM 5762 metodom oksidativnog spaljivanja i kemilumescencije. Metoda se koristi za određivanje količine dušika u području od 0,3 do 10000 mg kg<sup>-1</sup> dušika.

#### Aparatura

Za provođenje analize količine dušika koristi se automatski uređaj za uzorkovanje, PAC 50 Antek System, MultiTec analizator, spojen na računalo, slika 30, koji se sastoji od: kvarcne pirolitičke cijevi, cijevi za odvlaživanje i električne peći radne temperature 1050 °C te kemilumescencijsog detektora s generatorom ozona, hladnjakom, odvlaživačem i fotomultiplikatorom. <sup>22</sup>



*Slika 30. Aparatura za analizu količine dušika sirovine FCC-a i FCC benzina*

#### Reagensi i kemikalije

- Piridin, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, molekulske mase 79,10 s udjelom 17,70 % mas. dušika,
- toluen,
- izo-oktan,
- helij- min 99,998 % analitičke čistoće,
- kisik- min 99,75 % analitičke čistoće,

- Otopina osnovnog standarda, 1000 mg dušika L<sup>-1</sup>. Priprema se na način da se odvaži oko 0,5647 g piridina u tariranu tikvicu od 100 mL uz zabilježenu točnu odvagu. Zatim se tikvica nadopuni izooktanom do oznake i tako se izračuna točna koncentracija. Tako pripremljena otopina je stabilna oko 3 mjeseca.<sup>22</sup>
- Kalibracijski standardi koncentracija 1, 5, 10, 50 i 100 mg dušika L<sup>-1</sup> toluena koji se pripremaju volumetrijskim razrjeđivanjem otopine osnovnog standarda.<sup>22</sup>

### Uzorkovanje

Pripremljeni uzorci za analizu usipaju se u posudice za uzorkovanje i slažu na stalak uređaja za uzorkovanje, kao što je prikazano na slici 31. Alikvoti uzorka uzimaju se iz zatvorene posude, radi sprječavanja hlapljenja. Analizi se treba pristupiti što prije, kako bi se spriječio mogući gubitak dušika hlapljenjem. Uzorci benzina analiziraju se direktno, bez pripreme, dok se uzorci ulja moraju prvo razrijediti toluenom, ovisno o očekivanoj koncentraciji dušika.<sup>22</sup>



*Slika 31. Uzorkovanje pomoću uređaja za uzorkovanje*

## **Priprema aparature**

Aparatura za analizu se priprema otvaranjem ventila za protok plinova, uključivanjem računala za upravljanjem radom analizatora, prijavom i provjerom statusa uređaja i eventualnih alarma. Također potrebno je odabrati metode/ kalibracije, pohranjene u uređaj po kojoj će se provoditi mjerenja, kao i upisivanja svih uzoraka koji će se mjeriti te faktora razrjeđenja.<sup>22</sup>

## **Mjerenje**

Uzorak iz zatvorene posudice pomoću uređaja za uzorkovanje uvodi se u pirolitičku cijev analizatora gdje se vrši visokotemperaturno spaljivanje, u struji kisika. Pri tome se dušik oksidira u dušikov oksid (NO). NO dolazi u kontakt s ozonom te se prevodi u pobuđeni dušikov dioksid, NO<sub>2</sub>. Dušikov dioksid je jako nestabilan te se raspada, pri čemu emitira svjetlo koje se detektira na fotomultiplikatoru. Rezultirajući signal se mjeri kao količina dušika u uzorku.<sup>22</sup>

## **Izračun**

Mjerni uređaj ima ugrađen programski paket (*software*) za izračun rezultata. Ukoliko je uzorak bio razrjeđivan, rezultate je potrebno pomnožiti s faktorom razrjeđenja, a ako je mjeren direktno (benzin), rezultate je tada potrebno podijeliti s gustoćom.<sup>22</sup>

## 2.2. ANALIZA FCC BENZINA

Određivanje gustoće, laboratorijskih karakteristika pri atmosferskom tlaku u uzorku *FCC* benzina vršilo se prema istim normama koje su već objašnjene u poglavlju analize sirovine za *FCC* proces.

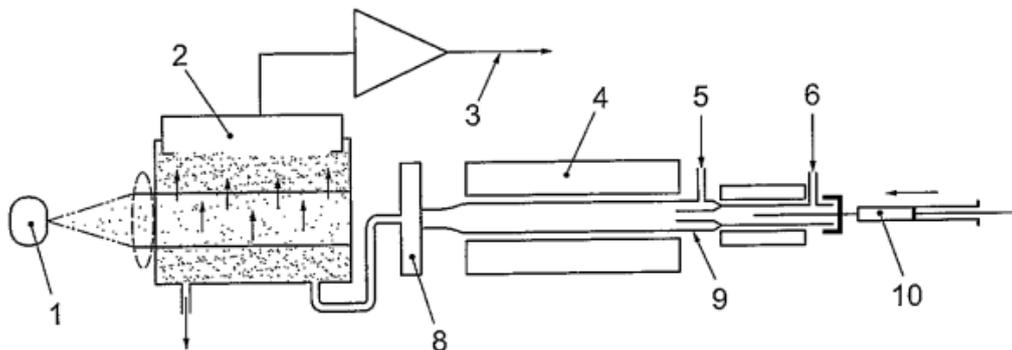
### 2.2.1. Određivanje količine ukupnog sumpora

Ukupna količina sumpora u uzorku *FCC* benzina određivala se prema normi HRN EN ISO 20846 metodom ultraljubičaste fluorescencije (UV-F) sa instrumentom ANTEK M-S-079a, slika 33. Navedena metoda je pogodna za određivanje količine ukupnog sumpora u tekućim ugljikovodicima, sa područjem vrelišta od 20 °C do 400 °C u rasponu od 1,0 do 8000,0 mg kg<sup>-1</sup> sumpora, čime su obuhvaćen benzini i biobenzini (E-85), etanol (E100), mlazno gorivo, dizelsko gorivo, smjese dizelskog goriva i biodizela te motornih ulja.<sup>23</sup>

#### Aparatura

- **Pirolitička peć** – električna peć na temperaturi (min. 1050 °C – maks. 1150 °C), sposobna spaliti sav uzorak i oksidirati sumpor do sumporova dioksida (SO<sub>2</sub>).
- **Kvarcna cijev za spaljivanje** – omogućuje direktno injektiranje uzorka uz zagrijanu oksidacijsku zonu peći. Mora imati jednu ili više priključnih cjevčica kroz koje se uvode kisik i plin nosilac ili zrak.
- **Cijev za sušenje** – dio mehanizma za izdvajanje vodene pare nastale reakcijom prije dolaska na detektor.
- **UV fluorescencijski detektor** – kvalitativni i kvantitativni detektor koji može izmjeriti svjetlost emitiranu fluorescencijom SO<sub>2</sub> UV zračenjem.
- **Štrcaljka** – mikrolitarska, injektira se od 5 do 90 µL uzorka.<sup>23</sup>

Presjek UV spektrometra prikazan je na slici 32.



*Slika 32. Presjek instrumenta za UV fluorescencijsku detekciju za određivanje ukupne količine sumpora <sup>23</sup>*

gdje je:

1- izvor UV zračenja i detektor UV zračenja, 2- fotomultiplikator, 3- izlazni signal, 4- pirolitička peć, 5-ulaz kisika, 6- ulaz internog plina, 7- izlaz plinova nastalih sagorijevanjem vodene pare, 8- cijev za sušenje, 9-kvarcna cijev za spaljivanje, 10- mikrolitarska štrcaljka.



*Slika 33. UV-F spektrometar za određivanje količine ukupnog sumpora na uzorku FCC benzina*

## Reagensi i kemikalije

- **Plin nosilac:** inertni plin (argon ili helij), min. čistoće 99,998 % te vlažnosti maks. 5 mg kg<sup>-1</sup> ili zrak čistoće 99,99% vlažnosti 5 mg kg<sup>-1</sup>.
- **Kisik** čistoće 99,75 % maks. vlažnosti 5 mg kg<sup>-1</sup>
- **Otapala:** toluen, ksilen, izooktan,
- **Sumporovi spojevi** čistoće min 99 %
- **Kalibracijski standardi** u RNR su već pripremljeni s odgovarajućim certifikatom.

## Priprema uzorka

Uzorak bi se trebao analizirati odmah nakon uzorkovanja kako ne bi došlo do gubitka sumpora ili zagađenja zbog dužeg kontakta s posudom za uzorkovanje, zbog toga se posuda s uzorkom prije uzorkovanja promućka ako je duže stajala, te se nakon toga uzorak prelije u mjernu posudicu tzv. vijalu i začepi te mjeri.<sup>23</sup>

## Kalibracija instrumenta

Kalibracija instrumenta vrši se pomoću gotovih kalibracijskih standarda, te se dobivaju kalibracijske krivulje na temelju kojih se mjeri količina sumpora u uzorcima benzina. One se moraju prilagoditi rasponu količine sumpora koji je potreban u radu. U tablici 9 prikazan je raspon kalibracijskih krivulja prema normi HRN EN ISO 20846-2011.<sup>23</sup>

*Tablica 9. Rasponi kalibracijskih krivulja za određivanje sumpora u tekućim uzorcima ugljikovodika prema normi HRN EN ISO 20846-2011<sup>23</sup>*

Krivulja 1 Količina sumpora (mg L <sup>-1</sup> ili mg kg <sup>-1</sup> )	Krivulja 2 Količina sumpora (mg L <sup>-1</sup> ili mg kg <sup>-1</sup> )	Krivulja 3 Količina sumpora (mg L <sup>-1</sup> ili mg kg <sup>-1</sup> )
0,5	5	50
5,0	10	150
5,0	30	350
10,0	60	500

## Mjerenje

Najprije se odabire odgovarajuća kalibracijska krivulja tako da predviđena koncentracija sumpora u uzorku bude u rasponu odabrane kalibracijske krivulje. Ukoliko je izmjerena količina sumpora izvan kalibracijskog raspona, mjerenje se ponavlja, a ukoliko koncentracija sumpora u uzorku odskaače od najveće vrijednosti definiranom kalibracijskom krivuljom, uzorak je potrebno razrijediti prema standardu. Napunjena vijala se postavi na automatski uzorkivač (tzv. *autosampler*) te se uzorak pomoću mikrolitarske štrcaljke injektira direktno u visoko temperaturnu kvarcnu cijev za spaljivanje temperatura između 1000–1100 °C. U cijevi dolazi do oksidacije sumpora, iz uzorka pomoću uvedenog kisika u sumporov dioksid (SO<sub>2</sub>). Voda koja nastaje izgaranjem uzorka se izdvaja, a plinovi nastali oksidacijom uzorka ulaze u UV detektor i izlažu se UV svjetlosti. Nastali SO<sub>2</sub> apsorbira UV zračenje i prelazi u pobuđeno stanje, SO<sub>2</sub><sup>\*</sup>, koje je nestabilno. Prilikom vraćanja u osnovno stanje, SO<sub>2</sub> emitira apsorbiranu količinu energije (što se naziva fluorescencija) koja se detektira u fotomultiplikatorskoj cijevi (UV fluorescencijski detektor). Iz odziva detektora, preko kalibracijske krivulje dobiva se koncentracija ukupnog sumpora u uzorku. Mjerenje uzorka se izvodi 3 puta i uzima se srednja vrijednost kao konačan rezultat.<sup>23</sup>

### 2.2.2. Određivanje korozivnosti na bakru

Korozija na bakru se određivala prema normi HRN EN ISO 2160. Navedena norma se primjenjuje za određivanje relativnog stupnja korozije na bakru motornih i avionskih benzina, goriva za mlazne motore, dizelskih goriva, mazivih ulja i drugih ugljikovodika kod kojih tlak para ne prelazi vrijednost od 124 kPa pri 37,8 °C. Određivanje je bitno radi uvida o utjecaju korozije na procesnu opremu postrojenja kao i na opremu krajnjeg kupca. Korozivnost se javlja zbog sumpora koji se javlja tijekom prerade u raznim oblicima, pri čemu jačina korozije varira ovisno o prisutnim kemijskim tipovima sumpornih spojeva.<sup>24</sup>

## Aparatura

- Bakrene pločice čistoće 99,9 %, dužine 75 mm ±5 mm, širine 12,5 mm ±2 mm, te debljine 1,5 mm – 3,2 mm
- Epruveta
- Čelični cilindar za koroziju
- Termometar (za kupelj)

- Brusni papiri – različitih granulacija
- Filter papir
- Korozijski standard (etalon).<sup>24</sup>

### **Reagensi i kemikalije**

- Otapalo za ispiranje- hlapivo, ne smije sadržavati sumpor i ne smije reagirati s bakrom unutar 3 sata na 50 °C.
- Izooktan čistoće 99,75 %, arbitažno otapalo.<sup>24</sup>

### **Priprema uzorka**

Uzorak za analizu mora biti u tamnim bocama, koje ne smiju biti izložene direktnom sunčevom zračenju niti dnevnom svjetlu u prostoriji (slika 34).

Bakrene pločice se prije analize očiste otapalom i izbruse brusnim papirom te potom osuše pamučnom vaticom. Pločica ne smije doći u kontakt s vodom ili rukama.<sup>24</sup>

### **Mjerenje**

U kemijski čistu i suhu epruvetu ulije se 30 mL uzorka iz tamnih boca, uzorak mora biti potpuno bistar, bez suspendirane ili zarobljene vode. Ako prilikom prelijevanja uzorka u epruvetu dođe do pojave maglice tj. suspendirane vode, uzorak je potrebno profiltrirati u čistu epruvetu te onda nastaviti s ispitivanjem. Nakon ulijevanja uzorka u epruvetu, u nju se stavlja očišćena bakrena pločica i epruveta se smješta u čelični cilindar koji se zatvori s čepom na navoj, slika 38. Tako pripremljeni čelični cilindar se smješta u vodenu kupelj na 50 °C na 3 sata. Nakon isteka vremena, epruveta i čelični cilindar urone se u hladnu vodu, a potom se sadržaj epruvete izlije u čašu od 150 mL. Bakrena pločica se pomoću hvataljki s teflonskim vrhom uvede u čašu s otapalom ispere se, te onda osuši fenom. Završni je korak analize usporedbe izgleda pločice sa korozijskim standardom kako bi se mogao odrediti razred korozivnosti. Pločica i standard se moraju gledati pod kutom upadanja svjetlosti na njih od 45 °C.<sup>24</sup>



*Slika 34. Staklene boce u kojima se smješta uzorak za analizu i , epruveta sa uzorkom i bakrenom pločicom*



*Slika 35. Čelični cilindar s epruvetom (lijevo) i vodena kupelj u koju se smješta čelični cilindar (desno),*

### **Određivanje razreda koroziivnosti**

Razred koroziivnosti određuje se u odnosu na korozijski standard. Postoje 4 razreda koroziivnosti sa pripadajućim podrazredima. U laboratoriju RNR se koroziivnost bakra određivala prema korozijskim standardima prema ASTM D 130/IP 154, kao što je prikazano na slici 36, pri čemu je 4. razred iznimno koroziivan.



*Slika 36. Korozijski standardi na temelju kojih se određuje razred korozivnosti pločica bakra koje su bile izložene uzorku naftnog derivata*

Eksperiment se mora ponoviti ukoliko su na bakrenim pločicama prisutne mrlje zbog otiska prsta ili zbog nečistoća te ukoliko su rubovi pločice prekriveni bojom različitom od preostalog dijela pločice.<sup>24</sup>

### Izražavanje rezultata

Rezultati u izvještajima se izražavaju tako da se navodi vrijeme koje je uzorak proveo u kupelji (X), temperatura kupelji (Y) te određeni razred korozivnosti analizirane bakrene pločice (Z).<sup>24</sup>

### 2.2.3. Određivanje tlaka para

Određivanje svojstva ukupnog tlaka para (ASVP) vršilo se prema normi HRN RN 13016-1. Prema radnoj uputi navedene norme opisano je određivanje tlaka para, hlapivih i niskoviskoznih naftnih derivata zasićenih zrakom sa ili bez oksigenata te smjesa sa etanolom, do 85 % (v/v) etanola. Ekvivalentni suhi tlak para (DVPE) računa se iz izmjerenih vrijednosti ukupnog tlaka para.<sup>25</sup>

### Aparatura

- Komora za uzorak – dizajnirana tako da sadrži 5–50 mL tekuće i parne faze i da ima mogućnost održavati omjer para tekućina 4,00(±0,05):1,00 sa mogućnošću održavanja temperatura unutar ±0,1 °C.

- Mjerač tlaka mjernog raspona 0–177 kPa
- Temperaturno mjerno osjetilo i manometar točnosti 0,1 °C kalibriran od strane ovlaštenog tijela.
- Vakuumpumpa, sposobna smanjiti tlak u testnoj komori na manje od 0,01 kPa.
- Štrcaljka (engl. *syringe*), opcionalna, ovisno o izvedbi ubrizgavanja uzorka na instrumentu.
- Rashladna oprema- hladnjak ili vodena kupelj (smjesa vode i leda) koji se koriste za hlađenje uzorka i štrcaljke na temperaturu 0-1 °C.
- Instrument za mjerenje atmosferskog tlaka u prostoriji s točnošću 0,1 kPa, kalibriran od ovlaštenog tijela.<sup>25</sup>

### Reagensi i kemikalije

- Pentan, 99% čistoće,
- 2,2-dimetilbutan, 99% čistoće,
- 2,3-dimetilbutan, 99% čistoće,
- Ciklopentan, 99% čistoće,
- Toluen, 99% čistoće (za pripremu smjese pentan/toluen željenog tlaka para).

### Priprema uzorka

Određivanje tlaka pare bi trebala biti prva analiza koja se provodi na uzorku, ukoliko uzorka ima od 70% v/v do 80% v/v. Prije otvaranja, bocu s uzorkom bi trebalo ohladiti na temperaturu između 0 i 1 °C. U boci mora biti između 70–80 % v/v volumena uzorka. Uzorak mora biti zasićen zrakom.<sup>25</sup>

### Provjera aparature

Aparatura se mora pripremiti prema uputi proizvođača. Provjerava se komora za uzorak, koja ne smije biti kontaminirana, a manometar mora pokazivati pravi tlak. Prije injektiranja uzorka potrebno je provjeriti je li temperatura komore između 37,8°C ±0,1°C. Štrcaljka prije upotrebe mora biti ohlađena na temperaturi između 0 °C i 1 °C.

### Mjerenje

Ohlađeni uzorak zasićen zrakom iz boce poznatog volumena se injektira pomoću štrcaljke u vakuumiranu komoru ili komoru s promjenjivim volumenom, koja je u termostatiranom bloku. Od otvaranja boce s uzorkom do unošenja u komoru za ispitivanje ne smije proći više od minute. Uzorak se u komori termostatira na 37,8 °C. Bilježi se očitavanje tlaka para uzorka

svakih  $60s \pm 5$  na najbližih 0,1 kPa. Kada se tri očitavanja zaredom razlikuju do 0,1 kPa, odredi se srednja vrijednost tlaka para kao ASVP. Dobiveni ukupni tlak (ASVP) u komori jednak je zbroju tlaka para uzorka i parcijalnog tlaka otopljenog zraka izmjeren pomoću tlačnog senzora i indikatora. Dobiveni ukupni tlak se pretvara u tlak para uzorka (DVPE) korištenjem formule, koja je pohranjena u programu instrumenta. Primjer uzorkovanja pomoću štrcaljke prikazano je na slici 37, a termostatirana komora u kojoj se određuje tlak para je prikazan na slici 38.



*Slika 37. Uzimanje uzorka iz boce pomoću štrcaljke*



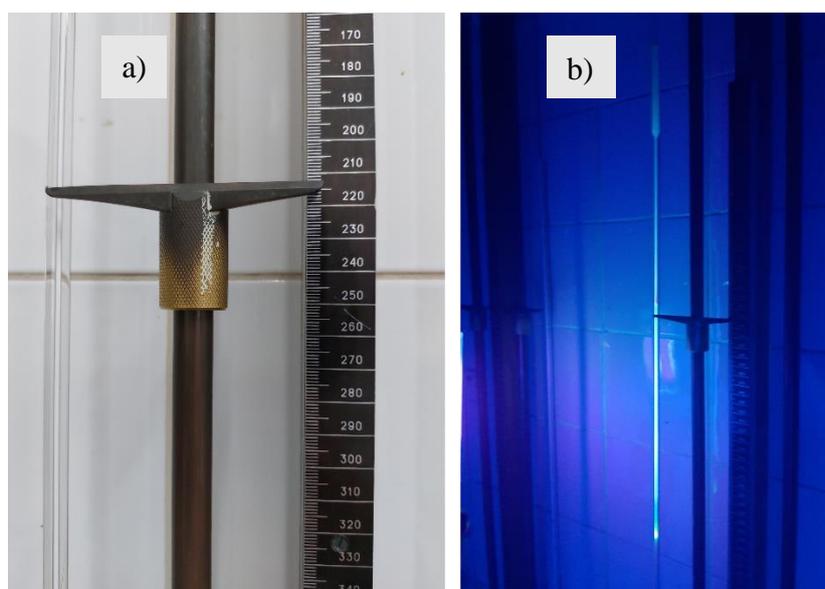
*Slika 38. Termostatirana komora za određivanje tlaka pare uzorka*

#### 2.2.4. Određivanje količine aromata, olefina i zasićenih ugljikovodika

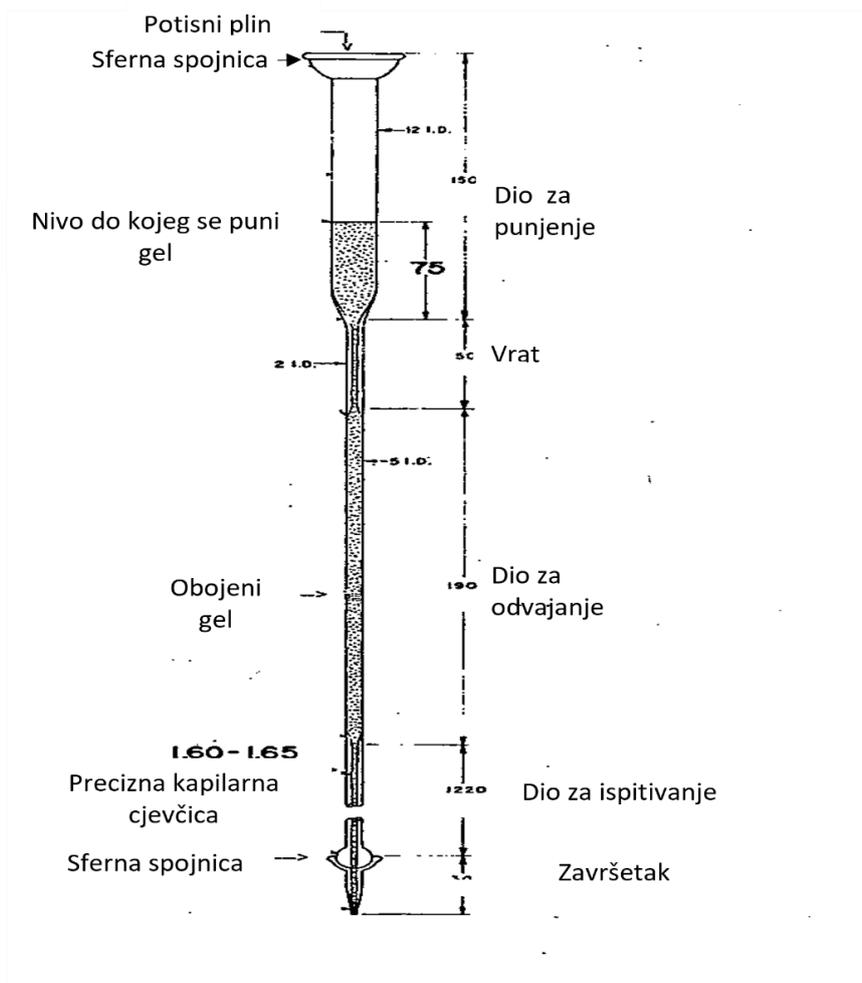
Određivanje količine aromata, olefina i zasićenih ugljikovodika provodilo se tekućinskom kromatografijom metodom adsorpcije uz fluorescentni indikator prema normi HRN ISO 3837/ ASTM D 1319. Tom metodom određuju se aromati u području od 5 do 99 % v/v, olefini od 0,3 do 55% v/v te zasićeni ugljikovodici od 1 do 95 % v/v u naftnim destilatima koji destiliraju ispod 315 °C.<sup>26</sup>

#### Aparatura

- Adsorpcijska kolona s kapilarnom cjevčicom – napravljena od stakla, sastoji se od dijela kolone za separaciju i dijela kolone za analizu, slika 40.
- Naprava za mjerenje dužine zona (ravnalo) – pričvršćeno na nosaču uz kolonu, na sebi ima 4 pomična metalna pokazivača za označavanje granica zona i mjerenja njihovih duljina, slika 39, a.
- UV lampa – izvor ultraljubičastog zračenja, slika 39, b
- Električni vibrator – za vibriranje pojedinačne kolone ili okvira koji drži više kolona.
- Šprica – volumena 1 mL, graduirana 0,01 do 0,02 mL s iglom dužine 102 mm.
- Regulator tlaka plina – sposoban da namjesti i održava tlak unutar područja od 0 do 103 kPa. <sup>26</sup>



*Slika 39. a) ravnalo za mjerenje duljina zona unutar adsorpcijske kolone, b) očitavanje zona ugljikovodika pod UV lampom*



**Slika 40.** Shematski prikaz struktura adsorpcijskih kolona <sup>26</sup>

## Reagensi i kemikalije

- Silika gel 923 – ima ulogu stacionarne faze, prije upotrebe mora mu se odrediti pH te mora biti sušen na 175 °C u vremenu od 3 sata. Osušeni vrući gel se prebacuje u eksikator, zbog zaštite od atmosferskih utjecaja.
- Obojeni gel– fluorescentni indikator (*FIA standard Dyed Gel*)– smjesa rekristaliziranog *Petrol Red AB4* i pročišćenih dijelova olefinskih i aromatskih boja dobivenih kromatografskom adsorpcijom nanese na silika gel. Gel se čuva u tamnoj bočici da ne dođe do razgradnje.
- Izo-propilni alkohol (2-propanol), 99 % čistoće – ima ulogu mobilne faze
- Izo-amilni alkohol (3-metil-1-butanol), 99 % čistoće – mobilna faza za uzorke s vrenjem iznad 204 °C.

- Protočni plin pod tlakom – zrak ili dušik koji se dovodi na vrh kolone pod tlakom koji se kontrolira u području od 0 do 103 kPa.
- Aceton.
- Pufer otopine od pH 4 i pH 7.<sup>26</sup>

## Mjerenje

Aparatura se postavlja u mračnoj prostoriji ili okruženju koje omogućava promatranje granica zona. Oko 0,75 mL ohlađenog uzorka na temperaturu manju od 4 °C injektira se špricom u posebnu staklenu kolonu napunjenu stacionarnom fazom- aktivnim silika gelom. Tanak sloj silika gela sadrži smjesu obojanog fluorescentnog gela. Kada se adsorbira sav uzorak na gelu, dodaje se izo-propilni alkohol, koji desorbira uzorak i nosi ga niz kolonu, tj. ima ulogu mobilne faze. Kolona je spojena na sustav protočnog plina koji se pušta pod tlakom od oko 14 kPa te se postupno povećava i tako omogućuje protok tekućine kroz kolonu. Potreban tlak ovisi o gustoći punjenja kolone i molekulskoj masi uzorka. Za benzine je obično tlak od 28 do 69 kPa. Ugljikovodici se razdvajaju prema njihovom adsorpcijskom afinitetu na aromate, olefine i zasićene ugljikovodike. Fluorescentne boje se također selektivno odvajaju i s tipovima ugljikovodika stvaraju redom kromatografske vrpce tj. zone aromata, olefina i zasićenih ugljikovodika, koje su vidljive pod UV svjetlom. Identifikacija kromatografskih vrpce prikazana je na slici 41. Zone se očituju nakon što crvena, alkoholna- aromatska granica dođe do otprilike 350 mm u dijelu kolone za ispitivanje te se tada napravi set očitavanja brzim označavanjem granica zona svake skupine ugljikovodika. Nefluorescentna zona, zona je zasićenih ugljikovodika i ona se označava na početku uzorka na prednjoj strani dijela za punjenja kolone do točke gdje žuta fluorescentna boja dostiže maksimalni intenzitet. Za gornji kraj druge vrpce, gdje je zona olefina, označi se točka gdje započinje intenzivna plava fluorescentna boja. Konačno, za gornji kraj treće vrpce- zone aromata, označi se kraj prve crvene ili smeđe zone. Kod bezbojnih destilata- alkoholna-aromatska vrpca je definirana čisto crvenim prstenom. Ipak nečistoće u krekiranim gorivima zatamnjuju crveni prsten i daju smeđe obojenje koje može varirati u dužini, ali se računa kao dio aromatske zone, osim kada nije prisutna plava fluorescencija, tada se smeđi ili crveni prsten smatra dijelom sljedeće zone ispod u koloni. Duljina svake pojedine zone mjeri se ravnalom. Mjerenje se odvija u dva smjera, da bi se smanjile pogreške uzrokovane pomicanjem zona tijekom očitavanja. Drugo mjerenje se odvija nakon što uzorak pređe narednih 50 mm niz kolonu, na način da se napravi označavanjem zona obrnutim redoslijedom od prethodno opisanog načina. Za rezultat mjerenja duljina zona, uzima se srednja vrijednost dva očitavanja. Preko izmjerenih duljina zona

računa se volumni udio pojedinih skupina ugljikovodičnih komponenti, čiji su izračuni prikazani izrazima 10–13.<sup>26</sup>

**Izračun:**

Udjeli pojedinih skupina ugljikovodika računaju se na sljedeći način:

ukupna duljina zona,  $L$ :

$$L = L_a + L_o + L_z \quad (10)$$

udio aromata:

$$\% (v/v)_a = \left( \frac{L_a}{L} \right) \cdot 100 \quad (11)$$

udio olefina:

$$\% (v/v)_o = \left( \frac{L_o}{L} \right) \cdot 100 \quad (12)$$

udio zasićenih ugljikovodika:

$$\% (v/v)_z = \left( \frac{L_z}{L} \right) \cdot 100 \quad (13)$$

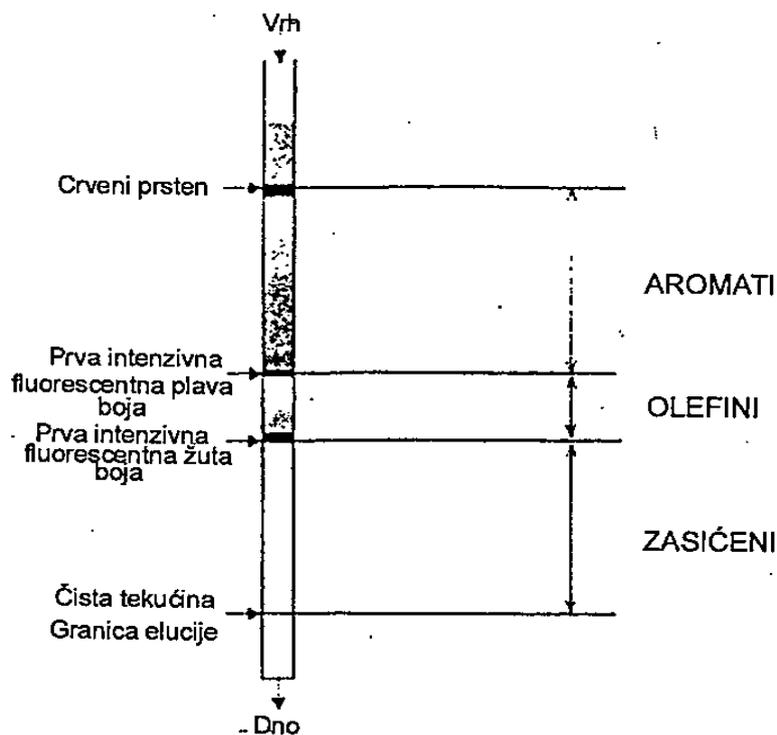
gdje su:

$L$  – ukupna duljina zona,

$L_a$  – duljina aromatske zone, mm,

$L_o$  – duljina olefinske zone, mm,

$L_z$  – duljina zasićene zone, mm



*Slika 41. Prikaz kromatografskih vrpca: aromata, olefina i zasićenih ugljikovodika u adsorpcijskoj koloni* <sup>26</sup>

#### 2.2.5. Određivanje količine benzena

Količina benzena u uzorku FCC benzina, određivala se prema normi HRN EN 238, metodom infracrvene spektroskopije, u rasponu benzena od 0,1 % (v/v) do 20 % (v/v). Prisustvo ciklopentadiena u uzorku interferira sa benzenom ako prelazi 5 % (v/v). Sadržaj etanola manji od 10 % (v/v) i toluena manji od 25 % (v/v) ne interferira sa benzenom. <sup>27</sup>

#### Pribor i oprema

- IR spektrometar s dvije zrake ili FTIR s minimalnim *slitom* od 2 cm i brzinom snimanja od  $60 \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , slika 43, a.
- Čelije (dvije) – jedna za test otopinu, a druga za standardnu otopinu. Čelije su od KBr-a s poznatom dužinom puta. Za razrjeđenja uzoraka od 1:50 i sadržajem benzena od 2 % (v/v), optimalna dužina puta je 0,50 mm, slika 43, c.
- Staklene šprice
- Pipete
- Odmjerne tikvice od 100 mL, slika 42.<sup>27</sup>



*Slika 42. Potrebni pribor za pripremu standardnih otopina i otopina uzoraka*



*Slika 43. a) IR spektrometar za analizu količine benzena u FCC benzinu, b) mjesto gdje se postavlja ćelija s uzorkom za analizu, c) ćelija za uzorak*

## Reagensi i kemikalije

- Benzen, minimalne čistoće 99,9 % (m/m)
- Benzen standardne otopine- 1 g/100 mL i 3 g / 100 mL
- Cikloheksan
- Certificirani referentni materijali

## Postupak rada

Pripremi se set kalibracijskih otopina sa sadržajem benzena od 0,01, 0,02, 0,04, 0,06, 0,10, 0,12 i 0,15 g/100 mL. Pomoću šprice se prenesu volumeni standardnih otopina benzena u seriju odmjernih tikvica: 1 mL, 2 mL, 4 mL i 10 mL (iz standardne otopine benzena od 1 g L<sup>-1</sup>) te 2 mL, 4 mL i 10 mL (iz standardne otopine benzena od 3 g L<sup>-1</sup>) te se razrijede cikloheksanom do oznake i promućkaju. Kalibracijske otopine unose se u mjerne ćelije te se snima IR spektar odnosu na cikloheksan u drugoj mjernoj ćeliji, od 730 cm<sup>-1</sup> do 630 cm<sup>-1</sup>. Upotrijebi se postupak korekcije bazne linije tako da se kao bazna linija uzme spojnica od 710 cm<sup>-1</sup> do 640 cm<sup>-1</sup>. Odredi se apsorbancija svih kalibracijskih otopina na 673 cm<sup>-1</sup>. Dobiva se graf ovisnosti apsorbancije s korigiranom baznom linijom o koncentracijama kalibracijskih otopina benzena. Odredi se kalibracijski pravac metodom linearne regresije. Na temelju dobivene kalibracijske krivulje, uspoređivat će se apsorbancije standardnih otopina i uzoraka benzina prema kojima se računa količina benzena u uzorcima benzina (kao maseni ili volumni postotak). Pripremi se otopina benzina, na način da se uzorak benzina razrijedi cikloheksanom prema faktoru razrjeđenja prikazanim u tablici 10.<sup>27</sup> Snimi se IR spektar kao i kod standardnih otopina te na temelju kalibracijske krivulje odredi količina benzena u uzorku.<sup>27</sup>

**Tablica 10.** Potrebni faktor razrjeđenja uzorka benzina, prema procijenjenom sadržaju benzena u uzorku <sup>27</sup>

Procijenjen sadržaj benzena u uzorku (x), % (v/v)	Faktor razrjeđenja
$x < 1$	1:25
$1 \leq x < 2$	1:50
$2 \leq x$	1:100

### 2.2.6. Određivanje oktanskog broja

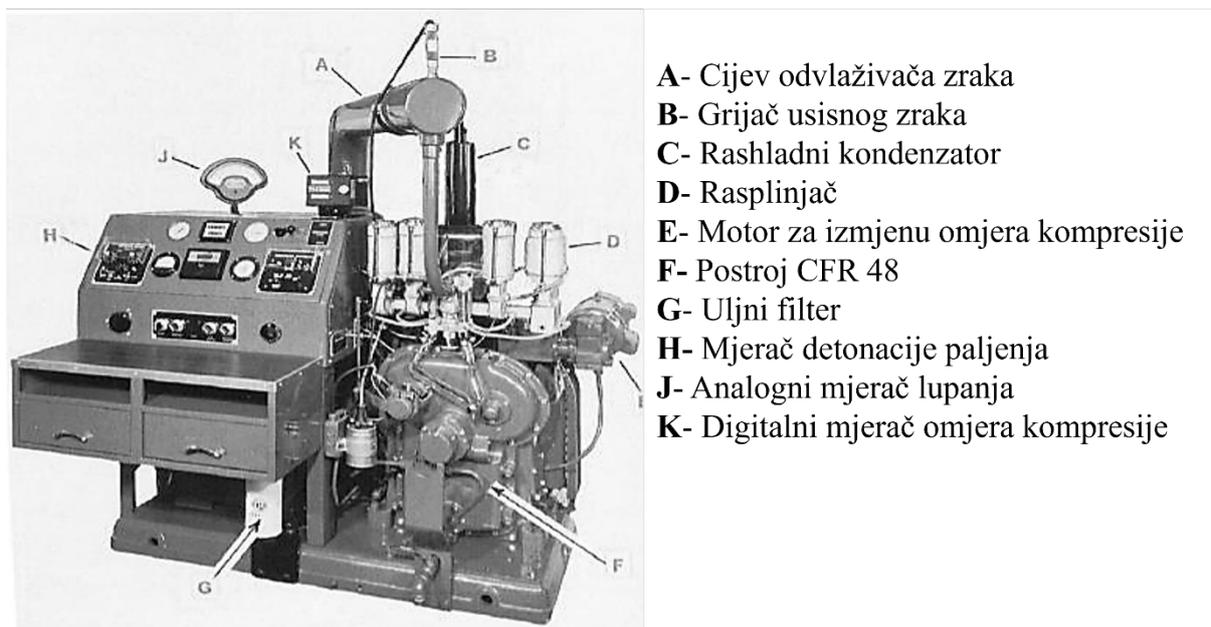
Vrijednosti motornog oktanskog broja (MOB) i istraživačkog oktanskog broja (IOB) FCC benzina određivale su se prema normama HRN EN ISO 5163/ ASTM D 2700 i HRN EN ISO 5164/ ASTM D 2699.

Uzorci goriva se ispituju primjenom standardiziranih ispitnih motornih cilindara (*CFR* motora), zadanih radnih uvjeta, postupkom kojim se uspoređuje intenzitet lupanja, IL (engl. *knock intensity, KI*) uzorka sa intenzitetom lupanja dvaju referentnih goriva (engl. *primary reference fuels, PRG*) poznatih oktanskih brojeva, pri vrijednostima brzine vrtnje motora od 900 o min<sup>-1</sup> za MOB i 600 o min<sup>-1</sup> za IOB. Omjer kompresije, OK (engl. *compress ratio, CR*) i omjer gorivo- zrak se podešavaju u standardnim intervalu, dok se ne dobiju maksimalni intenziteti lupanja za referentna goriva i uzorke benzina. MOB se određuje u području od 40 do 120, dok se IOB određuje u rasponu od 88 do 101. <sup>28,29</sup>

#### Aparatura i pribor

- Ispitni motor – proizveden kao kompletna jedinica u *Waukesha Engine Division* kao "*Model CFR-F-1 Method Octane Rating Unit*".
- Instrumentacija – sadrži elektronsku instrumentaciju za mjerenje detonacija, uključujući sakupljač detonacija i mjerač lupanja za mjerenje i prikaz intenziteta udaraca pri izgaranju.
- Poseban alat za održavanje.
- Digestori i/ili nape – za rukovanje referentnim i standardnim gorivima.
- Volumetrijski pribor za namješavanja referentnih, standardnih goriva te tetra-etil-olova (TEO) (kalibrirane birete, pipete i drugi volumetrijski uređaji). <sup>28,29</sup>

Ispitni motor za određivanje motornog oktanskog broja sa oznakama osnovnih dijelova prikazan je na slici 44.



*Slika 44. Motor za određivanje motornog oktanskog broja (MOB) <sup>28, 29</sup>*

### Reagensi i kemikalije

- Rashladna kapljevina u prijenosnim cilindrima vrelišta do  $100 \pm 1,5$  °C (voda s komercijalno dodanim antifrizom na bazi glikola ili komercijalno multifunkcionalna obrađena voda).
- Ulja za podmazivanje kućišta radilice motora.
- Primarna referentna goriva, PRG – izooktan i normalni heptan.
  - a) Izooktan (2,2,4 trimetil-pentan) – volumetrijske čistoće  $\geq 99,75$  % sa sadržajem n-heptana  $\leq 0,10$  % v/v te sadržajem olova  $\leq 0,5$  mg L<sup>-1</sup>,
  - b) n-heptan – volumetrijske čistoće  $\geq 99,75$  % v/v sa sadržajem izooktana  $\leq 0,10$  % v/v,
  - c) Smjesa PRG od 80 oktana – standardna smjesa: pripremi se primjenom referentnog izooktana i n-heptana, a treba sadržavati  $80 \pm 0,1$  % v/v izooktana.
- Razrijeđeno tetraetilolovo (TEO) otopina pripremljena kao avionska smjesa tetraetilolovne antidetonatorske komponente i ugljikovodičnog otapala od 70 % v/v ksilena i 30 % v/v n-heptana.
- Toluen – referentno gorivo. <sup>28, 29</sup>

## Postavke motora i standardni radni uvjeti instrumenata

Ugradnja motora i instrumenata zahtijeva odgovarajuće postolje i spojeve za sve dodatke, koje određuju inženjeri i tehnička podrška. Za pravilan rad na CFR motoru važno je podešavanje niza parametara motora. Neka od tih podešavanja su propisana specifikacijom, neka se propisuju nakon određenog vremena rada sklopa motora, dok se ostali uvjeti rada određuju od strane izvođača, tijekom ispitnog postupka.<sup>28,29</sup>

### *Radni uvjeti rada motora za MOB:*

- radna brzina motora –  $900 \pm 9$  o  $\text{min}^{-1}$
- Venturijeva cijev rasplinjača – promjera je od 14,3 mm,
- pritisak ulja – od 172 do 207 kPa,
- temperatura ulja –  $57 \pm 8$  °C,
- temperatura rashladne tekućine –  $100 \pm 1,5$  °C,
- temperatura ulaznog zraka –  $38 \pm 2,8$  °C (propisana za rad pri standardnom tlaku od 101,3 kPa),
- temperatura ulazne smjese –  $149 \pm 1$  °C, mora biti stabilna unutar 1 °C za vrijeme mjerenja C.R. svih uzoraka goriva,
- vlažnost usisnog zraka – 0,00356 do 0,00712 kg vode / kg suhog zraka,
- nivo rashladne tekućine ili vode - dodaje se u rashladni toranj do nivoa koji se može pratiti preko indikatorskog stakla na dnu cilindra,
- nivo ulja za podmazivanje – dodaje se u kućište radilice tako da je nivo blizu vrha indikatorskog stakla,
- tlak u unutrašnjosti sklopa zupčanika – ispod nule, vakuum, ne smije prelaziti 255 mm vodenog stupca,
- izlazni povratni tlak – statički tlak treba biti što niži, ali ne da stvara vakuum koji prelazi 255 mm vodenog stupca, u odnosu na atmosferski tlak,
- podešavanje nosača, tj. klackalice ventila – razmak između površine motora i unutarnje strane vilice 31 mm,
- podešavanje klackalice ventila – razmak između unutrašnjosti cilindra i otvora prstena, oko 16 mm,
- korekcija visine cilindra – pomoću tablica iz priručnika,
- automatsko podešavanje vremena paljenja - visina cilindra podešava se za vrijeme određivanja O. N., vrijeme paljenja se automatski mijenja,

- omjer gorivo zrak – udjeli u smjesi gorivo – zrak, za svaki uzorak goriva i svaki PFR, koji su uključeni u određivanje oktanskog broja moraju biti takvi da će kao posljedicu dati maksimalni indeks lupanja (*K.I.*),
- rashladna tekućina – smjesa vode i antifrizna, zahtijeva temperaturu dovoljno nisku kako bi spriječila prekomjerno isparavanje, ali ona ne može biti ispod 0,6 °C i ne iznad 10 °C,
- granice očitavanja mjerača lupanja, detonantnog izgaranja - radno područje za *K.I.* treba biti od 20 do 80, jer u području ispod 20 i iznad 80 nema linearnosti.<sup>28</sup>

#### *Radni uvjeti motora za IOB:*

U odnosu na radne uvjete rada motora za određivanje MOB-a, kod motora za IOB razlikuje se

- radna brzina motora –  $600 \pm 6 \text{ o min}^{-1}$ ,
- temperatura ulaznog zraka (IAT) –  $52 \pm 1 \text{ °C}$  je propisana temperatura za rad pri standardnom barometarskom tlaku od 101.3 kPa.<sup>29</sup>

#### **Mjerenje**

Uzorak za analizu moraju biti rashlađeni na temperaturu od 2 do 10 °C u posudi u kojoj je uzorkovan prije otvaranja. Zbog zaštite od svijetla, uzorci se sakupljaju u neprozirne posude, kao što su tamno smeđe staklene boce, metalne kantice ili minimalno reaktivne plastične boce radi smanjivanja mogućnosti izlaganja UV zračenju iz izvora kao što su sunce ili fluorescentna lampa. Motori moraju biti nadgledani na način, da su postignute ravnotežne postavke i radni uvjeti, u skladu sa specifikacijama motora i instrumenata.<sup>28,29</sup>

Uvesti uzorak goriva u rasplinjač, pročistiti sustav goriva te osigurati da nema mjehurića u prozirnoj plastičnoj cijevi između plovka spremnika i indikatora. Pokrenuti motor s uzorkom goriva, te provjeriti ima li mjehurića zraka – ukoliko ima, ukloniti ih tako da se nekoliko puta otvori i zatvori drenažni ventil. Podesiti visinu cilindra., koja odgovara položaju kazaljke mjerača lupanja, na sredini skale. Odrediti nivo goriva za maksimum I.L. Jedan pristup je da je se kreće od niske razine goriva (sklop plovka spremnika), a zatim se povećava u malim prirastima (0.1 podjela na indikatoru, ili manje), dok položaj kazaljke na mjeracu lupanja ne počne padati. Ponovno postaviti plovak spremnika na razinu goriva koja proizvodi maksimalno očitavanje mjerača lupanja. Podesiti omjer gorivo-zrak te ponovno odrediti maksimalno očitavanje mjerača lupanja. Ako je potrebno, ponovno podesiti visinu cilindra, tako da maksimalni otklon kazaljke na analognom mjeracu lupanja bude na  $50 \pm 2$ . Za analogni

mjerač detonacija, kada se ispituju standardne smjese (za svaku se postavlja visina cilindra izvedena iz priručnih tablica, prema barometarskom tlaku smjese), treba podešavati podjelu mjerača lupanja na otklon kazaljke razdjelnika na  $50 \pm 2$ . Zabilježiti očitavanje mjerača detonantnog izgaranja. Pratiti očitavanje visine cilindra korigiranu na barometarski tlak, te primijeniti odgovarajuću priručnu tablicu za određivanje procijenjenog IOB-a i MOB-a za uzorak goriva.

### **Priprema standardnih smjesa referentnih goriva**

Pripremaju se dvije standardne smjese za analizu goriva tako da procijenjeni IOB i MOB budu blizu rezultatu za uzorak goriva (slika 45). Na temelju visine cilindra primijenjene za uzorak, odabere se odgovarajuća standardna smjesa prema priručnim tablicama, gdje su IOB i MOB najbliži uzorku. Pripremljeno referentno gorivo se unese u motor, postavi se ventil za odabir goriva da mjeri referentno gorivo i izvrši postepeno podešavanje za određivanje nivoa goriva za maksimalni K.I. Na kraju mjerenja se zabilježi očitavanje analognog mjerača lupanja.<sup>28,29</sup>



*Slika 45. Priprava standardnih smjesa referentnog goriva*

Istraživački oktanski broj (IOB) i motorni oktanski broj (MOB) mjere se na istoj vrsti motora, ali uz druge testne uvjete. IOB se analizira pri 600 o/min, ulazne temperature zraka od 25 do

52 °C. MOB se analizira pri strožim uvjetima što uključuje predgrijavanje smjese na usisu na 150 °C. Prema propisanim normama, HRN EN ISO 5163 i ASTM D 2700 istraživački oktanski broj prema svim gorivima varira između 83 i 95, a vrijednosti motornog oktanskog broja se u većini slučajeva manje za 5 do 10 jedinica.

### 2.3. PODEŠAVANJE PROCESNIH PARAMETARA

Za vrijeme trajanja čitavog procesa, vrijednosti procesnih parametara su se bilježile i pohranjivale u rafinerijskom računalnom sustavu baze podataka *PI*. Procesni tokovi sa pripadajućim mjernim pretvornicima i regulatorima procesnih veličina prikazani su ranije procesnim shemama *Synthesis* programa pri opisu FCC procesa na slici 12. Prije početka trajanja probne proizvodnje bilo je važno zabilježiti vrijednosti određenih procesnih parametara koji se reguliraju:

- protok FCC sirovine (kapacitet FCC sirovine) na ulazu u reaktor, FC-161 A
- temperatura sirovine prije ulaska u reaktor, TC-149,
- temperatura na izlazu iz reaktora (engl. *reactor outlet temperature*, ROT), TC-713,
- temperature na zračnoj rešetci regeneratora , TC-083,
- protok (količina) pare za stripiranje, FC-701 (vrh reaktora) + FC-702 (striper) + FC-703 (konus stripera),
- protok (kapacitet) „*blower*“ kompresora, FI-323,
- protok (količina) plina u grijaču zraka H-002, FI-401,
- količine kisika (udio) u sastavu dimnog plina iz regeneratora , AI1\_1,
- protok (cirkulacija) istrošenog i regeneriranog katalizatora putem kliznih ventila – SI-1 i SI-2,
- količine dodanog svježeg katalizatora –1000 kg.

gdje su:

*FC* – engl. *flow controller* - regulator protoka, *TC* – engl. *temperature controller* - regulator temperature, *FI* – engl. *flow indicator* - indikator protoka, *AI* – engl. *analysis indicator* – indikator sastava.

Tijekom trajanja proizvodnje u određenom vremenskom periodu su u kontrolnoj sobi rafinerije promijenjene određene vrijednosti procesnih veličina te se na temelju tih promjena pratio i utjecaj na, u zadatku rada, navedene veličine.

Normirane vrijednosti rezultata provedenih ispitivanja FCC sirovine i FCC benzina unutar laboratorije Kontrole kvalitete, definirane su u tablici 11.

**Tablica 11.** Normirane vrijednosti rezultata provedenih analiza za FCC sirovinu i FCC benzin

FCC sirovina		
Značajka / mjerna jedinica	Metoda ispitivanja	Raspon vrijednosti
Gustoća/ kg/ m <sup>-3</sup>	HRN EN ISO 3675	850 - 890
Destilacija, kraj/ °C	HRN EN ISO 3405	300 - 575
Količina ukupnog sumpora / mg kg <sup>-1</sup>	HRN EN ISO 8754	0 - 300
Količina dušika / mg kg <sup>-1</sup>	ASTMD 5762	0 - 180
Indeks refrakcije	ASTMD 1747	1,4543 - 1,4722
FCC benzin		
Gustoća/ kg m <sup>-3</sup>	HRN EN ISO 3993	700 - 740
Destilacija, kraj/ °C	HRN EN ISO 3405	160 - 210
Tlak para/ kPa	HRN ISO 3007	60 - 110
Korozivnost, razred	HRN EN ISO 2160	1a
Količina ukupnog sumpora/ mg kg <sup>-1</sup>	HRN EN ISO 20846	0 - 15
IOB	HRN EN ISO 5164	90 - 93
MOB	HRN EN ISO 5163	80 - 83
Udio aromata / (v/v) %	ASTMD 6839	14 - 29
Udio benzena / (v/v) %	HRN EN 238	0,5 - 1,1

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

Vrijednosti procesnih veličina tijekom proizvodnje, utjecaj promjene određenih procesnih parametara procesa katalitičkog kreiranja kao i rezultati provedenih laboratorijskih analiza sirovine i FCC benzina, prikazani su u tablicama i na grafovima. Navedene značajke bilježene su svakodnevno u periodu od 15. do 30. lipnja 2022. godine. Iako su podatci o vrijednostima procesnih parametara kao i iscrpaka proizvoda FCC postrojenja u navedenom razdoblju kontinuirano praćene, ipak većina laboratorijskih analiza određivala se svakodnevno u 9:00 h, stoga su radi lakšeg prikazivanja i razumijevanja eksperimentalnih podataka, prikazani samo podatci zabilježeni u 9:00 h.

U tablici 12 prikazani su zabilježeni podatci o protoku odnosno kapacitetu FCC sirovine.

**Tablica 12.** Protok (kapacitet) sirovine pri ulasku u reaktor katalitičke sekcije

Datum	Kapacitet FCC sirovine/t h <sup>-1</sup> <b>FC-161A</b> <b>(FK 702)</b>
15.6.2022.	70,00
16.6.2022.	69,94
17.6.2022.	67,08
18.6.2022.	69,01
19.6.2022.	68,94
20.6.2022.	68,99
21.6.2022.	68,99
22.6.2022.	64,98
23.6.2022.	65,01
24.6.2022.	59,98
25.6.2022.	60,06
26.6.2022.	60,02
27.6.2022.	60,04
28.6.2022.	56,01
29.6.2022.	56,05
30.6.2022.	65,18

Može se primijetiti kako se kapacitet FCC sirovine mijenjao u rasponu od 70,00 t h<sup>-1</sup> do 56,01 t h<sup>-1</sup>. Najmanja zabilježena vrijednost kapaciteta bila je 28. lipnja, dok je 15. lipnja zabilježena najviša vrijednost. Ovisno o kapacitetu FCC sirovine mijenjao se i kapacitet *blower* kompresora kao i iscrpci proizvoda FCC procesa. Kapacitet FCC sirovine u rafineriji mijenja se ovisno o zahtjevima i potrebama tržišta i drugih službi.

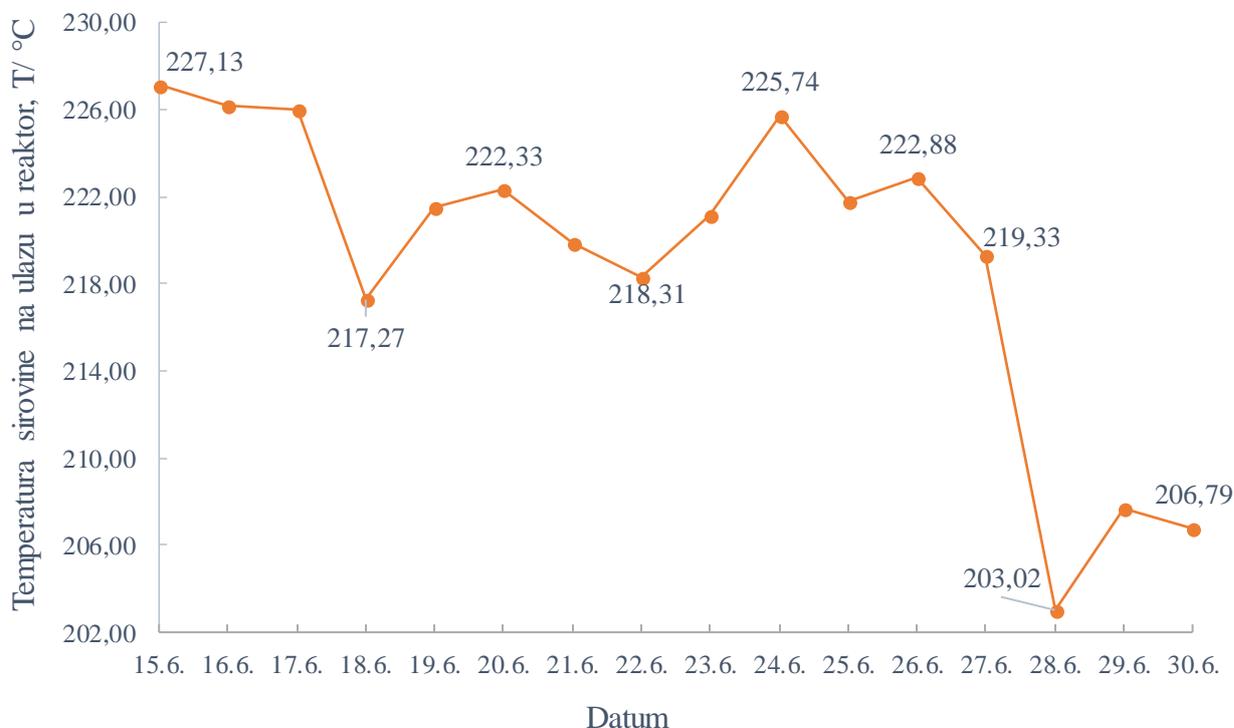
Zabilježene vrijednosti praćenih temperatura sirovine na ulazu u reaktor, na izlazu iz reaktora te temperature u regeneratoru prikazane su u tablici 13.

**Tablica 13.** *Temperature na ulazu i izlazu iz reaktora te temperature na zračnoj rešetci u regeneratoru*

Datum	Temperatura sirovine na ulazu u reaktor/ °C <b>TC-149</b>	Temperatura na izlazu iz reaktora/ °C <b>TC-713</b>	Temperatura zračne rešetke regeneratora/°C <b>TC-083</b>
15.06.2022.	227,13	523,98	659,43
16.06.2022.	226,15	524,24	661,17
17.06.2022.	226,01	524,51	660,76
18.06.2022.	217,27	524,29	661,95
19.06.2022.	221,48	524,20	661,58
20.06.2022.	222,33	523,99	661,03
21.06.2022.	219,8	523,97	660,72
22.06.2022.	218,31	524,41	660,29
23.06.2022.	221,10	524,21	660,38
24.06.2022.	225,74	523,90	659,20
25.06.2022.	221,78	523,83	660,81
26.06.2022.	222,88	524,03	659,82
27.06.2022.	219,33	524,25	662,95
28.06.2022.	203,02	524,33	662,86
29.06.2022.	207,68	524,28	656,40
30.06.2022.	206,79	523,97	656,34

Temperatura FCC sirovine prije ulaska u reaktor, podešava se predgrijavanjem sirovine u sekciji predgrijavanja te temperaturama recirkulirajućih tokova. Promjene ulaznih temperatura

sirovine mogu se pratiti pomoću krivulje prikazanoj na slici 46, dobivenoj na osnovu podataka prikazanih u tablici 13.



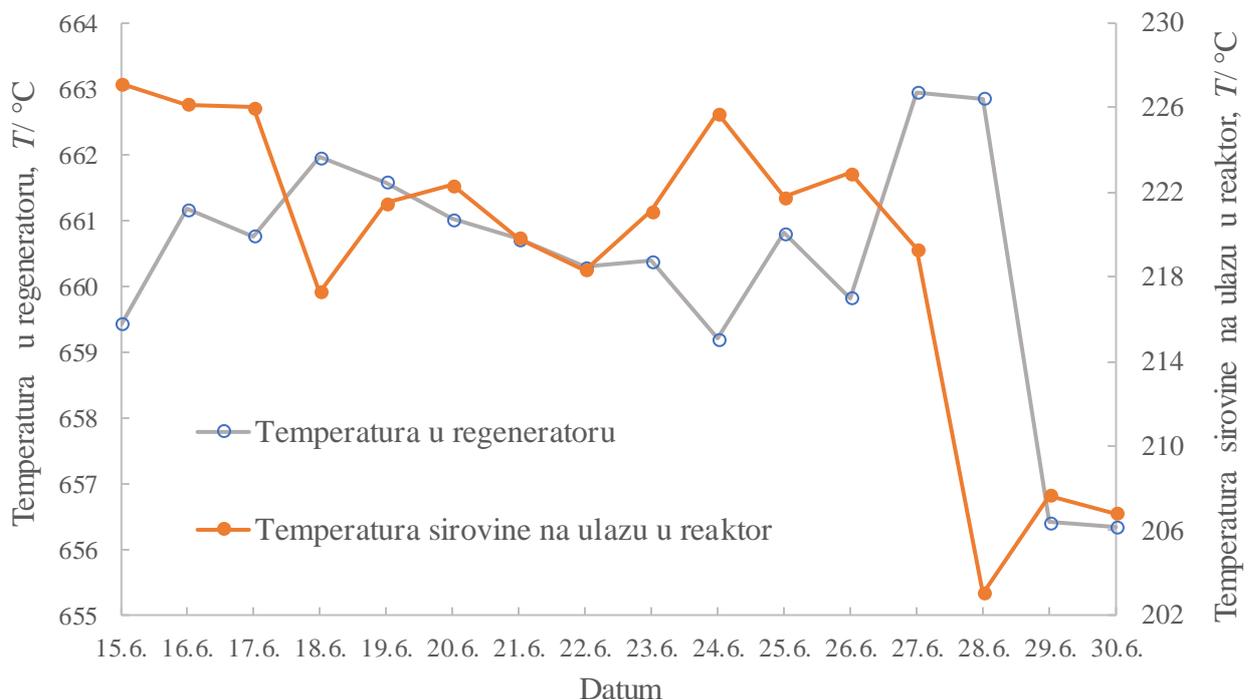
**Slika 46.** Promjena temperature sirovine prije ulaza u reaktor

U vremenskom periodu od 15. do 30. lipnja temperatura se snižavala s vrijednosti 227,13 °C na 203,02 °C. Uočljivo je kako ulazna temperatura nije stalno pratila trend pada, nego se u određenim periodima povisivala i onda opet snižavala. Najniža vrijednost ulazne temperature postignuta je 28. lipnja, kada je iznosila 203,02 °C, nakon čega slijedi blagi rast. Na temelju tih promjena temperature praćen je utjecaj na ostale procesne parametre kao i na iscrpak FCC benzina i njegovog oktanskog broja.

Prema podacima prikazanim u tablici 13, za izlazne temperature produkata iz reaktora (ROT), može se uočiti kako su sve temperature približno jednake, tj. održavane su oko vrijednosti 524 °C, unatoč promjenama ulaznih temperatura. Održavanje konstantne temperature u reaktoru je važno, budući da se čitav proces reakcija krekiranja odvija samo u reaktoru. Željena temperatura u reaktoru se regulira pomoću protoka regeneriranog katalizatora, putem

promjene položaja kliznog ventila tj. otvorenosti ventila SI-1 . Na taj je način temperatura u reaktoru održavana unutar granica  $\pm 0,5$  °C.

Temperatura u regeneratoru regulirala se pomoću regulatora TC-083 upravljanjem protokom plina u grijaču zraka H-002 (tablica 14). Na slici 47, prikazana je za navedeni vremenski period promjena temperature u regeneratoru te promjena temperature FCC sirovine na ulazu u reaktor.



**Slika 47.** Promjene temperature u regeneratoru i promjene temperature FCC sirovine na ulazu u reaktor s datumom

U vremenskom periodu od 15. do 30. lipnja temperatura sirovine na ulazu u reaktor mijenjala se postupnim snižavanjem i povišenjem temperature unutar intervala od 227,13 do 203,01 °C. Pri tome su se vrijednosti temperature u regeneratoru također blago mijenjale, no samo u rasponu od 656,34 do 662,95°C. Može se uočiti kako se temperatura u regeneratoru uglavnom blago povišivala, snižavanjem temperature FCC sirovine na ulazu u reaktor i obratno. Najviša temperatura u regeneratoru zabilježena je 27. i 28. lipnja i iznosi 662,95 °C, u uvjetima kada je temperatura sirovine na ulazu snižena s 219,33 °C na 203,02 °C. Temperatura u regeneratoru je pala na najnižu vrijednost od 656,34 °C 29. lipnja nakon što je temperatura

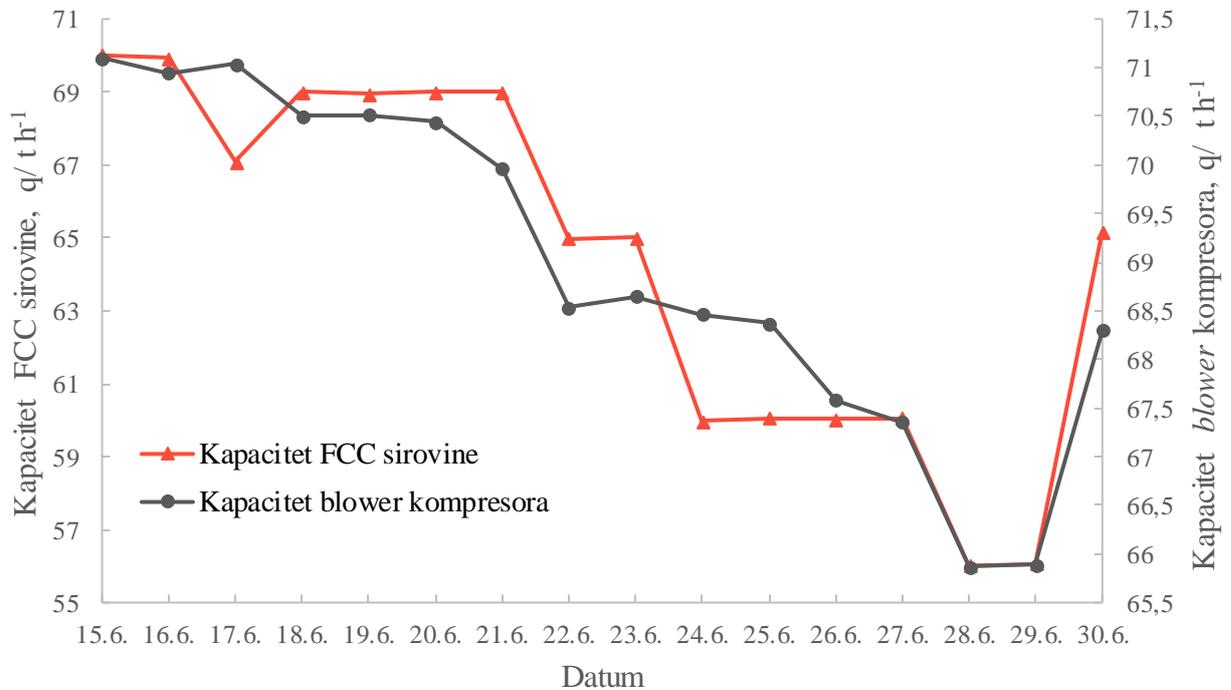
sirovine ponovno počela rasti. Na temperaturu regeneratora utječe i vrsta sirovine i njen raspon vrelišta, jer sirovina utječe na proizvodnju koksa, koji se regenerira u regeneraotru i tako oslobađa toplinu. Međutim sve treba biti usklađeno u cilju zadovoljavanja toplinske bilance. Više temperature u regeneratoru su poželjnije, zbog toga što se pri tim uvjetima očekuje bolja i brža regeneracija katalizatora, pri čemu se oslobađa više topline, a regenerirani katalizator će više zagrijavati ulaznu sirovinu reaktora. Ipak na temperaturu u regeneratoru najviše utječe količina (protok) plina (bilježen s FI-401) potrebna za zagrijavanje zraka pomoću kojeg se sagorijeva koks u regeneratoru (H-002), a koji se upuhuje pomoću *blower* kompresora. Pravilno doziranje količine zraka za sagorijevanje vrlo je važno za regeneraciju istrošenog katalizatora. Protok potrebnog zraka reguliran je brzinom vrtnje parne turbine kompresora za zrak 327-K-001.

U tablici 14 prikazani su zabilježeni podaci o protoku tj. kapacitetu *blower* kompresora, protoku tj. količini plina u H-002 te udjelu (količini) kisika u dimnom plinu iz regeneratora.

**Tablica 14.** Vrijednosti kapaciteta *blowera* kompresora, količine plina u grijaču zraka H-002 te količine kisika u dimnom plinu regeneratora

Datum	Kapacitet <i>blower</i> kompresora/ t h <sup>-1</sup> <b>FI-323</b>	Količina plina u grijaču zraka H-002/ t h <sup>-1</sup> <b>FI-401</b>	Količina kisika u dimnom plinu iz regeneratora/ % <b>AI1_1</b>
15.06.2022.	71,10	1,13	2,68
16.06.2022.	70,95	1,11	2,80
17.06.2022.	71,03	1,41	3,20
18.06.2022.	70,50	1,23	2,88
19.06.2022.	70,51	1,17	2,94
20.06.2022.	70,45	1,14	2,79
21.06.2022.	69,96	1,26	2,74
22.06.2022.	68,53	1,22	3,23
23.06.2022.	68,64	1,21	2,30
24.06.2022.	68,47	1,32	3,94
25.06.2022.	68,37	1,19	4,04
26.06.2022.	67,58	1,22	3,90
27.06.2022.	67,36	1,30	3,97
28.06.2022.	65,87	1,46	4,08
29.06.2022.	65,89	1,40	3,97
30.06.2022.	68,30	1,25	2,59

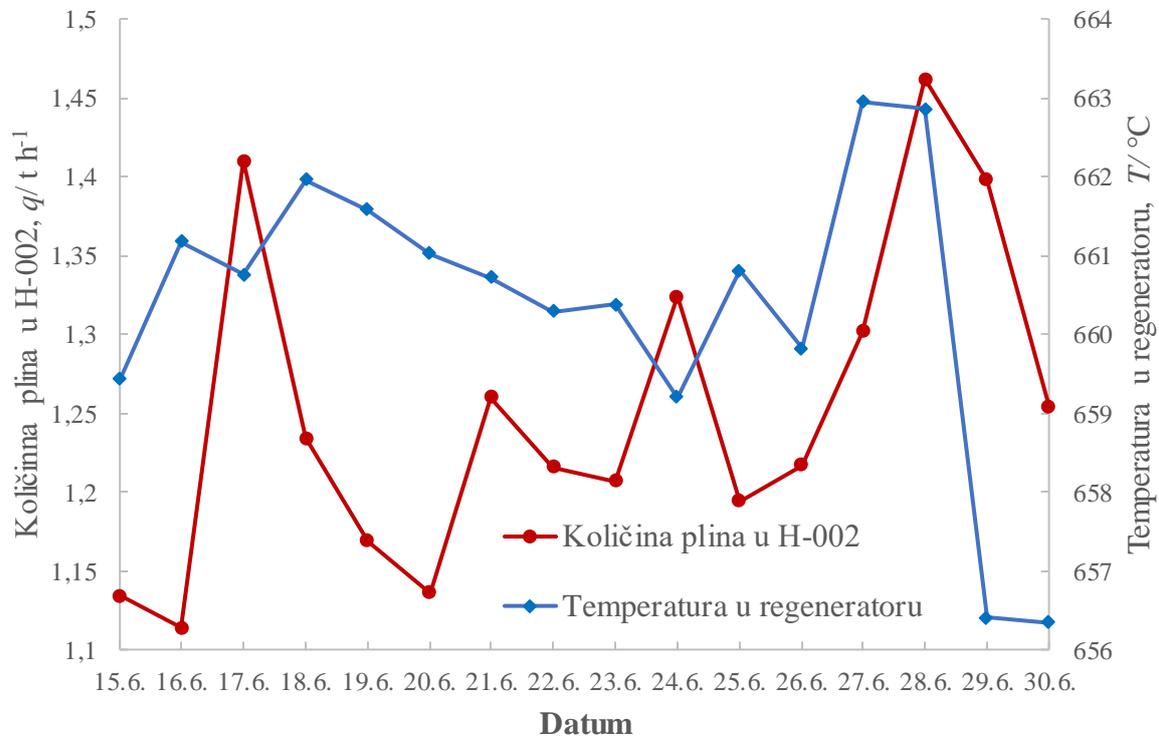
Na protok (kapacitet) *blower* kompresora velik značaj ima protok (kapacitet) FCC sirovine kroz postrojenje. Prikaz promjena kapaciteta *blower* kompresora i promjene kapaciteta FCC sirovine s datumima dan je na slici 48.



**Slika 48.** Ovisnost kapaciteta *blower* kompresora o promjeni kapaciteta FCC sirovine

Može se uočiti kako se kapacitet *blower* kompresora u navedenom periodu postupno snižavao, kako se snižavao i kapacitet FCC sirovine, što znači da su promjene parametara uglavnom proporcionalne. Najveća promjena zapažena je 28. i 29. lipnja kada je kapacitet *blower* kompresora dostigao minimalnu vrijednost od 65,9 t h<sup>-1</sup>, u uvjetima kada se kapacitet FCC sirovine također smanjio na najnižu vrijednost od 56,01 t h<sup>-1</sup>. Ako se te promjene usporede s promjenom ulazne temperature i temperature u regeneratorsu, može se uočiti kako je u tom periodu i temperatura ulazne sirovine u reaktor također bila minimalna, a pri tome je temperatura u regeneratorsu dosegla najvišu vrijednost. Količina zraka za sagorijevanje podešavala se pomoću *blower* kompresora radi utjecaja na količinu kisika u dimnom plinu, koja bi trebala biti održavana u suvišku od 1–2 %.

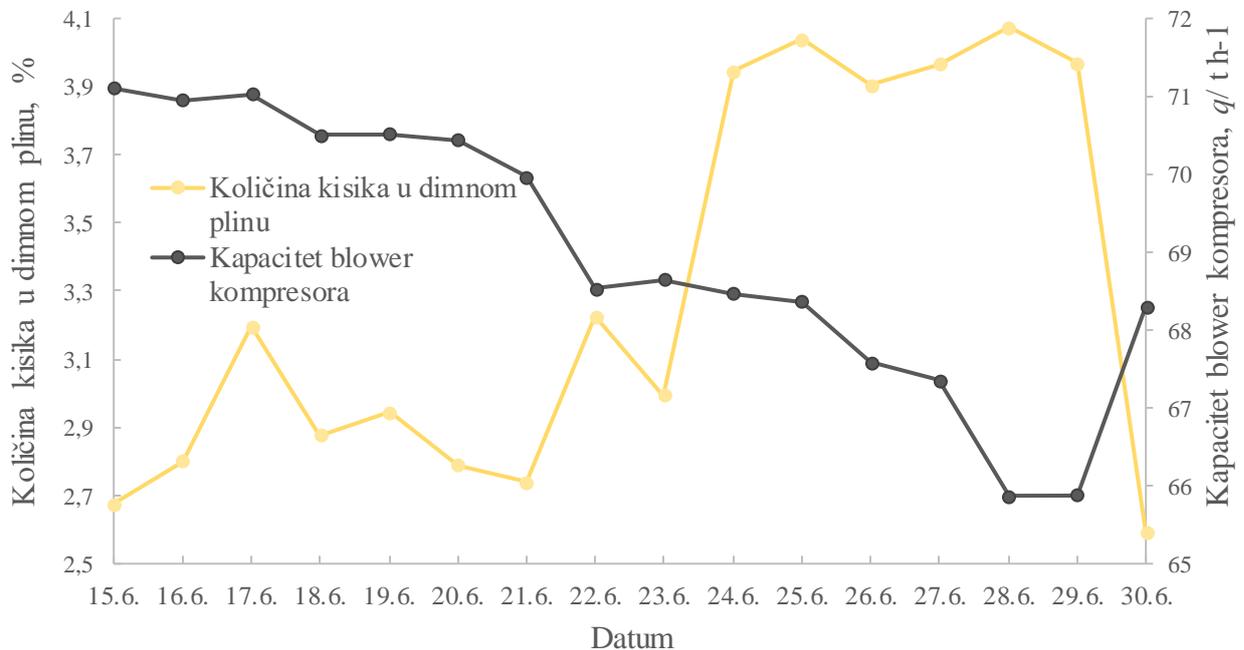
Promjena protoka odnosno količine plina za grijanje zraka u grijaču H-002, imala je značajan utjecaj na promjenu temperature regeneratora., što je vidljivo na slici 49.



*Slika 49. Vremenske promjene količine plina u grijaču zraka H-002 i temperature u regeneratoru*

Od 15. lipnja do 30. lipnja protok plina mijenjao se u rasponu od  $1,11 t h^{-1}$  do  $1,46 t h^{-1}$ . Očekuje se kako pri većem protoku plina i temperatura u regeneratoru raste, što je primjerice dobro uočljivo u periodu od 26. lipnja do 28. lipnja kada je povećanjem protoka plina sa  $1,22 t h^{-1}$  na  $1,46 t h^{-1}$ , temperatura u regeneratoru povišena sa  $659,82 ^{\circ}C$  na  $662,86 ^{\circ}C$ . Iako postoje odstupanja od očekivanog, primjerice 29. lipnja kada je temperatura u regeneratoru bila najniža (premda protok plina nije bila minimalan) sve je u vrlo uskim intervalima, što je prihvatljivo.

Promjene udjela tj. količine kisika u sastavu dimnog plina regeneratora i promjene kapaciteta (protoka) *blower* kompresora s datumima mogu se pratiti na slici 50.



**Slika 50.** Vremenske promjene količine kisika u dimnom plinu u regeneratora i promjene kapaciteta *blower* kompresora

Već je spomenuto kako na sam kapacitet *blower* kompresora utječe, kapacitet FCC sirovine, što znači kako je i kapacitet sirovine usko vezan i sa količinom kisika u dimnom plinu. Prema podacima prikazanim u tablici 14, može se uočiti kako se količina kisika u dimnom plinu mijenjala od 2,59 % do 4,08 %, smanjivanjem kapaciteta *blower* kompresora. Poznato je kako bi se količina kisika u dimnom plinu u regeneratoru trebala održavati unutar 1–2 % suviška, regulacijom protoka (količine) zraka koji se dovodi za sagorijevanje. Željena količina kisika u dimnom plinu dovodi do naknadnog izgaranja i maksimalnog oslobađanja topline. Međutim ako se u regeneratore dovodi prevelika količina zraka, u dimnom plinu se može javiti suvišak kisika, koji može uzrokovati opasno naknadno izgaranje. Naime, ukoliko se naknadno izgaranje javi u drugom stupnju ciklona, gdje nije prisutna dovoljna količina katalizatora koja bi mogla apsorbirati oslobođenu toplinu naknadnog izgaranja, može doći do značajnog povećanja temperature u regeneratoru. Usporedbom podataka kapaciteta FCC sirovine, kapaciteta *blower* kompresora, temperature u regeneratoru sa količinom kisika u dimnom plinu, vidljivo je kako je na dan 28. lipnja, kada je kapacitet FCC sirovine snižen na najnižu

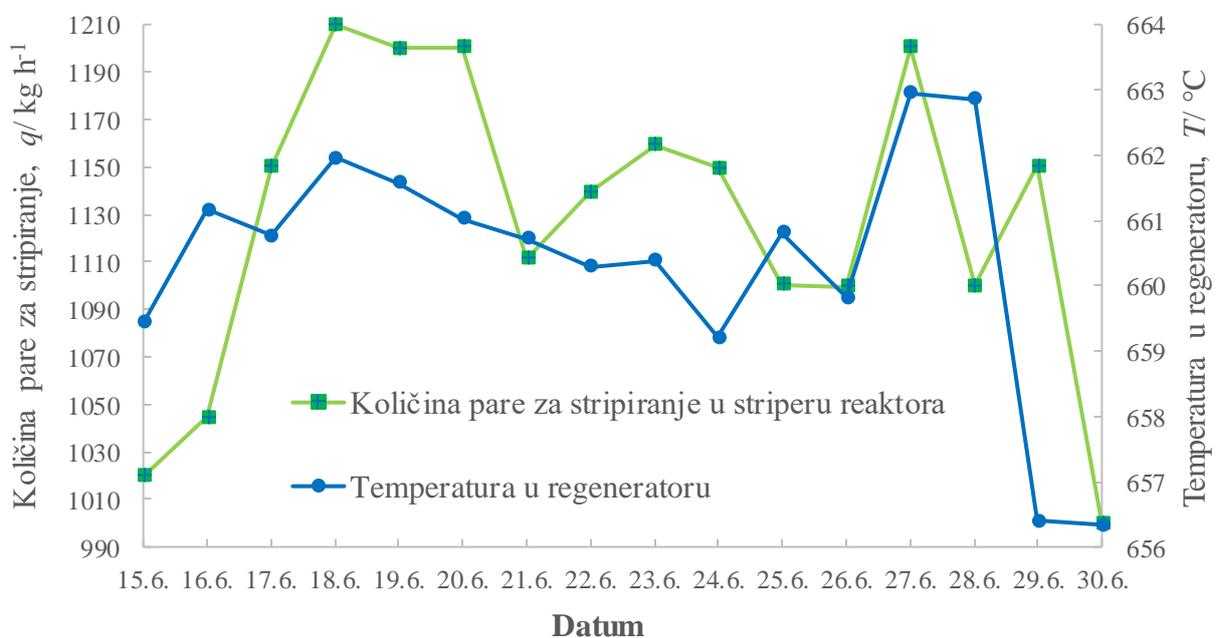
zabilježenu vrijednost od 56,01 t h<sup>-1</sup> i kapacitet *blower* kompresora na 65,87 t h<sup>-1</sup>, količina kisika u dimnom plinu je porasla na najvišu zabilježenu vrijednost od 4,08 %, što prati i najviša temperatura u regeneratoru.

U tablici 15 prikazani su podatci o količini pare za stripiranje zaostalih ugljikovodika na katalizatorskim česticama. Regulator FC-701 kontrolira protok (količinu) pare u konusu stripera, FC-702 unutar stripera reaktora, a FC-703 u vrhu reaktora.

**Tablica 15.** Protoci tj. količine pare za stripiranje u reaktoru katalitičke sekcije

Datum	Količina pare za stripiranje/ kg h <sup>-1</sup>		
	<b>FC-701</b>	<b>FC-702</b>	<b>FC-703</b>
15.6.2022.	525,01	1019,75	210,11
16.6.2022.	525,42	1044,58	210,02
17.6.2022.	515,37	1149,98	205,45
18.6.2022.	519,72	1209,95	206,91
19.6.2022.	519,93	1200,15	206,93
20.6.2022.	519,81	1200,56	206,72
21.6.2022.	519,83	1111,54	206,83
22.6.2022.	479,55	1139,75	193,68
23.6.2022.	480,21	1159,34	194,27
24.6.2022.	450,02	1149,53	180,13
25.6.2022.	449,83	1100,36	180,11
26.6.2022.	450,07	1099,56	180,01
27.6.2022.	449,84	1200,38	180,09
28.6.2022.	420,26	1100,11	167,75
29.6.2022.	490,82	1150,50	167,89
30.6.2022.	490,73	999,77	194,99

Poznato je kako se optimalna vrijednost protoka tj. količina para za stripiranje određuje na način da se prati promjena temperature u regeneratoru, postupnim snižavanjem pare za stripiranje. Veći porast temperature u regeneratoru bi se mogao uočiti kada se količina pare za stripiranje smanji ispod minimalne vrijednosti, što bi dovelo do dodatnog uklanjanja nestripiranih ugljikovodika. Ako se promotre podatci sa FC-701 i FC-703 vidljivo je, kako se količina pare za stripiranje smanjuje. Kod FC-701, količina pare 15. lipnja iznosila je 525,02 kg h<sup>-1</sup> te se u narednom periodu postupno smanjivala, gdje je 28. lipnja uočena minimalna vrijednost od 420,26 kg h<sup>-1</sup>. Nakon toga do 30. lipnja opet počinje rasti. Isti je slučaj uočen i kod FC-703, gdje se količina pare od 15. lipnja, kada je iznosila 210,108 kg h<sup>-1</sup>, 28. lipnja smanjila na 167, 75 kg h<sup>-1</sup>. Ako se zabilježeni podatci količine pare sa FC-701 i FC-703 usporede sa temperaturom sirovine na ulazu i temperaturom u regeneratoru, može se uočiti kako je upravo 28. lipnja, temperatura ulazne sirovine u reaktor bila najniža, a time i količine pare za stripiranje, dok je temperatura u regeneratoru bila na maksimalnoj vrijednosti. Takva ovisnost nije uočljiva kod FC-702. Na slici 51 prikazane su vremenske promjene temperature u regeneratoru te protoka (količina) pare za stripiranje u striperu reaktora, reguliranim s regulatorom FC-702.



**Slika 51.** Promjene temperature u regeneratoru te količine pare za stripiranje u striperu reaktora s datumom

Količina pare za stripiranje u striperu reaktora se u početku povećavala, a potom smanjivala. Od 15. do 18. lipnja količina pare se sa 1019,76 kg h<sup>-1</sup> povisila na maksimalnu zabilježenu vrijednost od 1209,95 kg h<sup>-1</sup>, nakon čega se do 30. lipnja mijenjala izmjenom postupnog smanjivanja i povišenja, koje je pratila i promjena temperature u regeneratoru. 30. lipnja postignuta je najniža vrijednost pare za stripiranje od 999,77 kg h<sup>-1</sup>.

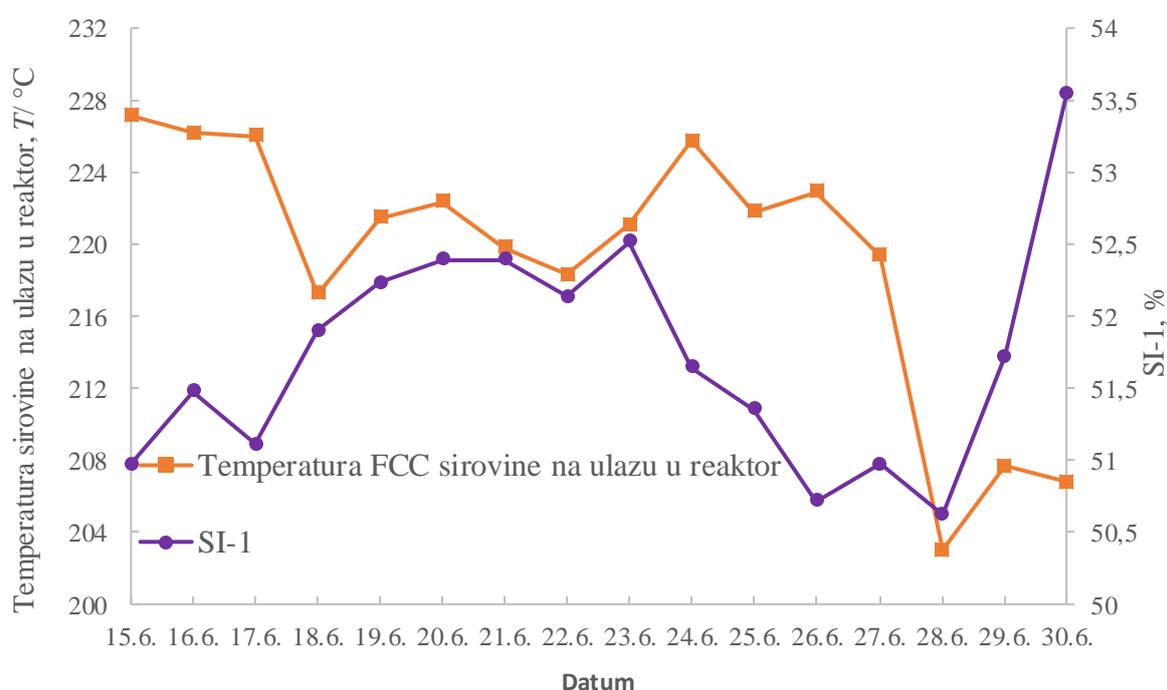
Tablica 16 prikazuje zabilježene vrijednosti o otvorenosti kliznih ventila tj. cirkulaciji katalizatora i to SI-1 (za regenerirani katalizator) i SI-2 (za istrošeni katalizator). Cirkulacija katalizatora je važna za održavanje toplinske bilance u katalitičkoj sekciji.

**Tablica 16.** Otvorenost kliznih ventila katalizatora SI-1 i SI-2 tj. cirkulacije katalizatora

Datum	SI 2 / %	SI-1/ %
15.6.2022.	51,50	50,97
16.6.2022.	51,43	51,48
17.6.2022.	51,04	51,11
18.6.2022.	51,96	51,90
19.6.2022.	51,99	52,23
20.6.2022.	52,29	52,39
21.6.2022.	52,34	52,39
22.6.2022.	50,96	52,14
23.6.2022.	51,18	52,51
24.6.2022.	49,35	51,64
25.6.2022.	48,93	51,35
26.6.2022.	48,91	50,72
27.6.2022.	48,86	50,97
28.6.2022.	47,81	50,62
29.6.2022.	48,88	51,72
30.6.2022.	52,35	53,54

Uvidom u podatke o promjeni temperature sirovine na ulazu u reaktor iz tablice 14 i usporedbom sa podacima o otvorenosti ventila tj. cirkulaciji istrošenog katalizatora putem kliznog ventila SI-2, može se uočiti kako se cirkulacija uglavnom blago povećavala kad se temperatura snižavala te i obratno tj. pri višim temperaturama ulazne sirovine, cirkulacija

katalizatora se smanjivala, iako postoje i odstupanja. Primjerice 15. lipnja temperatura ulazne sirovine bila je 227,13 °C, a cirkulacija je iznosila 51,50 %, dok je pri snižavanju temperature 18. lipnja na 217,27 °C cirkulacija katalizatora na SI-2 povećana na 51,9 %. Otvorenost kliznog ventila SI-1 se podešava kako bi se temperatura u reaktoru održavala konstantom, zbog promjena ulazne temperature, kao što se vidjelo iz podataka tablice 14, temperatura na izlazu iz reaktora se održavala oko vrijednosti 524 °C. Na slici 52 prikazane su i grafički, promjene temperature sirovine na ulazu u reaktor i cirkulacija katalizatora putem ventila SI-1 za navedeni vremenski period.



*Slika 52. Vremenske promjene temperature sirovine na ulazu u reaktor i cirkulacije katalizatora putem ventila SI-1*

Vidljivo je kako se povećanom cirkulacijom katalizatora kompenzira snižavanje temperature sirovine na ulazu, a sve u svrhu održavanja željene temperature u reaktoru. Najveći skok cirkulacije regeneriranog katalizatora sa SI-1 uočljiv je od 28. do 30. lipnja, sa 50,62 % na 53,54 %, što je i bilo i za očekivati, budući da je tada temperatura sirovine na ulazu u reaktor snižena na najmanju vrijednost 203,02 °C.

Izmjenom vrsta sirovine, količine katalizatora i reakcijskih uvjeta, ovisno o potrebama tržišta može doći do promjena u iscrpcima tj. primosima glavnih proizvoda FCC procesa s obzirom na početni kapacitet FCC sirovine. Tablica 17 prikazuje iscrpke ukapljenog naftnog plina, FCC benzina te C<sub>3</sub> i C<sub>4</sub> frakcija dobivenih iz UNP-a, u periodu od 15. do 30. lipnja .

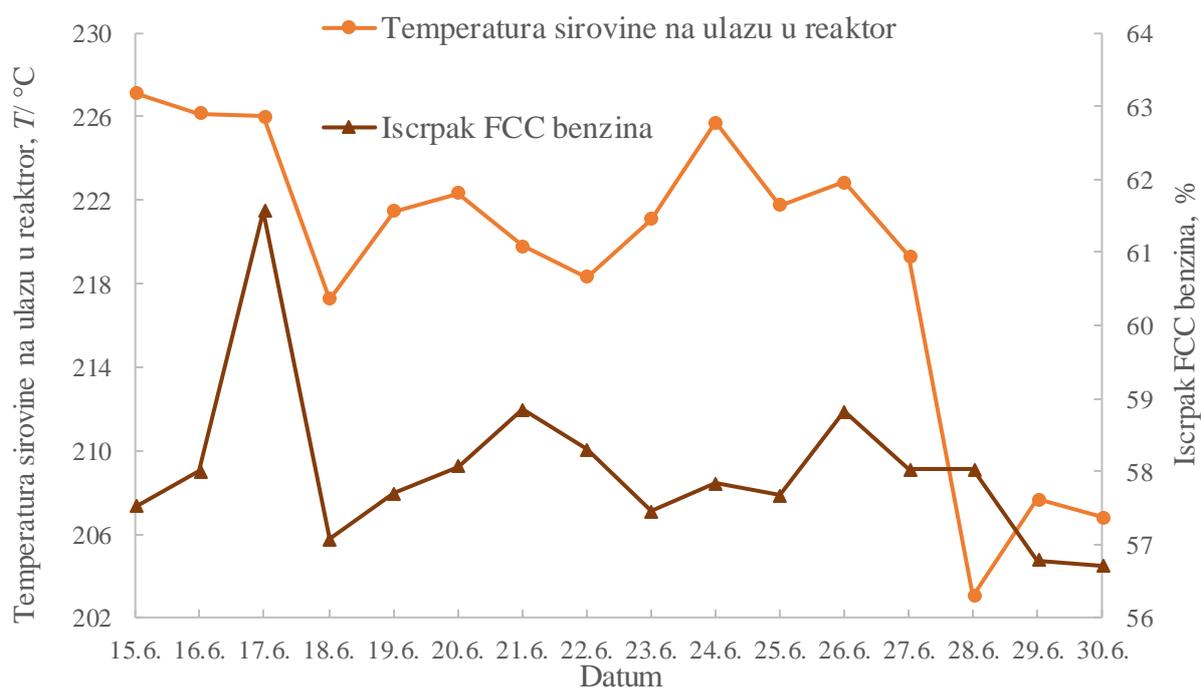
**Tablica 17. Iscrpci UNP-a, FCC benzina i C<sub>3</sub> i C<sub>4</sub> frakcija FCC procesa**

Datum	Iscrpak FCC benzina / %	Iscrpak UNP-a / %	Iscrpak C <sub>4</sub> / %	Iscrpak C <sub>3</sub> / %
15.6.2022.	57,52	28,48	19,05	9,43
16.6.2022.	58,00	30,24	21,16	9,08
17.6.2022.	61,56	31,20	21,95	9,26
18.6.2022.	57,07	28,94	19,70	9,24
19.6.2022.	57,69	29,54	20,38	9,16
20.6.2022.	58,07	28,53	19,52	9,01
21.6.2022.	58,85	28,87	20,79	8,08
22.6.2022.	58,30	29,33	20,21	9,12
23.6.2022.	57,45	28,85	19,44	9,41
24.6.2022.	57,84	28,52	19,43	9,10
25.6.2022.	57,66	28,49	19,12	9,37
26.6.2022.	58,81	28,56	19,34	9,22
27.6.2022.	58,03	28,95	19,19	9,76
28.6.2022.	58,02	29,41	19,88	9,53
29.6.2022.	56,78	28,211	19,16	9,05
30.6.2022.	56,71	29,31	20,55	8,77

U tom periodu mogu se uočiti manje promjene iscrpaka. FCC benzinu kao najvažnijem proizvodu FCC procesa i jedne od glavne sastavnice motornog benzina, iscrpak se mijenjao u rasponu od 56,71 do 61,56 %. Raspon iscrpka UNP-a iznosi od 28,22 do 31,24 %. Najveći iscrpak FCC benzina i UNP-a je postignut 17. lipnja, nakon čega se 18. lipnja dogodila, u odnosu na druge vrijednosti, malo veća promjena. Iscrpak UNP-a se smanjio na vrijednost 28,94 %, a iscrpak FCC benzina na 57,07 %. Jedan od zadataka rada bio je promotriti iscrpak

C<sub>3</sub> frakcije, koja sadrži visoko vrijednu sastavnicu, propilen, koja se odvaja u PPS postrojenju. Vidljivo je kako se on kretao u rasponu od 8,08 do 9,76 %. Količina propilena unutar PPS sirovine je kromatografski određena u laboratoriju, a prikazana je u u tablici 24. Na povećanje iscrpka propilena utječe oštrina reakcijskih uvjeta te doziranje ZSM aditiva, za koje je rečeno u opisu FCC procesa da se koristi u RNR. Iscrpak C<sub>4</sub> frakcije mijenjao od 19,04 do 21,95 %.

Na slici 53 krivuljama su prikazane vremenske promjena iscrpka FCC benzina i temperature FCC sirovine na ulazu u reaktor.



**Slika 53.** Promjena iscrpka FCC benzina i temperature sirovine na ulazu u reaktor s datumom

U vremenskom periodu od 15. do 17. lipnja vidljivo je kako se snižavanjem temperature iscrpka FCC benzina je rastao do maksimalne vrijednosti 61,56 %. No od 17. do 18. lipnja zabilježen je značajniji pad temperature sa 226 °C na 217 °C, ali također i iscrpka FCC benzina. Promatrajući najveću promjenu temperature, 27. i 28. lipnja, kada je temperatura pala s 219 °C na 203 °C vidljivo je kako se nije dogodila promjena u iscrpku FCC benzina. Isto se može uočiti i za iscrpak UNP-a, analizom podataka iz tablica 12 i 17. Moguće je zaključiti kako promjena temperature na ulazu u reaktor nema značajan utjecaj na iscrpke FCC procesa.

### Analiza FCC sirovine

Tablica 18 prikazuje eksperimentalne rezultate analize gustoće, indeksa refrakcije, udjela tj. količine ukupnog sumpora i udjela tj. količine dušika u FCC sirovini. U periodu od 15. do 30. lipnja analize se nisu provodile svaki dan, nego samo određenim datumima.

Tablica 18. Rezultati laboratorijskih analiza FCC sirovine

Datum	Gustoća na 15°C kg m <sup>-3</sup>	Indeks refrakcije	Količina ukupnog sumpora mg kg <sup>-1</sup>	Količina dušika mg kg <sup>-1</sup>
15.6.2022.	865,7	1,4552	67	4,8
20.6.2022.	862,2	1,4564	-	-
24.6.2022.	866,2	1,4560	-	-
27.6.2022.	866,3	1,4571	-	-
29.6.2022.	860,6	1,4564	23	6,4

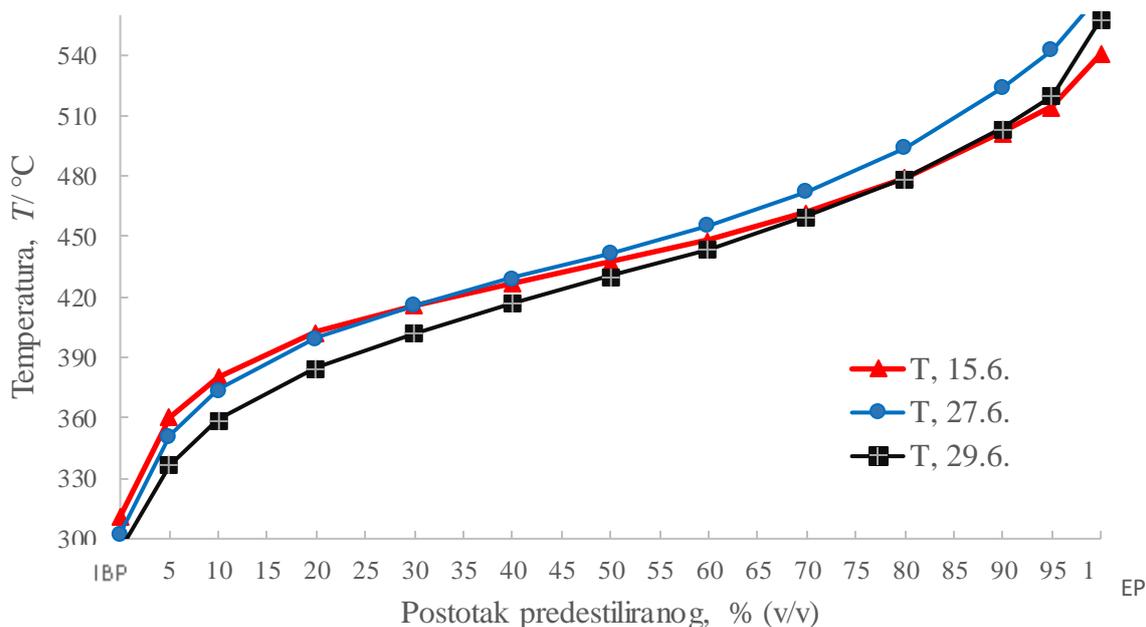
Gustoća se određivala prema normi HRN EN ISO 3675, a vidljivo je kako su izmjerene vrijednosti varirale od 860,6 do 866,3 kg m<sup>-3</sup>, što je unutar normiranih granica, koje iznose 850–870 kg m<sup>-3</sup> prikazanim u tablici 11. Najveća vrijednost gustoće izmjerena je 27. lipnja, kada je iznosila 866,3 kg m<sup>-3</sup>. Vrijednost gustoće može upućivati na raspon destilacije i ugljikovodični sastav, što bi značilo da viša vrijednost gustoće ukazuje na veći raspon destilacije zbog težih komponenti, kao što su aromatski ugljikovodici. Reakcijama krekiranja aromata nastaju benzenske, olefinske komponente, kao i koks. Uz veći sadržaj aromata, nastaje više koksa na katalizatoru, koji spaljivanjem u regeneratorsu oslobađa veću količinu topline i tako temperatura u regeneratorsu raste. Uvidom u zabilježene podatke o temperaturi u regeneratorsu, može se uočiti kako i temperatura u regeneratorsu 27. lipnja imala najvišu vrijednost od 662,94 °C. Indeks refrakcije koji se određivao prema normi ASTM D 1747 nije se značajnije mijenjao. Određene vrijednosti su unutar intervala 1,4552–1,4571, što je također unutar granica normiranih vrijednosti koje iznose 1,4543–1,4722. Maksimalna vrijednost indeksa refrakcije uočena je kao i kod gustoće 27. lipnja, što može upućivati na nešto veći sadržaj aromata. Kako je sirovina za FCC proces smjesa ostatka procesa hidrokrekiranja i hidrotretiranog vakuum plinskog ulja dobivenog na procesu hidrodosulfurizacije, očekivano je

kako količine sumpora neće biti velike. Uvidom u podatke o određenim količinama sumpora prema HRN EN ISO 8754, može se uočiti kako su vrijednosti unutar normiranih granica koje iznose od 0–300 mg kg<sup>-1</sup>. Isto je zapaženo i kod rezultata količine dušika prema ASTM D 5762. Količina dušika 15. lipnja iznosila je 4,8 mg kg<sup>-1</sup> dok se 29. lipnja povisila na 6,4 mg kg<sup>-1</sup>, što zadovoljava normirane vrijednosti 0–180 mg kg<sup>-1</sup>.

U tablici 19 prikazani su rezultati ispitivanja laboratorijskih karakteristika FCC sirovine pri atmosferskom tlaku određivanih prema normi HRN EN ISO 3405. Analize su provedene 15., 27. i 29. lipnja, a na temelju dobivenih rezultata analize izrađene su destilacijske krivulje prikazane na slici 53. Određivanje destilacijskih karakteristika je važno, jer se time može dobiti raspon vrenja određenog naftnog derivata, što može pomoći u određivanju sastava.

*Tablica 19. Rezultati ispitivanja destilacijskih karakteristika FCC sirovine pri atmosferskom tlaku*

	Datum		
	15.6.2022.	27.6.2022.	29.6.2022
Destilacijska značajka	Temperatura/ °C		
Destilacija: Početak °C	311,1	302,6	294,5
5% (v/v) predestiliranog	360,5	351,4	336,7
10% (v/v) predestiliranog	380,2	373,9	359,3
20% (v/v) predestiliranog	402,6	399,9	384,8
30% (v/v) predestiliranog	415,9	416,0	402,3
40% (v/v) predestiliranog	427,2	429,4	417,2
50% (v/v) predestiliranog	437,3	441,6	430,6
60% (v/v) predestiliranog	448,1	455,9	444,0
70% (v/v) predestiliranog	462,0	472,7	460,1
80% (v/v) predestiliranog	479,3	494,3	478,9
90% (v/v) predestiliranog	501,7	524,1	503,7
95% (v/v) predestiliranog	514,8	542,6	520,2
Destilacija: Kraj °C	540,7	570,6	558,0



**Slika 54.** Destilacijske krivulje FCC sirovine za datume 15.6, 27.6. i 29.6.

Uvidom u normirane vrijednosti za raspon destilacije iz tablice 11 koje iznose 300–575 °C, može se zaključiti kako je raspon destilacije FCC sirovine za sva 3 datuma analize unutar normiranih vrijednosti. Najveći raspon destilacije uočen je 27. lipnja, a iznosi 302,6–570,6 °C, što ukazuje na širok raspon ugljikovodika od onih lakših, parafina koji vriju pri nižim temperaturama, do težih aromata koji vriju pri višoj temperaturi. Ako se podatci usporede sa podacima o gustoći sirovine, može se uočiti kako je i gustoća sirovine 27. lipnja bila najviša, što ukazuje na prisutnost veće količine težih aromata. Usporedbom temperatura početka destilacije vidljivo je kako je 15. lipnja najviša, iznosi 311,1 °C, 27. lipnja 302,6 °C, a 29. lipnja je najniža i iznosi 294,5 °C. Poznato je kako je sirovina za FCC proces smjesa ostatka hidrokrekiranja i desulfuriziranog vakuum plinskog ulja, a ovisno o postotku pojedine sastavnice varira i početak destilacije, što može imati utjecaj na iscrpak UNP-a i FCC benzina. Kako desulfurizirano vakuum plinsko ulje ima niži početak destilacije, to znači da sadrži i veći udio lakših, niže vrijućih komponenata.

*Analize FCC benzina*

Tablica 20 prikazuje rezultate provedenih analiza gustoće, ukupne količine sumpora (udjela), korozivnosti i tlaka para dobivenog FCC benzina.

**Tablica 20. Rezultati laboratorijskih analiza FCC benzina**

Datum	Gustoća pri 15°C/ kg m <sup>-3</sup>	Količina ukupnog sumpora / mg kg <sup>-1</sup>	Korozivnost (Cu, 50°C, 3h) /razred	Tlak para / kPa
15.6.2022	730,2	5,6	1a	61,0
16.6.2022	732,5	5,0	1a	58,8
17.6.2022	732,6	5,2	1a	59,0
18.6.2022	731,4	4,6	1a	61,0
19.6.2022	727,8	4,6	1a	60,8
20.6.2022	732,3	4,7	1a	57,5
21.6.2022	731,7	5,2	1a	58,5
22.6.2022	732,2	4,3	1a	58,0
23.6.2022	733,5	4,4	1a	59,0
24.6.2022	732,5	4,4	1a	57,0
25.6.2022	732,7	4,5	1a	57,3
26.6.2022	733,7	4,9	1a	57,0
27.6.2022	733,4	4,1	1a	56,0
28.6.2022	734,5	3,2	1a	57,0
29.6.2022	734,9	4,2	1a	57,3
30.6.2022	734,5	5,1	1a	60,0

Analizom rezultata gustoće može se uočiti kako se u odnosu na FCC sirovinu, gustoća FCC benzina očekivano smanjila. Razlog tome su reakcije krekiranja težih frakcija ugljikovodika u reaktoru, u lakše komponente. U periodu od 15. do 30. lipnja, gustoća se nije značajno mijenjala, vrijednosti se kreću od 730,2 kg m<sup>-3</sup> do 734,5 kg m<sup>-3</sup>, što zadovoljava zadane vrijednosti norme HRN EN ISO 3675. Sumporovi spojevi su u benzinima nepoželjne komponente, jer su korozivni i zbog toga se reakcijama u *Merax* postrojenju uklanjaju. Količina sumpora određivala se prema normi HRN EN ISO 20846 te se također smanjila u odnosu na FCC sirovinu. Primjerice 15. lipnja količina sumpora u FCC sirovini bila je 67 mg kg<sup>-1</sup>, dok se u FCC benzinu smanjila na 5,1 mg kg<sup>-1</sup>. Time je zadovoljena propisana vrijednost kvalitete benzina s obzirom na količinu sumpora, koja danas iznosi 10 ppm (mg kg<sup>-1</sup>). Određeni razred korozivnosti benzina na bakru prema HRN EN ISO 2160 u odnosu na korozijski standard je 1a za čitavi period od 15. do 30. lipnja, što je u skladu sa zadanim vrijednostima norme. Vrijednosti tlaka para koji se određivao prema HRN EN 13016-1 i ASTM D 5191 u navedenom periodu kreću se u rasponu od 56 do 61 kPa, čime je zadovoljena kvaliteta benzina.

Tablice 21 i 22 prikazuju rezultate ispitivanja destilacijskih karakteristika FCC benzina pri atmosferskom tlaku prema HRN EN ISO 3405.

**Tablica 21.** Rezultati ispitivanja destilacijskih karakteristika FCC benzina pri atmosferskom tlaku do 50 % (v/v) predestiliranog

Datum	Destilacija: Početak °C	Destilacija: 5% (v/v) predestiliranog	Destilacija: 10% (v/v) predestiliranog	Destilacija: 30% (v/v) predestiliranog	Destilacija: 50% (v/v) predestiliranog
15.6.2022	38,0	48,0	52,0	66,0	94,0
16.6.2022	36,0	48,0	51,0	63,0	87,0
17.6.2022	36,0	48,0	51,0	63,0	87,0
18.6.2022	37,0	47,0	50,0	62,0	85,0
19.6.2022	36,0	47,0	50,0	64,0	85,0
20.6.2022	36,0	48,0	51,0	64,0	88,0
21.6.2022	38,0	47,0	50,0	62,0	82,0
22.6.2022	37,0	45,0	50,0	61,0	84,0
23.6.2022	37,0	48,0	51,0	63,0	83,0

24.6.2022	38,0	47,0	52,0	64,0	89,0
25.6.2022	38,0	47,5	50,5	62,5	85,5
26.6.2022	39,0	47,0	50,0	62,0	85,0
27.6.2022	35,0	45,0	50,0	63,0	86,0
28.6.2022	37,0	47,0	50,0	63,0	87,0
29.6.2022	37,5	47,5,	51,5	61,5	84,5
30.6.2022	33,0	46,0	50,0	63,0	88,0

**Tablica 22.** Rezultati ispitivanja destilacijskih karakteristika FCC benzina pri atmosferskom tlaku od 90 % (v/v) predestiliranog

Datum	Destilacija: 90% (v/v) predestiliranog	Destilacija: 95% (v/v) predestiliranog	Destilacija: Kraj °C	Destilacija: Predestiliralo % (v/v)	Destilacija: % (v/v) predestiliranog do 100°C % (v/v)
15.6.2022	176,0	191,0	203,0	98	57
16.6.2022	180,0	199,0	212,0	98	57
17.6.2022	180,0	199,0	212,0	98	57
18.6.2022	176,0	198,0	210,0	98	58
19.6.2022	176,0	197,0	209,0	98	57
20.6.2022	184,0	204,0	210,0	98	57
21.6.2022	175,5	193,5	211,5	98	57
22.6.2022	176,5	197,5	212,5	98	58
23.6.2022	175,5	196,5	207,5	98	58
24.6.2022	184,0	198,0	209,0	98	59
25.6.2022	171,5	188,5	209,5	99	59
26.6.2022	172,5	190,5	211,5	98	58
27.6.2022	175,0	197,0	212,0	98	59
28.6.2022	179,0	199,0	211,0	98	56
29.6.2022	168,5	186,5	208,5	98	59
30.6.2022	178,0	200,5	206,5	98	58

Početne temperature destilacije se mijenjaju oko vrijednosti 35 i 38 °C, dok se kraj destilacije mijenjao unutar raspona 203–212 °C. Kako je već spomenuto u opisu FCC procesa, FCC benzin je po sastavu uglavnom smjesa ugljikovodika od pentana do C<sub>6+</sub> spojeva, te u manjoj mjeri C<sub>4</sub> i nižih spojeva, zbog toga je raspon vrelišta u odnosu na raspon vrelišta sirovine snižen. Izmjerena temperatura kraja destilacije je najviša 27. lipnja, 212 °C, kada je i kraj destilacije FCC sirovine bio pri najvišoj temperaturi što upućuje na nešto težu sirovinu.

Tablica 23 prikazuje volumne udjele tj. količine aromata, olefina i parafina određivanih prema normi HRN ISO 3837/ASTM D 1319 kromatografijom uz fluorescentni indikator, te udjela (količine) benzena prema HRN EN 238, FTIR analizom

**Tablica 23. Rezultati ispitivanja sastava FCC benzina**

Datum	Udio aromata % (v/v)	Udio olefina % (v/v)	Udio naftena % (v/v)	Udio parafina % (v/v)	Udio benzena % (v/v)
15.6.2022	24,4	19,2	11,3	45,1	0,42
29.6.2022.	-	-	-	-	0,46
30.6.2022	25,5	15,2	9,3	44,9	-

Udjeli aromata, olefina, naftena i parafina određivane su 15. i 30. lipnja, dok se udio benzena određivala 15. i 29. lipnja. U FCC benzinu mogu se primijetiti olefini, kojih nije bilo u FCC sirovini. Olefini nastaju reakcijama katalitičkog kreiranja, čime je 15. lipnja nastalo 19,2 %, a 30. lipnja se vrijednost nešto smanjila na 15,2 %. Prisutnost aromatskih komponenata je važna, jer imaju velike vrijednosti oktanskog broja benzina. Međutim, zbog otrovnog djelovanja plinova i izgaranja vrijednosti su ograničene na 14–29 % (v/v). Usporedbom rezultata može se zapaziti kako je udio aromata od 15. lipnja s 24,4 % (v/v), 30. lipnja blago porastao, ali samo na vrijednost 25,5 % (v/v), što je unutar dozvoljenih normiranih vrijednosti. Posebice je ograničena količina benzena, prema HRN EN 238 na 1,1 (v/v) %. Rezultati analize pokazuju prisutnost benzena u benzinu od 0,42 (v/v) %, što je u skladu sa normom.

U tablici 24 dani su rezultati ugljikovodičnog sastava sirovine za PPS postrojenje .

**Tablica 24.** Rezultati ispitivanja ugljikovodičnog sastava sirovine za PPS postrojenje

Sastav PPS sirovine	Datum		
	15.6.2022.	28.6.2022.	29.6.2022.
Količina propana % (v/v)	20,50	21,45	20,58
Količina propena % (v/v)	79,37	78,41	79,42
Količina C <sub>4</sub> ugljikovodika cm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	83,35	-	45,13
Količina etana cm <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>	5,21	-	<0,35
Količina etena cm <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>	<0,35	-	<0,35
Količina acetilena cm <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>	<0,35	-	<0,35
Količina metilacetilena cm <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>	<0,35	-	<0,35
Količina butadiena cm <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>	6,17	-	5,22
Količina propadiena cm <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>	<0,35	-	1,53
Količina pentana cm <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>	<0,35	-	<0,35
Količina ciklopentandiena cm <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>	<0,35	-	<0,35

Iz tablice 24, koja prikazuje rezultate ispitivanja sastava C<sub>3</sub> frakcije, sirovine za PPS postrojenje, provedenih 15., 28. i 29. lipnja može se uočiti vrlo visok sadržaj visoko vrijednog propilena, koji se prosječno kreće oko vrijednosti 79 % (v/v). Ostatak sirovine čine propan (oko 20,8 %) i drugi lakši i teži ugljikovodici koji se nalaze u tragovima, jer su odvojeni u prethodnim fazama procesa, čime je zadovoljena zadana kvaliteta.

Jedan od glavnih zadataka rada bio je promotriti utjecaj procesa na vrijednost oktanskog broja benzina. Cilj je bio optimizacijom procesnih parametara povećati oktanski broj FCC benzina. Analizom FCC benzina određivane su vrijednosti istraživačkog oktanskog broja prema HRN EN ISO 5164 te motornog oktanskog broja prema HRN EN ISO 5163. U tablici 23 prikazani su rezultati ispitivanja.

**Tablica 25. Vrijednosti određenog istraživačkog i motornog oktanskog broja dobivenog FCC benzina**

Datum	Istraživački oktanski broj, IOB	Motorni oktanski broj, MOB
15.6.2022.	92,0	82,0
16.6.2022.	91,8	81,9
18.6.2022.	91,8	81,9
20.6.2022.	91,9	82,0
21.6.2022.	90,5	81,7
23.6.2022.	91,9	81,8
24.6.2022.	91,8	81,8
27.6.2022.	91,1	81,7
28.6.2022.	91,1	81,7
29.6.2022.	91,7	81,8
30.6.2022.	91,8	81,9

Određeni su vrlo visoki oktanski brojevi koji su u skladu sa zadanim vrijednostima, i to za IOB od 90–93, a za MOB 80–83. Najveći IOB i MOB određeni su 15. lipnja i iznose IOB 92, odnosno MOB 82. Reakcijama katalitičkog kreiranja nastali su olefini, i povisio se sadržaj aromata koji doprinose povećanju oktanskog broja benzina. Za povećanje oktanskog broja u RNR se dodavaju i određeni aditivi koji pospješuju njegov rast. Na vrijednost oktanskog broja benzina mogu utjecati svojstva sirovine. Uvidom u rezultate provedenih analiza FCC sirovine, posebice u temperature početka destilacije prikazanim u tablici 19, može se zaključiti kako sirovina s najvišim početkom destilacije 311,1 °C, određena 15. lipnja daje benzin najvišeg oktanskog broja, IOB = 92 i MOB = 82.

## 4. ZAKLJUČAK

Cilj rada bio je objasniti tijek provedbe procesa fluidiziranog katalitičkog krekiranja te primarno ispitati utjecaj svojstava FCC sirovine i promjena temperature FCC sirovine na ulazu u reaktor, protoka zraka na ulazu u regenerator, protoka plina u grijaču zraka te protoka pare za stripiranje na tijek procesa i svojstva glavnog proizvoda FCC benzina, tijekom trajanja probne proizvodnje. Doneseni su sljedeći zaključci:

1. Reakcijama fluidiziranog katalitičkog krekiranja ustanovljeno je kako su iz prisutnih parafina, naftena i aromata u sirovini, nastali su olefini. Oni su značajni zbog utjecaja na povećanje oktanskog broja FCC benzina. Posebno se iz C<sub>3</sub> frakcije izdvaja propilen na PPS postrojenju, zbog velike komercijalne vrijednosti.
2. Svi rezultati analize FCC sirovine su unutar granica normiranih vrijednosti. Više vrijednosti gustoće sirovine, indeksa refrakcije i temperature kraja destilacije upućuju na prisutnost težih ugljikovodičnih komponenata kao što su dugolančani alkilirani aromati. Reakcijama dealkilacije se povećava sadržaj aromata i oktanski broj benzina.
3. Promjene temperature sirovine na ulazu u reaktor podešavaju se predgrijavanjem sirovine u sekciji predgrijavanja te temperaturama recirkulirajućih tokova. Snižavanjem temperature ulazne sirovine u rasponu od 227,13 °C do 203,02 °C, mijenjala se otvorenost kliznih ventila katalizatora tj. cirkulacija katalizatora, koja je održavala željenu temperaturu u reaktoru oko vrijednosti 524 °C.
4. Promjena temperature regeneratora promatrala se s obzirom na svojstva FCC sirovine, promjene temperature ulazne sirovine, protoka pare za stripiranje te protoka plina u grijaču H-002, a mijenjala se u rasponu od 656,339 °C do 662,945°C. Temperatura u regeneratorsu je uglavnom rasla snižavanjem temperature sirovine na ulazu u reaktor, smanjenjem protoka pare za stripiranje u reaktoru i konusu stripera, povećanjem protoka pare u stripereu te povećanjem protoka plina u grijaču H-002. Također pri najvećem rasponu destilacije koji je određen 27. lipnja, postignuta je najviša temperatura u regeneratorsu, što se povezuje sa povećanim sadržajem aromata i proizvodnje koksa.
5. Za potpunu i ravnomjernu regeneraciju istrošenog katalizatora u reaktoru utjecalo se protokom zraka iz zračne puhaljke (*blower* kompresora) koja je održavala količinu viška kisika u dimnom plinu, a ovisna je o protoku tj. kapacitetu FCC sirovine.

6. Utvrđeno je kako promjena temperature sirovine na ulazu nema značajniji utjecaj na iscrpak FCC benzina i UNP-a, nego vrsta i svojstva sirovine.
7. Provedbom procesa dobiven je FCC benzin, zadovoljavajuće kvalitete sa smanjenim udjelom sumpora na približno  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  i IOB= 90,5–92, MOB= 81,7–82. Uočeno je da se oktanski broj benzina mijenjao promjenom raspona destilacije FCC sirovine. Najviša vrijednost IOB i MOB je postignuta upravo 15. lipnja s IOB=92, MOB=82.
8. Analizom sirovine za PPS postrojenje, utvrđen je visok udio propilena, koji iznosi oko 80 % (v/v) .

## LITERATURA

---

1. Z. Janović, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011, str. 1-295
2. Ž. Matiša, Knjiga o nafti i plinu. Kigen d.o.o. Zagreb, INA- Industrije nafte d.d. Zagreb, Zagreb, 2007, str. 5-101
3. E. Cerić, Nafta, procesi i proizvodi, IBC d.o.o. Sarajevo, Sarajevo 2012. str. 1-353
4. J. A. Moulijn, M. Makkee, A. E. Van Diepen, Chemical Process Technology, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex, United Kingdom, 2013, str. 25-63
5. URL:<https://www.orkestra.deusto.es/images/investigacion/publicaciones/informes/cuadernos-orkestra/the-oil-gas-value-chain-refining.pdf> (4.8.2022.)
6. URL: <https://logisticsmgepsupv.files.wordpress.com/2018/05/bp.png> 4.8.2022 (4.8.2022.)
7. T. Tugsuu, S. Yoshikazu, B. Enkhsaruu, D. Monkhoobor, A Comparative Study on the Hydrocracking for Atmospheric Residue of Mongolian Tamsagbulag Crude Oil and Other Crude Oils, Advances in Chemical Engineering and Science, 2, (2012) 402-407 <http://dx.doi.org/10.4236/aces.2012.23049>
8. Abdullah M. Aitani, Oil Refining and Products, u J. Cutler Cleveland (ur.), Encyclopedia of Energy, Vol. 1, Elsevier, Boston 2004, str. 715-729 <https://doi.org/10.1016/B0-12-176480-X/00259-X>
9. J. H. Gary, J. H. Handwerk, M. J. Kaiser, D. Geddes, Petroleum Refining. Technology and Economics, Fifth Edition, CRC Press Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2007, str. 1-435
10. I. Billege, 700 rafinerija snabdijeva svijet naftnim proizvodima, Nafta vol. 60 (7-8), (2009) 404- 406, <https://hrcak.srce.hr/41418>
11. URL:<https://www.ina.hr/o-kompaniji/temeljne-djelatnosti/od-proizvodnje-i-prerada-do-prodaje-naftnih-derivata/> (1.9.2020.)
12. URL. <https://www.fiuman.hr/wp-content/uploads/2020/05/rafinerija.jpg> (1.9.2022.)

- 
13. A. A. *Mubarak*, Thermal cracking of petroleum residue oil using three level factorial design, JKSUES, 25 (2013) 21-28 <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2011.06.003>
  14. Tehnološki priručnik za kontinuirani rad postrojenja, FCC kompleks, INA Industrija nafte d. d. Rafinerija nafte rijeka
  15. URL: [Moving Bed Reactors: Challenges and Progress of Experimental and Theoretical Studies in a Century of Research | Industrial & Engineering Chemistry Research \(acs.org\)](https://doi.org/10.1021/acs.cer.2c00001) (1.9. 2022.)
  16. *K. Sertić Bionda*, Predavanje 4, Naftno-petrokemijsko inženjerstvo, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, <https://www.fkit.unizg.hr/predmet/nafinz>
  17. Radna uputa, Određivanje gustoće nafte i tekućih naftnih proizvoda metodom areometra (prema HRN EN ISO 3675 i ASTM D 1298), Rafinerije i Marketing, Rafinerija nafte Rijeka, Kontrola kvalitete
  18. Radna uputa, Određivanje sadržaja sumpora- Metoda energo-disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (prema HRN EN ISO 8754 i ASTM D4294), Izdanje:04, Rafinerije i Marketing, Rafinerija nafte Rijeka, Kontrola kvalitete
  19. Radna uputa, Određivanje indeksa refrakcije viskoznih materijala (prema ASTM D 1747), Rafinerija nafte Rijeka, Kontrola kvalitete
  20. *K. Sertić-Bionda*, Procesi prerade nafte, Vježbe, Fakultet Kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 2006. str. 1-25
  21. Radna uputa, Određivanje karakteristika destilacije kod atmosferskog tlaka (prema HRN EN ISO 3405 i ASTM D 86), Izdanje: 05, Rafinerije i Marketing, Rafinerija nafte Rijeka, Kontrola kvalitete
  22. Radna uputa, Određivanje dušika metodom oksidativnog spaljivanja i kemiluminescencije (prema ASTM 5762), Izdanje: 01, Rafinerije i Marketing, Rafinerija nafte Rijeka, Kontrola kvalitete
  23. Radna uputa, Određivanje količine ukupnog sumpora metodom ultraljubičaste fluorescencije (prema HRN EN ISO 20846 i ASTM D 5453), Izdanje: 03, Rafinerije i Marketing, Rafinerije nafte Rijeka, Kontrola kvalitete

- 
24. Radna uputa, Određivanje korozije prema bakru (prema HRN EN ISO 2160 i ASTM D 130), Izdanje: 01, Rafinerije i Marketing, Rafinerija nafte Rijeka, Kontrola kvalitete
25. Radna uputa, Određivanje tlaka para (DVPE) (prema HRN EN 13016-1 i ASTM D 5191), Izdanje: 03, Rafinerije i Marketing, Rafinerija nafte Rijeka, Kontrola kvalitete
26. Radna uputa, Ispitivanje tipova ugljikovodika u tekućim naftnim proizvodima adsorpcijom fluorescentnog indikatora (prema ASTM D 1319, HRN ISO 3837), Izdanje: 03, Rafinerije i Marketing, Rafinerija nafte Rijeka, Kontrola kvalitete
27. Radna uputa, Određivanje količine benzena, pomoću infracrvene spektroskopije (prema HRN EN 238), Izdanje:06, Rafinerije i Marketing, Rafinerija nafte Rijeka, Kontrola kvalitete
28. Radna uputa, Određivanje karakteristika detonantnog izgaranja motornih i avionskih goriva- Motorna metoda (prema HRN EN ISO 5163/ASTM 2700), Izdanje:03, Rafinerije i Marketing, Rafinerija nafte Rijeka, Kontrola kvalitete
29. Radna uputa, Određivanje karakteristika detonantnog izgaranja motornih i avionskih goriva- Istraživačka metoda (prema HRN EN ISO 5164/ASTM 2699), Izdanje:03, Rafinerije i Marketing, Rafinerija nafte Rijeka, Kontrola kvalitete