

UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA FLUIDIZIRANOG KATALITIČKOG KREKIRANJA (FCC) NA ISCRPAK PROPILENA

Kuliš, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:167:482168>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-22**

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 ISCRPAK PROPILENA**

DIPLOMSKI RAD

**IVANA KULIŠ
Matični broj: 391**

Split, listopad 2024.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA
SMJER: MATERIJALI

UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA FLUIDIZIRANOG
KATALITIČKOG KREKIRANJA (FCC) NA ISCRPAK
PROPILENA

DIPLOMSKI RAD

IVANA KULIŠ

Matični broj: 391

Split, listopad 2024.

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

**THE IMPACT OF PROCESS PARAMETERS OF FLUIDIZED
CATALYTIC CRACKING (FCC) ON PROPYLENE YIELD**

DIPLOMA THESIS

IVANA KULIŠ
Parent number: 391

Split, October 2024

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Diplomski studij Kemijska tehnologija, smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Mentor: prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić

Komentor: Kristina Knezović, mag. ing. cheming.

UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA FLUIDIZIRANOG KATALITIČKOG KREKIRANJA NA ISCRPAK PROPILENA

Ivana Kuliš, broj indeksa 391

Sažetak: Fluidizirano katalitičko kreiranje (engl. *fluidized catalytic cracking*, FCC), kao jedan od najvažnijih sekundarnih procesa u rafinerijama, predstavlja pretvorbu teških naftnih frakcija u lakše frakcije pri visokim temperaturama i umjerenom tlaku uz prisutnost sintetičkih zeolita kao katalizatora. Sastoji se od pet tehnoloških sekcija, od kojih je najznačajnija katalitička sekcija u kojoj kreiranjem zasićenih ugljikovodika, uz frakcije glavnog proizvoda benzina, nastaju frakcije ukapljenog naftnog plina (UNP-a). U sekciji koncentracije plina iz UNP-a dobiva se propan/propen (propilen) frakcija koja se u propan-propilen postrojenju (engl. *propane/propylene splitter*, PPS) razdvaja na komponente. Propilen je izuzetno bitan proizvod jer predstavlja vrlo važnu petrokemikaliju. U ovom radu pratilo su se izmjene u radu FCC kompleksa i PPS postrojenja Rafinerije nafte Rijeka, INA d.d. u lipnju 2024. godine te njihov utjecaj na konačni iscrpak propilena. U FCC kompleks su dozirani ZSM-5 aditiv i HCU benzin (iz postrojenja hidrokreiranja), dok se recirkulacija propilena vršila u PPS postrojenju. Utvrđeno je da je doziranje ZSM-5 aditiva i HCU benzina utjecalo na povećanje ukupne količine plinova u FCC kompleksu, odnosno na povećanje konačnog iscrpka propilena traženih specifikacija u PPS postrojenju, dok je recirkulacija propilena smanjila iscrpak proizvedenog propilena.

Ključne riječi: Rafinerija nafte Rijeka, fluidizirano katalitičko kreiranje, propan-propilen postrojenje, ZSM-5 aditiv, HCU benzin, recirkulacija propilena

Rad sadrži: 73 stranice, 25 slika, 16 tablica, 14 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. prof. dr. sc. Branka Andričić – predsjednik
2. prof. dr. sc. Marija Čosić – član
3. prof. dr.sc. Nataša Stipanelov Vrandečić – član, mentor

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology in Split

Graduate study of Chemical Technology, orientation: Materials

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Mentor: Nataša Stipanelov Vrandečić, PhD, Full prof.

Technical assistance: Kristina Knezović, mag. ing. cheming.

THE IMPACT OF PROCESS PARAMETERS OF FLUIDIZED CATALYTIC CRACKING (FCC) ON PROPYLENE YIELD

Ivana Kuliš, index number 391

Abstract: Fluidized catalytic cracking (FCC), as one of the most important secondary processes in refineries, represents the conversion of heavy petroleum fractions into lighter fractions at high temperatures and moderate pressure in the presence of synthetic zeolites as catalysts. It consists of five technological sections, the most significant being the catalytic section, where the cracking of saturated hydrocarbons produces, in addition to gasoline as the main product, fractions of liquefied petroleum gas (LPG). In the gas concentration section, a propane/propylene fraction is obtained from the LPG, which is then separated into components in the propane/propylene splitter (PPS) unit. Propylene is an extremely important product as it represents a very significant petrochemical. This paper monitored the changes in the operation of the FCC complex and the PPS unit at the Rijeka Oil Refinery, INA d.d., in June 2024, and their impact on the final propylene yield. The ZSM-5 additive and HCU gasoline (from the hydrocracking unit) were dosed into the FCC complex, while propylene recirculation was conducted in the PPS unit. It was determined that the dosing of ZSM-5 additive and HCU gasoline led to an increase in the total amount of gases in the FCC complex and consequently increased the final propylene yield of the required specifications in the PPS unit, while propylene recirculation reduced the yield of produced propylene.

Keywords: Rijeka Oil Refinery, fluidized catalytic cracking, propane-propylene splitter, ZSM-5 additive, HCU gasoline, propylene recirculation

Thesis contains: 73 pages, 25 figures, 16 tables, 14 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of diploma thesis:

1. Branka Andričić, PhD, Full prof. – chair person
2. Marija Čosić, PhD, Full prof. – member
3. Nataša Stipanelov Vrandečić, PhD, Full prof. – member, supervisor

Defence date:

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Diplomski rad je izrađen u suradnji Zavoda za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Nataše Stipanelov Vrandečić i Rafinerije nafte Rijeka, INA d.d. pod komentorstvom mag. ing. cheming. Kristine Knezović, u razdoblju od 11. lipnja do 22. lipnja 2024. godine.

Zahvale

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Nataši Stipanelov Vrandečić na ukazanom povjerenju, savjetima, izdvojenom vremenu i susretljivosti prilikom izrade ovog diplomskog rada. Veliko hvala na stručnoj pomoći komentorici Kristini Knezović, mag. ing. cheming. kao i svim djelatnicima Rafinerije nafte Rijeka koji su na nesebičan način dijelili svoja znanja i iskustva. Također, jedno veliko hvala svim profesoricama i profesorima, laborantima i suradnicima Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu na prenesenom znanju u ovih pet godina.

Od srca hvala prijateljicama koje su uvijek bile uz mene i učinile puno ljepšima studentske dane koji će imati posebno mjesto u mom srcu. Hvala i mojoj dragoj prijateljici i kolegici Ani, koja je svojom pozitivnom energijom i šalom uvelike olakšala studiranje i uljepšala svaki provedeni dan u studentskim klupama i laboratorijima. Posebno hvala dečku Josipu, mom najvećem osloncu, na pomoći i podršci u uspješnim trenucima, ali i na utjehama i motivaciji u teškim trenucima.

Naposljetku, najveću zahvalnost dugujem mojoj obitelji što su vjerovali u mene, pružili mi neizmjernu ljubav, razumijevanje, snagu, podršku i kao zahvalu za sve što su mi omogućili njima posvećujem ovaj rad.

Ivana

*„Sve mogu u Onome koji me jača!“
(Fil 4,13)*

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Opisati proces fluidiziranog katalitičkog kreiranja (FCC) i propan-propilen postrojenja (PPS) u INA rafineriji nafte Rijeka.
2. Za vrijeme trajanja proizvodnog procesa FCC bilježiti vrijednosti procesnih veličina:
 - protok (kapacitet) sirovine u reaktor
 - tlak u reaktoru
 - temperaturu sirovine prije ulaska u reaktor
 - temperaturu vrha reaktora.
3. Dozirati ZSM-5 aditiv te pratiti utjecaj na rad FCC-a – količinu ukupnog plina i benzina te utjecaj na sirovinu za PPS i iscrpak propilena.
4. Dozirati HCU benzin te pratiti utjecaj na rad FCC-a – količinu ukupnog plina i benzina te utjecaj na sirovinu za PPS i iscrpak propilena.
5. Povećati recirkulaciju proizvoda propilena u sirovinu za PPS te pratiti utjecaj na iscrpak propilena.
6. Tijekom proizvodnog procesa izvršiti analizu FCC sirovine određivanjem:
 - gustoće
 - količine ukupnog sumpora
 - količine dušika
 - destilacijske krivulje.
7. Izvršiti analizu FCC benzina određivanjem:
 - gustoće pri 15 °C
 - količine ukupnog sumpora
 - tlaka para
 - korozivnosti
 - destilacijskih karakteristika pri atmosferskom tlaku
 - udjela (količine) aromata, olefina, naftena, parafina i benzena
 - istraživačkog oktanskog broja IOB
 - motornog oktanskog broja MOB.
8. Izvršiti analizu sirovine za PPS – propan/propilen (C₃/C₃=) frakcije određivanjem udjela (količine) propana i propilena.
9. Izvršiti analizu kvalitete propilena određivanjem njegovog udjela u proizvodu i količine vlage.

SAŽETAK

Fluidizirano katalitičko krekiranje (engl. *fluidized catalytic cracking*, FCC), kao jedan od najvažnijih sekundarnih procesa u rafinerijama, predstavlja pretvorbu teških naftnih frakcija u lakše frakcije pri visokim temperaturama i umjerenom tlaku uz prisutnost sintetičkih zeolita kao katalizatora. Sastoji se od pet tehnoloških sekcija, od kojih je najznačajnija katalitička sekcija u kojoj krekiranjem zasićenih ugljikovodika, uz frakcije glavnog proizvoda benzina, nastaju frakcije ukapljenog naftnog plina (UNP-a). U sekciji koncentracije plina iz UNP-a dobiva se propan/propen (propilen) frakcija koja se u propan-propilen postrojenju (engl. *propane/propylene splitter*, PPS) razdvaja na komponente. Propilen je izuzetno bitan proizvod jer predstavlja vrlo važnu petrokemikaliju. U ovom radu pratile su se izmjene u radu FCC kompleksa i PPS postrojenja Rafinerije nafte Rijeka, INA d.d. u lipnju 2024. godine te njihov utjecaj na konačni iscrpak propilena. U FCC kompleks su dozirani ZSM-5 aditiv i HCU benzin (iz postrojenja hidrokrekiranja), dok se recirkulacija propilena vršila u PPS postrojenju. Utvrđeno je da je doziranje ZSM-5 aditiva i HCU benzina utjecalo na povećanje ukupne količine plinova u FCC kompleksu, odnosno na povećanje konačnog iscrpka propilena traženih specifikacija u PPS postrojenju, dok je recirkulacija propilena smanjila iscrpak proizvodnog propilena.

Ključne riječi: Rafinerija nafte Rijeka, fluidizirano katalitičko krekiranje, propan-propilen postrojenje, ZSM-5 aditiv, HCU benzin, recirkulacija propilena

ABSTRACT

Fluidized catalytic cracking (FCC), as one of the most important secondary processes in refineries, represents the conversion of heavy petroleum fractions into lighter fractions at high temperatures and moderate pressure in the presence of synthetic zeolites as catalysts. It consists of five technological sections, the most significant being the catalytic section where the cracking of saturated hydrocarbons produces, in addition to gasoline as the main product, fractions of liquefied petroleum gas (LPG). In the gas concentration section, a propane/propylene fraction is obtained from the LPG, which is then separated into components in the propane/propylene splitter (PPS) unit. Propylene is an extremely important product as it represents a very significant petrochemical. This paper monitored the changes in the operation of the FCC complex and the PPS unit at the Rijeka Oil Refinery, INA d.d., in June 2024, and their impact on the final propylene yield. The ZSM-5 additive and HCU gasoline (from the hydrocracking unit) were dosed into the FCC complex, while propylene recirculation was conducted in the PPS unit. It was determined that the dosing of ZSM-5 additive and HCU gasoline led to an increase in the total amount of gases in the FCC complex and consequently increased the final propylene yield of the required specifications in the PPS unit, while propylene recirculation reduced the yield of produced propylene.

Keywords: Rijeka Oil Refinery, fluidized catalytic cracking, propane/propylene splitter, ZSM-5 additive, HCU gasoline, propylene recirculation

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Nafta	2
1.2. Nalazišta nafte	2
1.3. Od ležišta do rafinerije	3
1.4. Rafinerije nafte	4
1.4.1. INA Rafinerija nafte Rijeka (RNR)	5
1.5. Krekiranje	9
1.5.1. Katalitičko krekiranje	9
1.6. Fluidizirani katalitički krekning u rafineriji nafte Rijeka (FCC)	10
1.6.1. Sirovine	10
1.6.1.1. Karakteristike sirovine	11
1.6.2. Proizvodi	12
1.6.3. Katalizator	14
1.6.3.1. Svojstva katalizatora	15
1.6.3.2. Deaktivacija katalizatora	16
1.6.4. Kemijske reakcije	17
1.6.5. Katalitička sekcija	19
1.6.5.1. Opis procesa u reaktoru	20
1.6.5.2. Opis procesa u regeneratorsu	23
1.6.6. Sekcija za frakcionaciju	26
1.6.7. Sekcija za koncentraciju plina	27
1.6.7.1. Sistem kompresora za rekuperaciju plina	27
1.6.7.2. Sistem primarnog i sekundarnog apsorbira	28
1.6.7.3. Sistem stripera i debutanizera	28
1.6.7.4. C ₃ /C ₄ razdjelnik	29

1.6.8. <i>Merox</i> procesi	29
1.6.8.1. <i>Merox</i> ukapljenog naftnog plina	30
1.6.8.2. <i>Merox</i> benzina.....	30
1.6.9. Striper otpadnih voda.....	30
1.7. Propan – propilen splitter u rafineriji nafte Rijeka (PPS).....	31
1.7.1. Pročišćavanje sirovine	32
1.7.2. Optimizacija tehnološkog procesa.....	33
1.7.3. Sekcija napojne posude sirovine i pročišćavanja.....	34
1.7.3.1. Napojna posuda sirovine	34
1.7.3.2. Adsorpcijske zaštitne posude PP splitera.....	35
1.7.3.3. Deetanizer kolona	37
1.7.3.4. Paket sušionika PP splitera	39
1.7.4. Sekcija razdvajanja smjese propana i propilena	42
2. EKSPERIMENTALNI DIO	47
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	49
3.1. Doziranje ZSM-5 aditiva i HCU benzina.....	51
3.2. Recirkulacija propilena.....	61
3.3. Analiza FCC sirovine	64
3.4. Analiza FCC benzina.....	66
3.5. Analiza PPS sirovine	70
3.6. Analiza PPS proizvoda	71
4. ZAKLJUČAK.....	72
5. LITERATURA	73

UVOD

Većina potrebne energije za čovječanstvo dobiva se iz nafte i prirodnog plina, dragocjenih industrijskih sirovina koje predstavljaju primarne energijske izvore današnjice. Iz ovih izvora dobivaju se važna pogonska goriva kao i više od 98 % organskih kemijskih sirovina. Iako nafta posjeduje visoke vrijednosti topline izgaranja, zbog velikog broja ugljikovodika i drugih spojeva, koji se uvelike razlikuju u svojstvima, nafta se ne može upotrebljavati ni kao kemijska sirovina, ni kao ekonomično gorivo. Također, ovakva smjesa se sastoji od zasićenih, nereaktivnih ugljikovodika, odnosno ne sadrži olefine. Upravo zbog toga sirova nafta se ne može upotrebljavati, već se podvrgava procesima primarne i sekundarne prerade u rafinerijama. Ondje se doraduje u vrijednije naftne derivate koji će imati pogodnu uporabnu vrijednost. Nereaktivni, teški ugljikovodici prevode se u lagane nezasićene ugljikovodike (olefine) procesom katalitičkog krekiranja. Olefini povećavaju kvalitetu motornih benzina i pogodni su kao polazni materijal za proizvodnju petrokemikalija, posebice propena pod komercijalnim nazivom propilen. Propilen je reaktivan spoj koji može reagirati s mnogim reagensima poput vode, klora i kisika. Njegova reaktivnost, zbog posjedovanja metilne skupine, omogućava širi spektar krajnjih proizvoda što posljedično uzrokuje veću potražnju i razvoj tržišta. Iz petrokemijskih međuproizvoda dobivaju se svi suvremeni proizvodi organske industrije. U ovom su radu opisani procesi fluidiziranog katalitičkog krekiranja (engl. *fluidized catalytic cracking*, FCC) kao i proces propan-propilen postrojenja (engl. *propane/propylene splitter*, PPS) Rafinerije nafte Rijeka, INA d.d. Najvažniji proizvod FCC postrojenja je motorni benzin (FCC benzin) čija se kvaliteta izražava oktanskim brojem. Također, vrlo bitan produkt ovog kompleksa je i ukapljeni naftni plin (UNP) iz kojeg se dobiva propan/propilen frakcija koja predstavlja sirovinu za propan-propilen postrojenje u kojem se dobiva izuzetno čist proizvod propilen. Optimiranjem procesnih parametara FCC kompleksa, doziranjem aditiva i benzina iz postrojenja hidrokrekiranja te recirkulacijom propilena pratio se utjecaj na iscrpak propilena.

1. OPĆI DIO

1.1. Nafta

Nafta, od perzijskog glagola *nafata*, što znači znojiti se (znoj zemlje), predstavlja kapljevit do polučvrstu prirodnu tvar koja je sastavljena od smjese brojnih ugljikovodika. Uz alkane, cikloalkane i arome od kojih je nafta pretežito sastavljena, sadrži i dušikove, sumporove i kisikove organske spojeve te u vrlo malim udjelima i teške metale. Posebna je mirisa te smeđe-zelene do smeđe-crne boje. Nalazi se u zemljinoj kori te se smatra kako je nastala taloženjem biljnih i životinjskih organizama u uvjetima siromašnim kisikom, gdje su se pod utjecajem anaerobnih bakterija organski ostaci karbonizirali. S obzirom na to da sastav nafte ovisi o podrijetlu i nalazištu, danas se razlikuje oko 500 vrsta nafte. Procjenjuje se kako naftu sačinjava oko 3000 ugljikovodika od kojih je 600 strukturno identificirano, stoga se sastav nafte ne iskazuje preko sadržaja pojedinačnih ugljikovodika već preko udjela triju najvažnijih skupina, a to su: parafinska, naftenska i aromatska skupina. Nezasićeni ugljikovodici, alkeni, alkini i derivati acetilena nisu prisutni u nafti zbog velike reaktivnosti dvostrukih i trostrukih veza u ležištima uslijed kojih dolazi do nastajanja višemolekulnih kondenziranih smolastih proizvoda.¹ Prosječni elementarni sastav nafte izražen u masenim postocima prikazan je u tablici 1.1.:

Tablica 1.1. Prosječni elementarni sastav nafte.¹

ELEMENT	mas %
ugljik	84-87
vodik	11-14
sumpor	0,1-3 (max. 7 %)
dušik	0,1-0,6 (max. 3 %)
kisik	0,1-1,5 (max. 2 %)
teški metali	0,01-0,03

1.2. Nalazišta nafte

Današnje lokacije nalazišta nafte i plina nalaze se na mjestima gdje su mora nekada preplavila kontinente (Panonska nizina, Sibir, Teksas), na poplavljenim dijelovima kontinenta uz morske obale (Irak, Iran, Meksiko, Alžir, Venezuela, Arapski

Emirati, Saudijska Arabija) te ispod današnjih mora (Kaspijsko more, Sjeverno more, Tihi i Atlantski ocean).²

1.3. Od ležišta do rafinerije

Dio Zemljine kore u kojem se nalazi nafta naziva se ležište, a više ležišta čini naftno polje. Prije svake eksploatacije nafte prikupljaju se podatci o strukturi podzemnih slojeva na osnovu kojih se odvajaju potencijalna naftonosna područja od nepotencijalnih područja. Provode se geološka, geofizička i geokemijska istraživanja te ista predstavljaju bazu na temelju koje se donosi odluka o pogodnosti ležišta za eksploataciju. Kada se ustanovi da je ležište potencijalni izvor nafte, prvo se postavljaju istražne bušotine koje kasnije preuzimaju ulogu proizvodne bušotine.³ Na slici 1.1. prikazana je naftna platforma.



Slika 1.1. Naftna platforma.⁴

S obzirom na to da je nafta zarobljena u šuplinama poroznih stijena iznad kojih postoji nepropusni sloj, ona se pridobiva bušenjem zemljine kore do nekoliko tisuća metara dubine. Da bi se iskoristilo naftno ležište, provode se tri stupnja: primarni, sekundarni i tercijarni iscrpak. U primarni iscrpak spada prirodna erupcija, odnosno nafta koja je na površinu izašla potisnuta vlastitom energijom ležišta (plinom koji je u njoj otopljen ili podzemnim vodama i sl.). S vremenom, zbog nedovoljnog tlaka, dotok nafte se smanjuje te se potom pristupa sekundarnom iscrpku, odnosno dubinskim sisaljkaama ili tzv. plinskim liftom čime se povećava ukupan iscrpak samog ležišta. Plinskim liftom u bušotinu se utiskuju plin ili voda pod visokim tlakom. Komprimirani plin koji se koristi može biti plin dobiven s naftom, plin iz plinske bušotine ili CO₂. U tercijarnom iscrpku

primjenjuju se kemikalije i zagrijavanje kojim se uzrokuje smanjenje viskoznosti nafte, dok se od kemikalijama koriste polimerne otopine ili površinski aktivne tvari koje uzrokuju smanjenje međupovršinske napetosti. Treći stupanj se manje primjenjuje nego preostala dva jer zahtijeva značajnija ulaganja te će on biti dominantniji kada nafte bude u nedostatku.³ Na slici 1.2. su shemom prikazani navedeni stupnjevi crpljenja nafte.



Slika 1.2. Shema ukupnog procesa crpljenja nafte iz ležišta.¹

Ovim metodama se iscrpi oko 47 % zaliha nafte, no primjenom još nepoznatih metoda u budućnosti očekuje se porast iskorištenja ležišta nafte. Smjesa prirodnog plina i nafte se prebacuje naftovodima do sabirne stanice gdje se u separatorima kapljevita faza odvaja od plinovite faze. Potom se voda odvaja od nafte prije otpreme do rafinerije. Nafta do rafinerija najčešće pristiže naftovodima i tankerima jer su to najbrži i najjeftiniji transporti koji se mogu odvijati neprekidno bez obzira na vremenske uvjete uz minimalno onečišćenje okoliša.³

1.4. Rafinerije nafte

Rafinerije su složene tehnološke cjeline koje sadrže veći broj procesnih jedinica za preradu različitih vrsta nafte. Rafinerije, kao i nafta, nisu jednako zastupljene u svim dijelovima svijeta. Na njihov smještaj utječu različiti čimbenici: blizina izvora nafte i blizina intenzivne potrošnje naftnih derivata, gustoća naseljenosti, blizina transportnih putova i dr. Temeljna pak razlika među rafinerijama je složenost i tip tehnologije, instalirani i korišteni kapacitet prerade te tehnološki potencijal dobivanja naftnih proizvoda visokog stupnja čistoće i visokog stupnja obrade rafinerijskih emisija. Stoga, ne postoji univerzalna konfiguracija rafinerije, već je svaka jedinstvena. Da bi rafinerije

opstale na tržištu od njih se zahtijeva velika fleksibilnost u radu zbog promjena tržišta i propisa vezanih za zaštitu okoliša. Najviše rafinerija se može pronaći u Sjevernoj Americi, Europi, Japanu i Kini.³

Rafinerije se razvrstavaju na tri temeljne vrste:

- Jednostavne rafinerije – najjednostavniji tip rafinerija koje obuhvaćaju sljedeće procese: atmosfersku destilaciju, katalitičko reformiranje, obradu benzina i obradu plinova te hidrodosulfurizaciju plinskih ulja. Rafinerije ovog tipa danas više ne rade zbog svoje neekonomičnosti, no jedino integracijom u petrokemijske komplekse mogu poslužiti za proizvodnju primarnog benzina kao sirovine u parnom krekiranju za dobivanje olefina.³
- Kompleksne rafinerije – uz postrojenje jednostavne rafinerije obuhvaćaju i postrojenja sekundarne prerade kao što su fluidizirani katalitički krekning s alkilacijom, vakuum destilacija, toplinsko krekiranje i hidrodosulfurizacija vakuum plinskih ulja. Ovakav tip rafinerije zadovoljava najstrože uvjete kvalitete dizelskog goriva i motornog benzina, ali ne zadovoljava kvalitetu ulja za loženje. Stoga je tip ovakve rafinerije egzistirao do 2000. godine. Rješenje za standardnu kvalitetu ulja za loženje pronašlo se u nastanku rafinerija s dubokom konverzijom.^{2,3}
- Rafinerije duboke konverzije – počinju se primjenjivati početkom 2000. godine s ciljem smanjenja količine sumpora u naftnim derivatima kao i emisije štetnih spojeva u okoliš. Uvode se novi procesi kao što su hidrokrekiranje, koksiranje i deasfaltacija. Ovim procesima se prerađuju vakuumski ostatci u vrjednije proizvode ili u sirovine za FCC i hidrokrekiranje kao i za proces kogeneracije. Rasplinjavanjem vakuum ostataka s vodenom parom i kisikom procesom kogeneracije dobiva se sintezni plin, ali i velike količine vodene pare za potrebe rafinerije i za proizvodnju električne energije parnim turbinama.³

1.4.1. INA Rafinerija nafte Rijeka (RNR)

Izgradnja Rafinerije nafte Rijeka (RNR) posljedica je potreba Austro-Ugarske Monarhije za naftnim derivatima 80-ih godina 19. stoljeća. S obzirom na to da je Rijeka bila zemljopisno među najpovoljnijim točkama izlaska na more mađarskog gospodarstva, time je predodređeno da postane vodeća izvozno-uvozna luka za Mađarsku.⁵

Rafinerija je započela s radom 1883. godine s 300 zaposlenih te je bila prva rafinerija na Mediteranu. U to doba automobil je postojao isključivo kao tehnološki

eksperiment. Modernizacija rafinerije provedena je 1930. godine kada se uvela kontinuirana destilacija nafte, toplinski kreking i tvornica mazivih masti. 1964. godine osnovana je u punom pogonu spajanjem Naftaplina s rafinerijama u Sisku i Rijeci. Zajednička kompanija dobiva ime INA – Industrija nafte (INA, d.d.). Grade se postrojenja za atmosfersku destilaciju (*Topping 1, Topping 2 i Topping 3*), katalitičko reformiranje (*Platforming 1 i Platforming 2*) i toplinsko kreiranje (*Visbreaking*). U prvoj polovici osamdesetih godina 20. stoljeća rafinerija je obogaćena za postrojenje vakuum destilacije i fluid katalitičkog krekinga. 1984. godine proizveden je prvi bezolovni benzin te se tih godina proizvodilo 250 vrsta derivata. 1997. godine pustilo se u rad i postrojenje hidrodesulfurizacije/blagi *hidrokreking* te se rekonstruiralo postojeće postrojenje toplinskog krekinga. Da bi se osigurala veća količina dizel i benzin goriva uz smanjenje proizvodnje loživog ulja, 2010. godine su izgrađena postrojenja hidrokrekiranja i pomoćnih jedinica. Unutar rafinerije se još nalaze i postrojenja za pripremu vode, za proizvodnju instrumentalnog zraka i za obradu otpadnih voda.^{3,6,7}

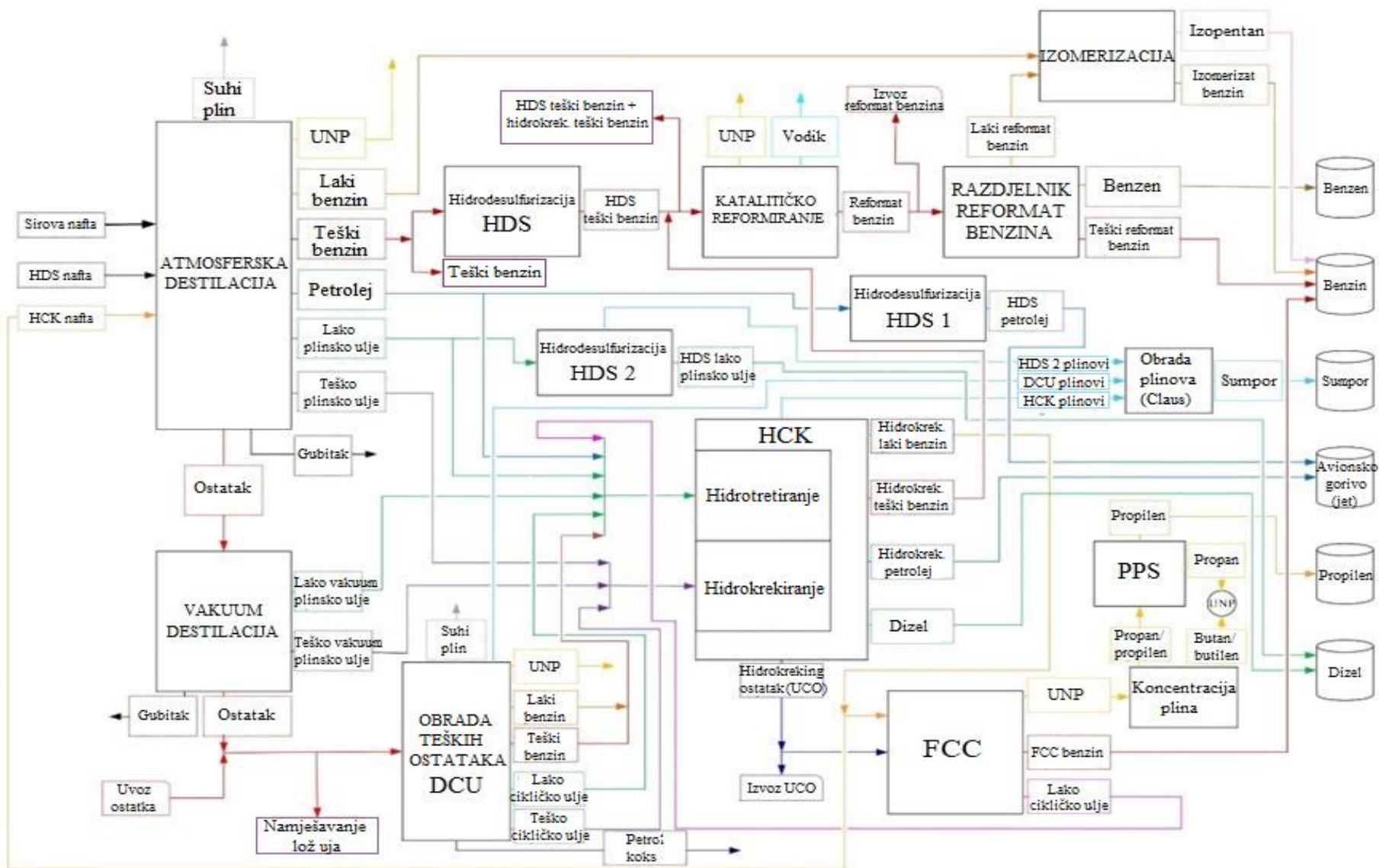
RNR je srednje velika naftna kompanija i treća po starosti rafinerija u Europi koju čini dioničko društvo, u prvom redu MOL kompanija i Republika Hrvatska, dok manji dio pripada privatnom vlasništvu. Nalazi se na poluotoku Urinj gdje se godišnje preradi od 3,6 do 4,1 mil. tona nafte. Trenutačno rafinerija prerađuje laku, slatku, niskosumpornu naftu s područja Iraka (naftno polje Azeri). Ovakva nafta daje više dizela i ne sadrži živu što za posljedicu ima kvalitetnije proizvode. Nafta pristiže tankerima do luke Omišalj na Krku, a do rafinerije se transportira Jadranskim naftovodom (JANAF) koji predstavlja međunarodni sustav transporta kroz Hrvatsku i susjedne zemlje. Dužina JANAF-a u Hrvatskoj je oko 610 km te se može transportirati i do 20 mil. tona nafte. INA prerađuje i naftu s hrvatskih područja od Panonskog bazena do slavonskih, podravskih i moslavačkih polja. U rafineriji nafta se skladišti u spremnicima odakle se pumpa prema procesnim jedinicama za primarnu i sekundarnu obradu. Jedinice za primarnu obradu omogućuju fizikalnu separaciju na temelju razlika vrelišta pojedinih komponenti, a u sekundarnim jedinicama se odvija kemijska transformacija proizvoda iz primarnih procesa u gotove proizvode. Komercijalni proizvodi rafinerije su ukapljeni naftni plin, benzin i dizel gorivo, loživo ulje, goriva za mlazne motore i naftni koks. Provjera kvalitete svih frakcija i proizvoda vrši se kontinuirano u rafinerijskim laboratorijima. Unutar kontrolnih soba vrši se vođenje procesa i procesnih parametara. Gotovi proizvodi se

otpremaju cestovnim, pomorskim ili željezničkim putem.^{6,7} Na slici 1.3. prikazana je Rafinerija nafte Rijeka, INA, d.d.



Slika 1.3. Rafinerija nafte Rijeka.⁸

Rafinerija se trenutno nalazi u modernizaciji izgradnjom postrojenja za obradu teških ostataka, DCU (engl. *delayed coker unit*), kojom će se postići veći udio motornih goriva eliminacijom teških frakcija s visokim sadržajem sumpora. Modernizacija je započela 2020. godine te osim postrojenja za obradu teških ostataka, tu je i rekonstrukcija postojećih postrojenja čime će riječka rafinerija postati među jednom od tehnološki najnaprednijih rafinerija u Europi osiguravajući konkurentnost na tržištu. Postat će ekološki učinkovitija i prihvatljivija te tako postizati veću iskoristivost prerade sirove nafte. Smatra se da će moći proizvoditi 13 – 15 % više dizel goriva preradom iste vrste nafte i time omogućiti sigurnu opskrbu domaćeg, a i ostalih tržišta na kojima INA posluje. Danas INA u Hrvatskoj i susjednim zemljama posjeduje više od 500 maloprodajnih mjesta.^{6,7,8} Procesi koji se odvijaju unutar rafinerije kao i konačni proizvodi prikazani su na slici 1.4.



Slika 1.4. Procesna shema postrojenja rafinerije INA.

1.5. Krekiranje

Krekiranje (engl. *cracking*) predstavlja razgradnju viših ugljikovodika u niže ugljikovodike, odnosno dolazi do pretvorbe manje vrijednih naftnih destilacijskih ostataka u vrijednije proizvode. Danas, u suvremenoj preradi nafte, prevladava krekiranje u prisutnosti katalizatora, odnosno katalitičko krekiranje.⁹

1.5.1. Katalitičko krekiranje

Katalitičko krekiranje jedna je od najvećih primjena katalize: svjetski kapacitet krekiranja prelazi 600 mil. t god⁻¹. Provedba katalitičkog krekiranja povećava brzinu razgradnje ugljikovodika, utječe na sporedne reakcije usmjeravajući reakciju prema željenom proizvodu, posebice prema benzinu visokog oktanskog broja. Sirovine su teške frakcije nafte (C₁₁-C₂₆), obično plinska ulja iz atmosferske destilacije, hidrokrekiranja i toplinskog krekiranja te vakuum destilati. U pukotinama katalizatora, odnosno na aktivnim kiselim centrima zbiva se pucanje C–C veza. Osim cijepanja C–C veza događa se veliki broj drugih reakcija: izomerizacija, protonacija, deprotonacija, alkilacija, polimerizacija, ciklizacija i kondenzacija. Katalitičko krekiranje stoga uključuje složenu mrežu reakcija, unutar-molekularnih i međumolekularnih.^{1,10,11}

Prvotno se istrošeni katalizator periodično slao na proces regeneracije, no uvođenjem kontinuirane regeneracije uvela su se i dva procesa: reaktor s pomičnim slojem katalizatora i reaktor s fluidiziranim (vrtložnim) slojem katalizatora. Katalizator, kod procesa s pomičnim slojem katalizatora, napredovanjem reakcija pada lagano pod utjecajem gravitacije i ide na regeneraciju, dok kod procesa s fluidiziranim slojem se raspršuje u obliku sitnih čestica kroz reaktor. Time se postiže lakše održavanje temperature i bolji kontakt sirovine i katalizatora, a tok katalizatora prema regeneratoru je kontinuiran uz velike brzine. Proces s fluidiziranim slojem katalizatora trenutno u svijetu koriste sve moderne rafinerije te predstavlja 95 % ukupnih postrojenja katalitičkog krekiranja.¹¹

1.6. Fluidizirani katalitički kreking u rafineriji nafte Rijeka (FCC)

Fluidizirani katalitički kreking predstavlja proces pretvorbe težih frakcija sirove nafte u lakše frakcije pri visokim temperaturama i umjerenom tlaku u prisustvu fino raspršenog zeolitnog katalizatora čime se dobivaju vrijedniji produkti ugljikovodika. FCC kompleks u RNR izgrađen je 1981. godine i njegov dizajnirani kapacitet iznosi 3100 t dan⁻¹, odnosno 125 t h⁻¹, dok radni kapacitet iznosi od 60 do 85 t h⁻¹.¹¹

FCC kompleks sastoji se od 5 tehnoloških cjelina:

1. Katalitička sekcija (reaktor-regenerator)
2. Sekcija za frakcionaciju
3. Sekcija koncentracije plina
4. *Mercox* ukapljenog plina (oksidacija merkaptana u ukapljenom naftnom plinu)
5. *Mercox* benzina (oksidacija merkaptana u benzinu).

Proces se provodi pri temperaturi od 525 °C i tlaku nešto višem od atmosferskog uz prisutnost sintetičkih zeolita kao katalizatora. Katalizatorima i gotovim proizvodima dodaju se aditivi koji utječu na kvalitetu prerade, a samim time i na konačan proizvod. U RNR se dodaje ZSM-5 aditiv (*OlefinsUltra*), sintetično proizvedeni aluminijev silikat netopljiv u vodi. Ovaj aditiv utječe na kvalitetu benzina i veći iscrpak propilena. Uz aditiv ZSM-5 dodaje se još i antioksidans FCC benzina koji sprječava polimerizaciju kao i inhibitor korozije, natrijev hidroksid, aktivni ugljen, *mercox* katalizator i octena kiselina.¹¹

1.6.1. Sirovine

Sirovine FCC procesa su ostatak hidrokrekiranja/nekonvertirano ulje (engl. *unconverted oil*, UCO) i desulfurizirano vakuum plinsko ulje.

Ostatak hidrokrekiranja – obuhvaća ostatak ugljikovodika koji se nisu krekirali reakcijama hidrokrekiranja. Predstavlja viskoznu kapljevinu, mliječno bijele boje.

Desulfurizirano vakuum plinsko ulje – smjesa ugljikovodika koja je pri temperaturi okoline u čvrstom stanju. Dobiva se na postrojenju vakuum destilacije nakon čega se desulfurizira na postrojenju hidrodesulfurizacije (HDS), a potom odlazi na postrojenje FCC kao sirovina.¹¹

Unatoč nastanku male količine koksa zbog smanjenog udjela aromata, da bi se zadovoljila toplinska bilanca, može se koristiti i koks prekursor materijal, odnosno pirolitičko ulje. Koks prekursor materijal će biti potreban u slučaju ako FCC proces ne prerađuje desulfurizirana vakuum plinska ulja.¹¹

1.6.1.1. Karakteristike sirovine

Glavne karakteristike FCC sirovine su K faktor, raspon vrelišta, gustoća, kokсни ostatak, boja te količina spojeva sumpora, dušika, metala i kisika.¹¹

K faktor – daje indicaciju o ugljikovodičnom sastavu sirovine. Razlikuju se dvije vrste ovog faktora koje predstavljaju vrijednosti empirijskih modela., a to su: „UOP K faktor“ i „Watson K faktor“. Sirovine za FCC proces se mogu podijeliti na:

1. Sirovine aromatskog tipa – vrijednost K faktora od 11,0 do 11,5. Daju manje količine benzina većeg oktanskog broja, povećavaju stvaranje koksa i ubrzavaju deaktivaciju katalizatora.
2. Sirovine naftenskog tipa – vrijednost K faktora od 11,5 do 11,8. Daju više olefina uz povećanje oktanskog broja.
3. Sirovine parafinskog tipa – vrijednost K faktora od 11,8 do 12,5. Lakše se krekiraju, daju veće količine benzina, a proizvodi su manje olefinski.¹¹

Raspon vrelišta – u temperaturnom području od 260 °C (početna temperatura vrelišta) do 575 °C (završna temperatura vrelišta). Destilacija se vodi pod vakuumom, budući da do toplinskog krekiranja sirovine dolazi pri temperaturama višim od 370 °C.¹¹

Gustoća – promjena gustoće može se dogoditi zbog promjene tipa sirovine ili zbog promjene destilacijskih granica sirovine. Ako dođe do porasta gustoće to će uzrokovati sljedeće promjene:

1. Pri istoj temperaturi reaktora doći će do veće konverzije zbog lakšeg krekiranja sirovine.
2. Povećanje prinosa benzina s nižim oktanskim brojem.
3. Produkti sadrže manju količinu nezasićenih ugljikovodika.¹¹

Spojevi sumpora – nepoželjni su u sirovini jer izazivaju koroziju opreme, a time povećavaju i troškove. Kada je konverzija 50 %, oko 30 % sumpora se pretvara u H₂S. Kada je konverzija 70 %, pretvorba poraste na 50 %. Sadržaj sumporovih spojeva u

benzinu krajnje točke destilacije iznositi će oko 10 % od one u sirovini, no nakon te točke ubrzano raste.¹¹

Spojevi dušika – privremeni otrov za katalizator. Koncentracija dušikovih spojeva u sirovini ispod 1000 ppm ne šteti aktivnosti, dok iznad 1500 ppm uzrokuje deaktivaciju. Reakcijama krekiranja dušik se pretvara u amonijak (NH₃) i cijanide (CN), dok u regeneratorsu nastaje NH₃ u tragovima i dušikovi oksidi (NO_x). Ovi spojevi uzrokuju koroziju i začepljenje te zbog prisutnosti u dimnom plinu utječu negativno na okoliš.¹¹

Spojevi kisika – plinska ulja, kada spremnici nisu zaštićeni inertnim plinom, apsorbiraju kisikove spojeve koji pri višim temperaturama (od oko 230 °C) stvaraju smole, odnosno talog na površini izmjenjivača topline i tako utječu na smanjenje prijenosa topline.¹¹

Spojevi metala – iako se uklanjaju prije rafinerijske obrade, mogu pak ući u postrojenje povlačenjem ili jer su sami spojevi metala hlapivi te se destiliraju plinskim uljima. Imaju dvostruki efekt. Kao prvo, povećavaju proizvodnju laganih plinova bogatih vodikom, a kao drugo, što je mnogo opasnije, za vrijeme krekiranja trajno su nataloženi na katalizatoru. Od štetnih metala ističu se vanadij, nikel, željezo, natrij i bakar. Čistoća sirovine se procjenjuje izrazom (1):

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

gdje je: Fm – faktor metala,

Fe, V, Ni i Cu – koncentracije metala u sirovini (ppm).

Iznad vrijednosti metalnog faktora od 3,0 dolazi do opasnog trovanja metalima.^{2,11}

Koksnostatak – veći sadržaj metala uzrokuje i veći sadržaj koksnog ostatka, što rezultira višom temperaturom u regeneratorsu.¹¹

Boja – tamnije sirovine imaju veće sadržaje koksa, sumpora i metala.¹¹

1.6.2. Proizvodi

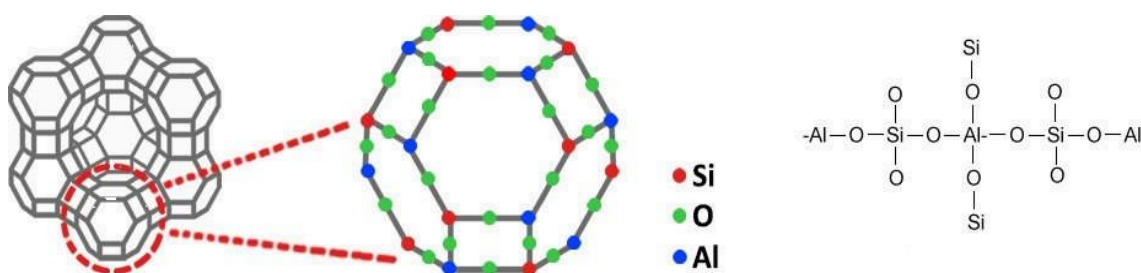
Produkti FCC procesa ovise o kvaliteti sirovine i konverziji. Kvaliteta sirovine pak ovisi o oštini rada postrojenja hidrodesulfurizacije i hidrokrekiranja.² Proizvodi su:

- **Suhi plin, PS** – smjesa plinovitih ugljikovodika, vodika, sumporovodika, inertnih plinova i ugljikovog monoksida. Prije upotrebe, odlazi na obradu plina aminom da bi se uklonio sumporovodik koji se šalje prema postrojenju za proizvodnju sumpora, dok se čisti suhi (loživi) plin šalje u posudu lož plina. Ovaj produkt rafinerija koristi kao gorivo u procesnim pećima.
- **Ukapljeni naftni plin, UNP** – bogat na frakcijama C₃ i C₄ spojeva, intenzivnog mirisa. Nastaje u sekciji koncentracije plina, kao produkt debutanizera. Da bi se zadovoljila kvaliteta UNP-a glede količine sadržaja sumpora, on se šalje na sekciju *merox* ukapljenog plina. UNP koji je pročišćen od sumporovih spojeva može se usmjeriti na uskladištenje ili prema postrojenju propan - propilen splitera.
- **FCC benzin** – najvažniji proizvod FCC-a uglavnom od C₅ do C₁₀ spojeva te u manjoj količini može sadržavati i C₄ spojeve. Nastaje u sekciji koncentracije plina nakon čega odlazi na sekciju *merox* benzina. Kvaliteta benzina se izražava oktanskim brojem (OB) koji se može povećati ako je propan-propilen postrojenje (PPS) u radu. Nakon što se u PPS postrojenju razdijeli C₃ frakcija od C₄ frakcije, jedan dio C₄ frakcije dozira se u FCC benzin čime se postiže viši OB. Zbog niskog sadržaja sumpora i visokog oktanskog broja zadovoljena je kvaliteta za namješavanje motornih benzina.
- **Lako katalitičko ulje, LKU** – tekuća smjesa ugljikovodika koja se upotrebljava kao apsorbens (siromašno ulje) u sekundarnom apsorberu na sekciji koncentracije plina. Zbog visokog sadržaja aromata posjeduje niski cetanski indeks pa se vraća na proces hidrokrekiranja gdje se s lakim plinskim uljem iz atmosferske destilacije dodatno prerađuje kako bi se omogućilo namješavanje u dizel goriva.
- **Teško katalitičko ulje, TKU** – tekuća smjesa ugljikovodika kojoj je uloga održavanje temperature unutar FCC kompleksa. S obzirom na to da je ova smjesa bogata na aromatima, ona može nadomjestiti količinu aromata i time pospješiti stvaranje koksa na katalizatoru i tako održati toplinsku bilancu prilikom prerade nisko aromatske šarže (UCO).
- **Dekantirano ulje, DU** – smjesa tekućih ugljikovodika, tamno smeđe boje koja se dobiva s dna kolone za frakcioniranje, tzv. frakcionatora. Može se upotrebljavati kao recirkulirajući tok u šaržu za FCC proces, za namješavanje lož ulja ili za zagrijavanje dna debutanizera.

- **Koks** – predstavlja mješavinu ugljika i vodika. Spaljivanjem u regeneratoru nastaje ugljični monoksid, ugljični dioksid i voda. Osigurava toplinu za proces krekiranja te je vrlo bitan u izračunu toplinske bilance.^{2,11}

1.6.3. Katalizator

Paralelno s razvojem FCC tehnologije usavršavali su se i katalizatori. Uvođenjem zeolita kao katalizatora ostvario se veliki napredak. Zeoliti predstavljaju hidratizirane mikroporozne alumosilikate s trodimenzionalnom mrežom silicija i aluminija međusobno povezanih atomima kisika u tetraedre koji stvaraju oktaedre, tzv. „sodalitne jedinice“. Te jedinice stvaraju blokove A-, X- i Y- tip zeolita. Rafinerija u Rijeci koristi Y tip zeolita. Unutar strukture zeolita nalaze se šupljine povezane kanalima koje se ispunjavaju kationima ili vodom. Zeoliti se nazivaju još i molekulskim sitima zbog svoje pravilne kristalne rešetke.² Osnovna struktura zeolita prikazana je na slici 1.5.



Slika 1.5. Struktura zeolita.¹²

FCC katalizatori se sastoje od tri osnovne komponente:

1. **Zeolita (10-50 %)** – glavna komponenta katalizatora koja osigurava veliku katalitičku aktivnost, stabilnost i selektivnost te se modifikacijama ove komponente može utjecati na kvalitetu proizvoda.
2. **Aktivne matrice (50-90 %)** – bez ili s jako malom katalitičkom aktivnosti. Osigurava fizička svojstva katalizatora, smanjuje iscrpak dekantiranog ulja, a povećava iscrpak lakog katalitičkog ulja i lakših proizvoda.
3. **Punila i veziva** – punilo predstavlja inertnu komponentu koja popunjava prostor katalizatora i omogućava prijenos topline, dok vezivo omogućava čvrstoću katalizatora držeći sve komponente zajedno.¹¹

Osim navedenih komponenti, komercijalni FCC katalizator sadrži i različite aditive koji se mogu dodati za vrijeme sinteze u samu česticu katalizatora ili se pak dodaju

kao samostalna komponenta. Njihovim uvođenjem se pospješuje oktanski broj benzina, povećava se otpornost trovanju metalima, postiže se potpuna oksidacija ugljikovog monoksida te se smanjuje emisija sumporovog dioksida. ZSM-5 aditiv koji se dodaje katalizatoru predstavlja zeolit selektivnog oblika s nepravilnim otvorima pora koji se u komercijalne svrhe počeo koristiti 1970-ih godina. Njegova struktura omogućuje da sudjeluje u reakcijama krekiranja, izomerizacije i alkilacije pretvarajući sirovu naftu u olefine i visokooktanske komponente benzina smanjujući sadržaj zasićenih ugljikovodika. ZSM-5 aditiv je slabo reaktivan na parafine, ali zato povećava udio razgranatih olefina koji imaju viši oktanski broj nego ravnolančani olefini. Iako je u početku predstavljen kao sredstvo za povećanje oktanskog broja, danas se prvenstveno koristi za povećanje prinosa C₃ i C₄ frakcija, odnosno propilena i izobutilena. Budući da su skupi moraju imati izvrsna svojstva jer se dodaju u malim količinama.^{11,13}

Ovakvi katalizatori su otporni na lom i toplinsku deaktivaciju, a formiranje koksa je manje nego kod starijih katalizatora. Zbog svoje dobre stabilnosti, selektivnosti i visoke aktivnosti danas predstavljaju standard FCC katalizatora. Njihova aktivnost je prisutna na unutrašnjim kiselim mjestima gdje se odvija pretvaranje uljnih molekula destilata u lakše proizvode.¹¹

1.6.3.1. Svojstva katalizatora

Aktivnost i selektivnost – najvažnije značajke katalizatora. Aktivnost katalizatora ukazuje na njegovu učinkovitost, a određena je specifičnom površinom katalizatora. Ako katalizator posjeduje veću aktivnost, to će potrebna količina katalizatora biti manja. Povećanje aktivnosti omogućava rad pri nižim temperaturama u reaktoru za danu konverziju. Selektivnost katalizatora omogućuje ubrzavanje željene reakcije za određenu sirovinu i pod određenim uvjetima. Određuje se po sklonosti za nastajanjem koksa, vodika i C₁-C₄ plinova s obzirom na standardni katalizator. Iako nakon kemijske reakcije katalizator ostaje nepromijenjen, tijekom uporabe njegova aktivnost s vremenom opada što se naziva starenjem ili trovanjem.^{1,11}

Specifična površina – ukazuje na mogućnosti korištenja katalitičkog aktiviteta. Određuje se apsorpcijom fluida (dušika) na regeneriranom katalizatoru. S obzirom na to da ovisi o tipu katalizatora ne može se uspoređivati s drugim katalizatorima različitog kemijskog sastava. Gubitak površine katalizatora mogu uzrokovati visoke temperature i para u regeneratoru te prisutni otrovi za katalizator (vanadij i natrij).¹¹

Prividna gustoća – funkcija sirovine i procesa, ovisi o volumenu pora, kemijskom sastavu i raspodjeli veličina čestica. Nižu vrijednost prividne gustoće imaju katalizatori visoke aktivnosti, dok katalizatori koji su deficitarni na finim česticama imaju visoku vrijednost prividne gustoće. Veća ukupna gustoća je prednost jer je u tom slučaju manja sklonost lomljenju i apsorpciji plinova na izlazu iz katalitičke sekcije. Visoke temperature u regeneratorskom uzrokuju porast prividne gustoće, a viša gustoća smanjuje gubitke katalizatora.¹¹

Raspodjela veličina čestica – udio grubih čestica je najpoželjniji jer se njime postiže stabilan rad uz minimalan gubitak katalizatora. Raspon od 40 do 100 µm predstavlja zadovoljavajući interval veličina čestica za dobru fluidizaciju. Ispod 40 µm prevladavati će slaba fluidizacija i povećano taloženje koksa na katalizatoru, dok iznad 100 µm će doći do nakupljanja krupnijih čestica u postrojenju. Zadovoljavajuća raspodjela veličina čestica održava se dodatkom krupnijeg ili sitnijeg katalizatora, ovisno o trenutnom stanju raspodjele.¹¹

Volumen pora katalizatora – mjera mogućnosti korištenja aktivnih centara katalizatora. Katalizator s većim volumenom pora posjeduje veću aktivnost, stabilnost, otpornost prema sinteriranju te se lakše regenerira. Međutim, veliki volumen pora ima i negativne strane kao što su slabija čvrstoća i sklonost oštećenju.¹¹

Otpornost na usitnjavanje (lomljenje) – iako se može smatrati da je poželjniji onaj katalizator koji ima veliku otpornost na lomljenje, upravo takav katalizator brže erodira opremu postrojenja i ne daje potrebnu količinu finih čestica.¹¹

1.6.3.2. Deaktivacija katalizatora

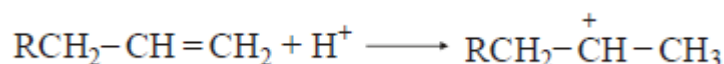
Deaktivaciju katalizatora može uzrokovati:

1. **Taloženje koksa na katalizatoru** – blokira aktivna mjesta i pore katalizatora.
2. **Strukturne promjene katalizatora** – dolaze uslijed prisutnosti alkalijskih i zemnoalkalijskih elementa i dulje izloženosti katalizatora visokim temperaturama.
3. **Trovanje metalima i drugim nečistoćama** – metali i ostale nečistoće kataliziraju sporedne reakcije te tvore komplekse koji se teško uklanjaju.

4. **Fizikalna degradacija čestica katalizatora** – međusobnim sudarima katalizatora i sudarima sa stijenkama postrojenja, čestice se usitnjavaju te kao fini praškasti materijal izlaze sa strujom zraka kroz ciklon što uzrokuje gubitke katalitičke mase.¹¹

1.6.4. Kemijske reakcije

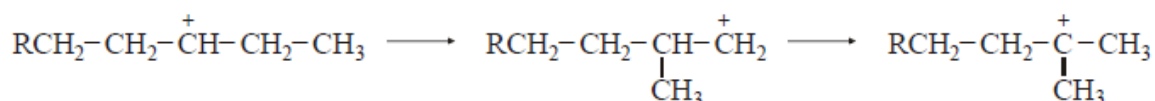
Katalitičko kreiranje odvija se mehanizmom lančane reakcije u kojem su organski ioni ključni intermedijeri. Uloga katalizatora je da pokrene lančane reakcije koje se odvijaju stvaranjem intermedijarnog karbokationa i njegovim transformacijama. U prvom se koraku odvija toplinska konverzija parafina u olefin, a potom se iz olefina stvara nestabilni karbokation na kiselim mjestima zeolitnog katalizatora:^{10,11}



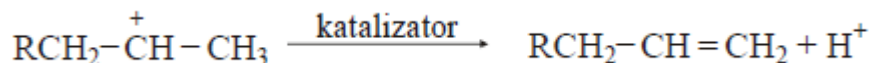
Dobiveni karbokationi u reakcijskoj smjesi kreiraju i stvaraju drugi karbokation i manje olefine, reagiraju s drugim olefinima i tako stvaraju različite karbokatione koji se nastoje brzo pregraditi, odnosno izomerizirati u stabilnije konfiguracije. Relativna stabilnost karbokationa opada u nizu: tercijarni, sekundarni, primarni. C⁺-ioni koji se nalaze u sredini lanca su stabilniji od onih koji se nalaze bliže kraju lanca.^{3,11}



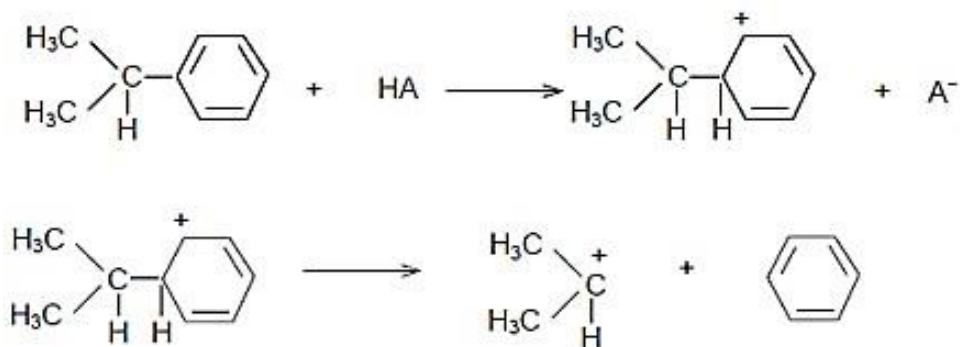
Izomerizacija se nastavlja do tercijarnog karbokationa koji je stabilniji:³



Terminacija reakcijskog lanca se odvija vraćanjem protona katalizatoru obnavljajući njegovu kiselost:³



Olefini i alkilnafteni se lakše cijepaju za razliku od n-parafina koji proizvode više plina. S obzirom na to da se olefini teško desorbiraju s površine katalizatora, izloženi su sekundarnim reakcijama zasićenja, polimerizacije i aromatizacije. Uz stvaranje karbokationa dolazi i do dealkilacije aromata:^{2,11}



U drugom se koraku odvijaju reakcije prijenosa vodika gdje se nastali olefini konvertiraju u parafine. Izvor vodika je olefinski ugljikovodik na katalizatoru koji je sve siromašniji na vodik, stoga se ovakve vrste vežu na nastali koks i prijanjaju uz katalizator.¹¹

Konačni proizvodi ovise o sadržaju parafina, naftena i aromata u sirovini. Olefini u produktima nastaju kreiranjem parafina i naftena, a koks nastaje sekundarnim reakcijama olefina te se taloži na površinama katalizatora. Alkil aromati su vrlo bitni u FCC sirovini jer se njihovom dealkilacijom povećava oktanski broj benzina.¹¹

Razlikuju se tri vrste reakcija bitne za kontrolu oktanskog broja benzina, a to su:

1. prijenos vodika – ovim reakcijama olefini postaju zasićeni, a sadržaj aromata se povećava u najtežim benzinskim frakcijama i lakom katalitičkom ulju, čime se povećava sadržaj koksa koji za posljedicu uzrokuje smanjenje oktanskog broja benzina. Stoga, ovakva reakcija prijenosa vodika nije poželjna.¹¹

2. stvaranje aromata – dealkilacijom dolazi do cijepanja bočnih lanaca aromata i nastajanja olefina. Ove reakcije su brže što su duži bočni lanci. Iz benzenskih jezgri dobivaju se frakcije teškog benzina, a bočnim supstituentima frakcije lakog benzina. Aromati mogu kondenzirati međusobno ili s olefinima dajući teško dehidrirane produkte i koks.¹¹

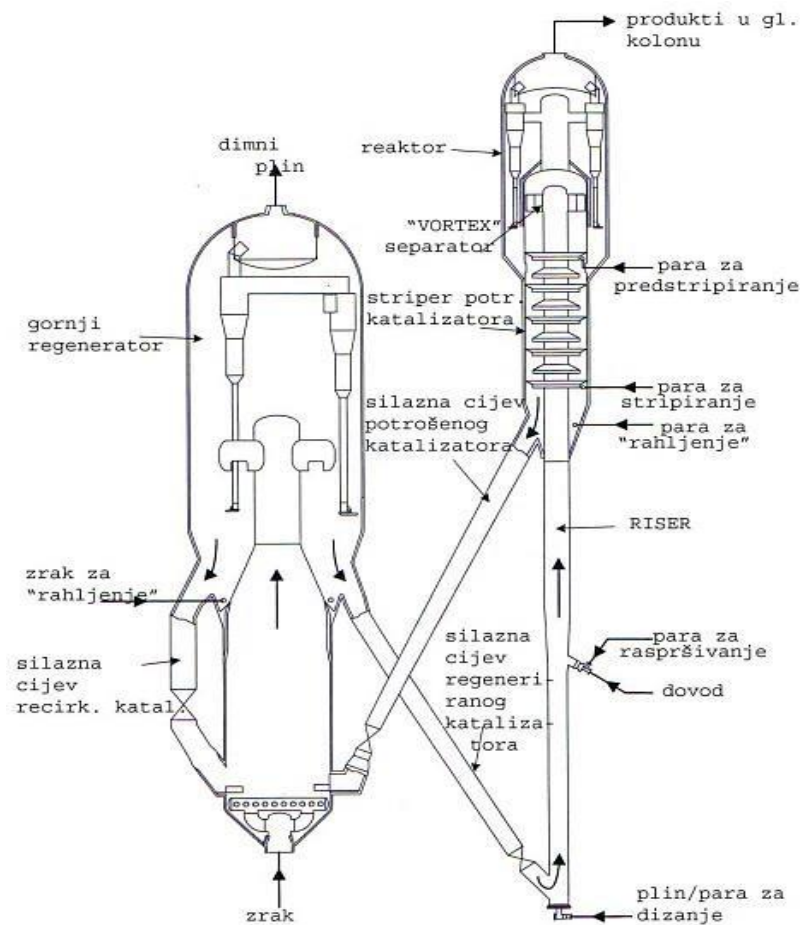
3. stvaranje koksa – različiti tipovi ugljikovodika stvaraju različitu količinu koksa na površini katalizatora. Olefini, poliolefini te polinukleotidni aromati proizvode više koksa nego nafteni i parafini. Količina koksa koji će se formirati na katalizatoru ovisi o reakcijskim uvjetima. Povećanje reakcijske temperature uzrokuje smanjenje koksa na katalizatoru. S jedne strane koks deaktivira centre katalizatora, a s druge strane njegovim spaljivanjem u regeneratorsu doprinosi toplini za kreiranje.¹¹

Razlikuju se 4 izvora koksa formiranog FCC procesom:

1. **Katalitički koks** – čini 70 % ukupnog koksa, a nastao je reakcijama kreiranja na kiseloj strani zeolita i matrice.
2. **Katalizator/ulje koks** - nastao od ugljikovodika zaostalih u porama katalizatora.
3. **Zagađeni koks** - nastao reakcijama dehidrogenacije koje su katalizirane pomoću metala na površini katalizatora.
4. **Koks iz sirovine** – nastao od neisparljivog ugljikovog ostatka u sirovini.¹¹

1.6.5. Katalitička sekcija

Katalitička sekcija, odnosno reaktorsko-regeneratorska sekcija je “srce” FCC postrojenja. U njoj se događaju reakcije kreiranja u fluidiziranom sloju katalizatora. Reaktor i regenerator međusobno su povezani sustavom cijevi kojim kontinuirano cirkulira regenerirani (ravnotežni) i deaktivirani katalizator.¹¹ Pojednostavljeni prikaz reaktora i regeneratora prikazan je na slici 1.6.



Slika 1.6. FCC reaktor i regenerator.¹¹

1.6.5.1. Opis procesa u reaktoru

Sirovina koja dolazi s postrojenja hidrokrekiranja, vakuum destilacije ili iz spremnika zagrijava se do potrebne temperature u peći i izmjenjivačima topline prije ulaska u reaktor. Sa srednjetlačnom parom, uvodi se u donji dio reaktora (*riser*), a regenerirani katalizator se uvodi bočno iz regeneratora. Vrući regenerirani katalizator, koji je pristigao u *riser*, isparava sirovinu i započinju reakcije krekiranja prolaskom katalizatora i para ugljikovodika kroz *riser*. Nastale pare odnose katalizator prema *striper* reaktoru. Dolaskom na vrh *riser*a, krekiranje je završeno, a krekirani ugljikovodici, preko ciklonskih separatora, odlaze u frakcionator. U ciklonima se povučeni katalizator odstranjuje od ugljikovodika i vraća u *striper* reaktor u kojem protustrujno struji para za *stripiranje*. Uloga *striper* pare je odstranjivanje zaostale uljne pare s katalizatora. S obzirom na to da se koks taloži na katalizatoru i blokira aktivna mjesta, istrošeni katalizator odlazi iz reaktorskog dijela kroz silaznu cijev (engl. *standpipe*) potrošenog katalizatora u donji dio regeneratora gdje se nataloženi koks kontinuirano spaljuje. Protok potrošenog katalizatora se regulira kako bi protok recirkulirajućeg katalizatora bio uravnotežen. To se postiže održavanjem konstantne razine katalizatora u reaktoru koja se regulira kliznim ventilima. Prednji stupac katalizatora u cijevi nadvladava diferencijalni tlak i tako omogućava pravilni tok katalizatora. S obzirom na to da se cijeli proces krekiranja odvija u reaktoru, vrlo je bitno održavanje temperature u *riseru* te vrijeme zadržavanja sirovine pri odgovarajućem tlaku i temperaturi. Temperatura u *riseru* se održava protokom regeneriranog katalizatora preko kliznih ventila. Kada se položaj kliznog ventila promjeni za 1 mm to znači da se dogodila temperaturna promjena u *riseru* reaktora od +/- 0,5 °C, stoga se temperatura održava unutar 0,5 °C.¹¹

Vrlo je bitno uskladiti procesne parametre kako bi se dobila željena kvaliteta proizvoda. Svaka promjena u procesu jedne sekcije utječe na rad druge sekcije. Reaktor i regeneratori funkcioniraju kao integralne jedinice, no procesni parametri će se sagledati posebno za svaki od njih.¹¹

Procesni parametri u reaktoru

Konverzija – volumni postotak sirovine koji krekira u koks, nestabilizirani benzin i lakše produkte, a računa se prema izrazu (2):

$$\text{Konverzija, vol. \%} = 100 - \text{vol. \%}(LKU + DU) \quad (2)$$

S obzirom na to da konverzija utječe na proizvod, vrlo je bitno proces izvoditi na određenoj oštini krekiranja, koja pak ovisi o sirovini. Pri visokoj oštini (oko 85-90 vol.% konverzija) veći je iscrpak UNP-a, dok na niskoj oštini (oko 45-55 vol.% konverzija) nastaje više destilata. Intenzivnim porastom oštine procesa doći će do prekomjernog krekiranja, što neće rezultirati povećanjem iscrpka benzina, već suprotno, doći će do povećane proizvodnje ukapljenog plina. Najpoželjnija konverzija je 75-80 vol.%.¹¹

Količina sirovine – postrojenje je prilagodljivo na velike promjene kapaciteta sirovine bez promjene konverzije. Moguće je postići i veću konverziju uz niže količine sirovine kao i nižu konverziju uz veće količine sirovine.¹¹

Omjer katalizatora i sirovine C/O – predstavlja količinu cirkulacije katalizatora u odnosu na sirovinu, a kreće se između 5-10 kg h⁻¹. Omjer će porasti ako se snizi temperatura sirovine ili ako se snizi temperatura u regeneratorskom reaktoru, a povisi se u reaktoru. Povećani omjer pri konstantnoj temperaturi može povećati konverziju, kao i prinose lakog plina te C₃ i C₄ ugljikovodika. Također može smanjiti olefine u benzinu i C₃ i C₄ frakcijama, povećati sadržaj aromata u benzinu i lakom cikličkom ulju te povećati prinos koksa. Međutim, povećanje omjera uzrokuje potrebu za većim dimenzijama opreme, a time i veće troškove.^{2,11}

Temperatura sirovine – postiže se predgrijavanjem sirovine i recirkulirajućih tokova u procesu. Prilikom snižavanja temperature sirovine povećava se cirkulacija katalizatora, odnosno ventil za dotok regeneriranog katalizatora povećava protok kako bi se postigla temperatura u *riseru*. Povišenje temperature predgrijavanja uz održavanje konstantne temperature u reaktoru smanjuje cirkulaciju katalizatora čime će se proizvodnja koksa i konverzija smanjiti.^{2,11}

Količina recirkulacije – bitna kod održavanja temperature postrojenja kad se prerađuju lakše sirovine. Povećanje recirkulacije povećava cirkulaciju katalizatora, proizvodnju koksa, temperaturu regeneratorskog reaktora i proizvodnju plina.¹¹

Temperatura u reaktoru – najbitniji element jer regulira oštinu rada. Povišenje temperature u reaktoru uzrokuje višu temperaturu regeneratorskog reaktora zbog povećanog taloženja koksa na katalizatoru koji se vraća u regeneratorski reaktor. Dolazi i do povećanja konverzije, istraživačkog oktanskog broja benzina koji će naknadno biti definiran, suhog i ukapljenog plina, aromata u lakom katalitičkom ulju te olefina u kapljevitim proizvodima, ali se smanjuje prinos benzina.^{2,11}

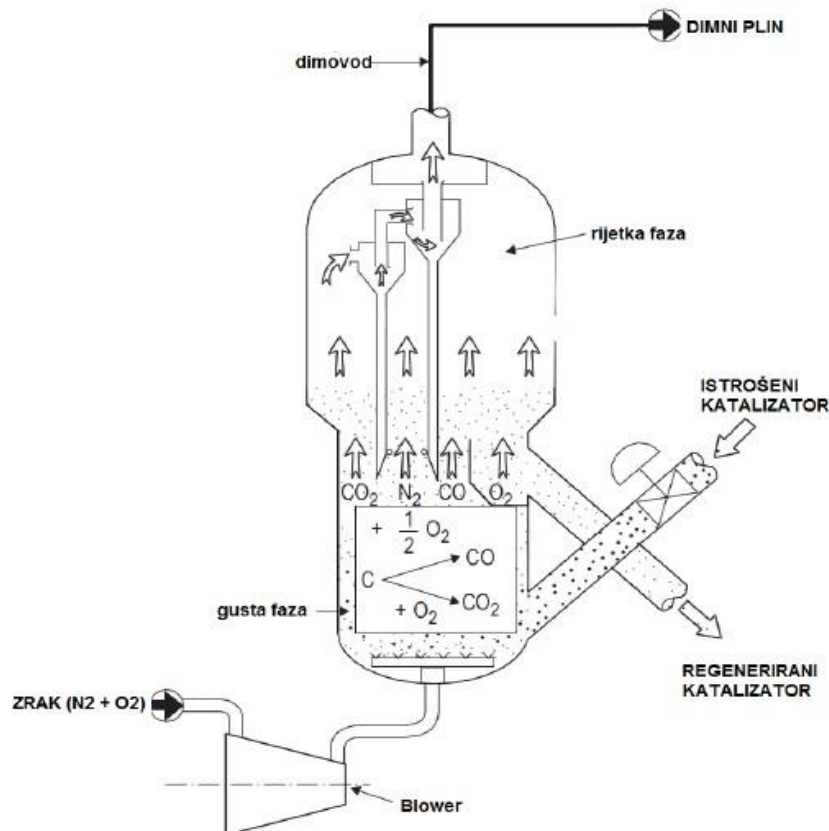
Tlak u reaktoru – promjenom uvjeta kompresora za plin na usisnoj strani i promjenom pada tlaka kroz frakcionator dolazi do promjene tlaka u reaktoru. Viši tlak u reaktoru bi zahtijevao manju veličinu posuda te bi uz to smanjio i potrebnu snagu plinskog kompresora. Porastom parcijalnog tlaka ugljikovodika smanjit će se sadržaj olefina u proizvodima, a konverzija će se povećati uz neznatno povećanje koksa. Promjene punjenja glavne kolone i promjene protoka sirovine utječu na tlak u reaktoru, stoga se njegova vrijednost mora održavati unutar uskih granica kako bi se izbjegli problemi s brzinama tj. protocima u ciklonu i *riseru*.¹¹

Para za riser – sastoji se od pare za podizanje te primarne i sekundarne pare za raspršivanje. Para za podizanje služi kao podizni medij koji se ubrizgava u dno *riseru* i podiže vrući katalizator do točke ubrizgavanja sirovine. Primarna para za raspršivanje se uvodi u distributorski sklop da bi se potpomoglo raspršivanje sirovine i tako poboljšao kontakt s katalizatorom. Količina primarne pare je ovisna o kvaliteti sirovine i obično iznosi 1-2,5 mas.% svježe uljne sirovine. Za sve teže sirovine vrši se dodatni stupanj raspršivanja pomoću sekundarne pare za raspršivanje koja iznosi 0,2 mas.% svježe uljne sirovine. Ona se uvodi direktno u sirovinu prema distributoru sirovine *riseru*. Količina pare oko 2,0 do 3,5 mas.% svježe uljne sirovine u *riseru* snižava temperaturu u regeneratorskom kao i parcijalni tlak ugljikovodika u *riseru*, proizvodnju lakog plina i vrijednost delta koks katalizatora.¹¹

Para za stripiranje – količina pare za *stripiranje* uljnih para ovisi o protoku katalizatora. Odnos katalizatora i pare iznosi 1,5-3,0 kg pare na 1000 kg katalizatora. Optimalna količina pare može se odrediti u pogonu prateći promjenu temperature u regeneratorskom izazvanu postepenim smanjenjem protoka pare. Kada protok pare padne ispod minimuma, doći će do velikog povišenja temperature u regeneratorskom i započet će izgaranje nestripiranih ugljikovodika. Za normalan rad količina pare treba biti 10 % iznad minimuma. Prekomjerne količine pare doprinose opterećenju vršnog dijela frakcionatora. Protok pare potrebno je povećati kod svake promjene koja utječe na povećanje cirkulacije katalizatora, kao što je povećanje protoka recirkulata i sirovine, sniženje temperature sirovine te povišenje temperature reaktora.¹¹

1.6.5.2. Opis procesa u regeneratoru

Svrha regeneracije je da se potrošenom katalizatoru vrati aktivnost kako bi povratkom u reaktor bio sposoban izvršavati funkciju krekiranja. U regeneratoru se odvija spaljivanje koksa s česticama katalizatora i prijenos topline na recirkulirajući katalizator (slika 1.7.).¹¹



Slika 1.7. FCC regenerator.¹¹

Prilikom dolaska istrošenog katalizatora iz reaktora u regenerator, katalizator se miješa sa zrakom i jednolično se raspršuje protjecanjem zraka preko distributora. Regulator temperature upravlja kliznim ventilom i kontrolira recirkulaciju katalizatora u regeneratoru osiguravajući najnižu temperaturu koja je potrebna za izgaranje koksa. Izgaranje koksa je egzoterman proces koji se odvija pri temperaturi 650 °C. Nastaju dimni plinovi koji s katalizatorom izlaze s vrha regeneratora. Da bi se ostvarila ušteda, dimni plinovi s vrha regeneratora odlaze u prostor ciklona gdje se regenerirani katalizator filtrira iz dimnog plina i vraća u sloj regeneratora. Preko ciklona, dimni plinovi odlaze u zatvorenu komoru (engl. *plenum chamber*), a potom iz nje odlaze u prigušenu komoru prema dimnjaku. Ponekad za vrijeme pokretanja postrojenja nedostaje koksa koji održava potrebnu temperaturu u regeneratoru, pa se dodaje ulje za spaljivanje (engl. *torch oil*).

Toplina koja se prenese na regenerirani katalizator služi za zagrijavanje i isparavanje ulazne sirovine na potrebnu temperaturu u *riseru*. Uz to se još i osigurava toplina za reakcije krekiranja sirovine na željenu konverziju. U slučaju nedovoljne regeneracije katalizatora dolazi do povećanog stvaranja lakih plinova. Da bi se održala aktivnost katalizatora na željenoj razini i nadoknadili gubitci katalizatora iz sustava, kontinuirano se dodaje svježi katalizator iz spremnika. Postoji i spremnik za povučeni katalizator iz cirkulacije te se njime osigurava katalizator za pokretanje postrojenja. Katalitička sekcija sadrži uglavnom oko 70-75 t katalizatora uz doziranje oko 1 t dan⁻¹ svježeg katalizatora.¹¹

Procesni parametri u regeneratoru

Tlak u regeneratoru – iako povišenje tlaka regeneratora povećava regeneraciju, to se nikad neće koristiti u tu svrhu, već će utjecati na diferencijalne tlakove kliznih ventila, učinkovitost ciklona, količinu povučenog katalizatora i potrošnju energije glavne puhaljke zraka (engl. *blower*). Snižavanje tlaka uzrokuje manju potrošnju energije glavne puhaljke zraka, snižava tlak kliznog ventila za regenerirani katalizator, a povisuje tlak kliznog ventila za istrošeni katalizator. Također, uz to poboljšava distribuciju zraka kao i povlačenje katalizatora u ciklone.¹¹

Temperatura regeneratora – predstavlja toplinsku ravnotežu procesa regeneracije. Veća količina koksa uzrokuje višu temperaturu koja smanjuje odnos katalizatora i sirovine, a taj odnos pak smanjuje nastajanje koksa i uspostavlja ravnotežu. Promjene u procesu koje će dovesti do povišenja temperature su: povišenje tlaka i temperature reaktora, smanjenje faktora karakterizacije sirovine, povišenje temperature sirovine, povećanje recirkulacije katalizatora na dnu kolone te promjene u gustoći sirovine kao i prosječnoj temperaturi vrenja i razini koksa. Viša temperatura pospješuje regeneraciju katalizatora, no da bi se održala željena aktivnost katalizatora ne smije se prijeći temperatura od 717 °C. Također, temperatura u donjem dijelu regeneratora mora se držati iznad donje granice (650-660 °C) kako bi se ubrzala reakcija izgaranja monoksida u gustoj fazi regeneratora i tako omogućilo vezanje oslobođene topline izgaranja na regenerirani katalizator. U suprotnom, izostankom održavanja navedene temperature doći će do naknadnog izgaranja monoksida u rijetkoj fazi regeneratora u kojoj nema katalizatora koji bi apsorbirao nastalu toplinu što dovodi do naglog porasta temperature koji uzrokuje oštećenja procesne opreme.^{2,11}

Sagorijevanje koksa – može biti potpuno (u CO₂) ili djelomično (na smjesu CO i CO₂). Kod potpunog sagorijevanja temperatura katalizatora je maksimalna. To smanjuje protok katalizatora i nastajanje koksa. U tom slučaju katalizator je aktivniji i čišći te se tako kompenziraju gubitci konverzije koji su nastali slabijim protokom katalizatora. Također manje količine koksa znače veći prinos kapljevite faze.¹¹

Količina zraka za sagorijevanje – najvažniji parametar regeneracije katalizatora koji direktno utječe na temperaturu regeneratora. Podešava se prema količini koksa kojeg je potrebno spaliti, a obično iznosi 1-2 vol.% suviška kisika u dimnom plinu. Kada je količina zraka iznad potrebne, višak će poslužiti za oksidaciju ugljičnog monoksida u ugljični dioksid (naknadno izgaranje). Kod premale količine zraka katalizator neće biti u fluidiziranom stanju i regeneratorkasni sa sagorijevanjem zbog povećane količine koksa. Tako djelomično regenerirani katalizator gubi svoj aktivitet te se prilikom sljedećeg prolaska katalizatora kroz *riser* formira još više koksa što dodatno smanjuje katalitičku aktivnost. Visoke temperature i prisutnost natrija mogu uzrokovati sljepljivanje katalizatora i zatvoriti pore u kojima se nalazi koks. Taj koks koji je zatvoren u porama neće se regenerirati jer neće doći u kontakt s kisikom. Takav katalizator ostaje sive boje. Kašnjenje regeneratora u spaljivanju koksa operater može spriječiti periodičnom provjerom boje katalizatora, održavanjem optimalne temperature regeneratora, predviđanjem promjena u sirovini i temperaturi te regulacijom dodavanja zraka.¹¹

Naknadno izgaranje u regeneratoru – rezultat izgaranja CO koji napušta gustu fazu s viškom kisika. Kod idealnog sagorijevanja, ugljik u koksu cijeli izgori u CO₂, no kako većina regeneratora ne radi idealno dolazi do naknadnog izgaranja što se zapaža kroz progresivan porast temperature u regeneratoru. Porast temperature predstavlja mjeru količine suvišnog kisika u plinu pa se koristi kao kriterij za podešavanje protoka zraka. Ako se naknadno izgaranje zbiva u gustoj fazi regeneratora, takav katalizator apsorbira toplinu i ograničava rast temperature. Međutim, ako do naknadnog izgaranja dođe u vodu za dimni plin ili u ciklonu, gdje se nalazi manja količina katalizatora, zbog manje apsorpcije topline uočiti će se porast temperature u velikom opsegu.¹¹

Distribucija zraka u regeneratoru – za dobar rad regeneratora distribucija zraka mora biti ravnomjerna. Ako se kroz jedan dio sloja katalizatora uvodi više ili manje zraka u odnosu na druge slojeve, regeneracija nije potpuna. Posljedice loše distribucije zraka su neujednačeni temperaturni profili, a uzrok tomu može biti oštećenje distributorka ili rad s

malim protokom zraka. Mali protoci uzrokuju pad tlaka na rešetki ispod projektnih vrijednosti što uzrokuje eroziju distributora.¹¹

Količina svježeg katalizatora – dodatak svježeg katalizatora povisuje nivo u regeneratoru što zahtjeva izvlačenje regeneriranog katalizatora radi održavanja željene efikasnosti. Povećanje količine svježeg katalizatora povećava aktivnost katalizatora koja uzrokuje povećanje konverzije i temperature u regeneratoru. Viši nivo uzrokuje povećano vrijeme zadržavanja katalizatora pospješujući tako regeneraciju, no nedostatak je što zauzima prostor u cijevi koja vodi prema ciklonima. Ovime se otežava povratak katalizatora iz ciklona u regenerator. Niski nivo u regeneratoru uzrokuje smanjenu stabilnost rada zbog teže anulacije utjecaja manjih poremećaja radnih uvjeta. To uzrokuje veće promjene u temperaturi regeneratora i cirkulaciji katalizatora. Također, niski nivo uzrokuje brži prolazak zraka kroz sloj katalizatora prije nego što se kisik potroši, što će uzrokovati naknadno sagorijevanje.^{2,11}

Cirkulacija katalizatora – nezavisna varijabla koja je određena temperaturom regeneriranog katalizatora, temperaturom reaktora te količinom, sastavom i temperaturom sirovine. Povećanje cirkulacije smanjuje vrijeme zadržavanja katalizatora u regeneratoru te tako nepovoljno utječe na regeneraciju.¹¹

Ulje za paljenje – mlaznice raspršuju ulje u komori za sagorijevanje za vrijeme pokretanja postrojenja i tako pripomažu zagrijavanju katalizatora. Ulje se ne smije koristiti za vrijeme normalnog rada zbog njegove prevelike topline koja sljepljuje katalizator i tako ga deaktivira. Ako ga je neophodno koristiti treba voditi računa o količini pare kako bi ga se pravilno raspršilo. Nikad se ne koristi bez recirkulacije katalizatora i ako katalizator nema minimalnu gustoću od 110 kg m^{-3} .¹¹

1.6.6. Sekcija za frakcionaciju

Svrha sekcije za frakcionaciju je izlazni tok reaktora razdvojiti na produkte i recirkulirajuće struje. Produkti vrha frakcionatora su plin i nestabilizirani benzin, bočni produkti su lako i teško cikličko ulje, dok je dekantirano ulje produkt dna kolone.¹¹

Vruće pare iz reaktora, ulaze u dno frakcijske kolone s temperaturom od oko 485-520 °C. Prije frakcionacije hlade se dekantiranim uljem na 343-371 °C. Dio dekantiranog ulja cirkulira kao pretok u frakcionator, dio odlazi u *riser* reaktora, a dio se koristi za zagrijavanje dna debutanizera. Temperaturu dna kolone treba održavati na maksimalno

360 °C jer iznad te temperature dolazi do koksiranja. Teško katalitičko ulje iz frakcionatora odlazi na hlađenje gdje zagrijava sirovinu te se vraća u kolonu i tako održava temperaturu u frakcionatoru. Također, može se koristiti po potrebi i kao ulje za paljenje u regeneratoru, ali i kao koks prekursor materijal. Lako katalitičko ulje se stripira vodenom parom prije odlaska u spremnik. Vodena para i laki stripirani ugljikovodici vraćaju se u kolonu. Dio lakog katalitičkog ulja odlazi prema sekciji koncentracije plina u *rebojler* gdje služi za zagrijavanje dna *stripera* benzina. Dio pretoka koji se vraća u frakcionator se odvaja i odlazi prema vrhu sekundarnog apsorbera koncentracije plina te se upotrebljava kao siromašno ulje za apsorpciju. Nakon apsorpcije C₃ i C₄, tok napušta apsorber te se s LKU iz *rebojlera* vraća u frakcionator. Vršni tok frakcijske kolone, kojeg čine vodena para, ukapljeni i suhi plin te pare benzina, se hladi u vodenim i zračnim hladnjacima i odlazi na razdvajanje u sabirnu posudu. Dio nestabiliziranog benzina se vraća u frakcionator kao pretok, drugi dio odlazi na sekciju koncentracije plina, dok izdvojena voda odlazi na striper otpadnih voda. Mokri plin, tj. nekondenzirana para, odlazi na usis kompresora u sekciju koncentracije plina. Regulacijom vršnog sistema frakcionatora regulira se tlak u regeneratoru, reaktoru i frakcionatoru. Da bi postrojenje normalno radilo vrlo je važno održavati ovaj tlak.¹¹

1.6.7. Sekcija za koncentraciju plina

U ovoj sekciji se obrađuje nestabilizirani benzin i "mokri" plin FCC procesa. Svrha je razdvojiti smjese na ukapljeni naftni plin (UNP), loživi plin (PS) i FCC benzin. UNP se razdvaja na frakcije C₃ i C₄, a C₃ frakcija se dalje razdvaja na propan i propilen u propan-propilen postrojenju (PPS).¹¹

Sekcija za koncentraciju plina sastoji se od sljedećih cjelina:

1. Sistem kompresora za rekuperaciju plina
2. Sistem primarnog i sekundarnog apsorbera
3. Sistem stripera i debutanizera
4. C₃/C₄ razdjelnik.¹¹

1.6.7.1. Sistem kompresora za rekuperaciju plina

Uloga kompresora plina je da povisi tlak vršnih produkata u svrhu lakše apsorpcije te da održava tlak na konstantnoj vrijednosti u frakcionatoru, reaktoru i regeneratoru. "Mokri plin" s vrha frakcionatora odlazi na usis prvog stupnja dvostupanjskog

kompresora. Preko vodenog hladnjaka i usisne posude, plin s prvog stupnja odlazi na drugi stupanj kompresora. Da bi se uklonili spojevi poput amonijaka, sumporovodika i drugih vodotopljivih spojeva, koji mogu izazvati koroziju opreme, dodaje se parni kondenzat u tok koji odlazi na hlađenje. Izdvojena kondenzirana kapljevina pumpa se prema izlaznim plinovima drugog stupnja kompresora, gdje zajedno s vršnim plinovima *stripera* i benzinom primarnog apsorbera odlazi preko vodenog i zračnog hladnjaka u visokotlačne posude primarnog i sekundarnog apsorbera.¹¹

1.6.7.2. Sistem primarnog i sekundarnog apsorbera

Svrha ovih apsorbera je da iz para koje napuštaju visokotlačni spremnik apsorbiraju teže ugljikovodike. Time se kasnije omogućava izdvajanje i obrada tekućih produkata u debutanizeru. Ostale pare koje sadrže metan, etan, vodik i sumporovodik odlaze ili kao otpadni plin prema lož plinu ili prema postrojenju za proizvodnju sumpora.¹¹

Pare koje su ušle u primarni apsorber ispod donjeg tavana struje uzlazno gdje se susreću s nestabiliziranim benzinom iz frakcionatora. Nestabilizirani benzin služi kao siromašno ulje i njegova je uloga izdvojiti iz loživog plina komponente ukapljenog plina i sve teže komponente od toga te ih prevesti iz parnog stanja u kapljevito. Da bi se ove promjene dogodile, potrebno je ukloniti toplinu kondenzacije para. Ona se uklanja pomoću vodenih hladnjaka, a poboljšanje apsorpcije postiže se ako se toplina uklanja pomoću dva međurefluksa. Ulje koje sadrži apsorbirane ugljikovodike, odnosno sirovina za debutanizer, transportira se pumpom s dna primarnog apsorbera u visokotlačni spremnik. Laki plinovi s vrha primarnog apsorbera odlaze u sekundarni apsorber ispod donjeg tavana. Kao apsorpcijsko sredstvo koristi se siromašno nestripirano lako katalitičko ulje iz FCC procesa. Ono se hladi u izmjenjivaču i u vodenom hladnjaku prije ulaska u sekundarni apsorber. S vrha sekundarnog apsorbera odlazi kiseli otpadni plin (suhi plin) u postrojenje za obradu plina aminom ili u sustav loživog plina. S dna sekundarnog apsorbera se odvodi lako katalitičko ulje bogato na lakšim ugljikovodicima u frakcionator FCC procesa.¹¹

1.6.7.3. Sistem *stripera* i debutanizera

Striper – sirovina za *striper* je benzinska frakcija iz visokotlačnog spremnika, u koju je uključeno siromašno ulje iz primarnog apsorbera. U *striperu* se uklanjaju sumporovodik, metan i etan. Izdvojeni plinovi s vrha *stripera* se miješaju s parama

drugostupanjskog kompresora i odlaze iz sistema apsorbera, dok s dna *stripera* izlazi teža frakcija s kondenziranim ugljikovodicima i kao takva odlazi u *rebojler*. Ravnotežne pare *rebojlera* održavaju temperaturu vraćajući se u *striper*. Na dnu *rebojlera* nastaje benzin s komponentama UNP-a koji odlazi u debutanizer. Potrebno je postići da u struji dna *stripera*, odnosno sirovini debutanizera, nema etana i da minimalne količine C₃ frakcije odlaze u produkt *stripera*.¹¹

Debutanizer – svrha debutanizera je odvojiti frakcije UNP-a od benzinske frakcije i proizvesti benzin sa odgovarajućim tlakom para. Nakon stripiranja, benzin dolazi u debutanizer gdje se kao stabilizirani benzin s dna debutanizera hladi u izmjenjivačima i hladnjacima prije odvođenja na *Merox* FCC benzina. Vršne pare debutanizera idu u kondenzator gdje se odvija potpuna kondenzacija para, a nastala kapljevina se ispušta u tzv. akumulator. Jedan dio UNP-a se vraća u debutanizer kao refluks, a drugi dio se šalje na postrojenje *Merox* UNP-a, a nakon obrade se može slati ili u skladište ili na sekciju C₃/C₄ razdjelnik. Efikasnost izdvajanja C₄ se određuje regulacijom temperature dna debutanizera. Temperatura se održava izmjenom topline u *rebojleru* debutanizera s dekantiranim uljem frakcijske kolone. Naime, pri preniskoj temperaturi C₄ zaostaje u benzinu, dok pri previsokoj temperaturi pentan zaostaje u frakciji C₃/C₄. Velika čistoća C₃/C₄ produkta se održava ravnotežom između omjera refluksa i temperature dna. Koliko će biti uspješan rad vrha debutanizera ovisit će o uklanjanju inertnih plinova i lakih ugljikovodika u *striperu*.¹¹

1.6.7.4. C₃/C₄ razdjelnik

UNP iz debutanizera ulazi u C₃/C₄ razdjelnik. Dno kolone se zagrijava protokom niskotlačne pare u *rebojleru* razdjelnika. Na dnu kolone formira se produkt C₄ koji se hladi vodom i sirovinom ovog razdjelnika. Nakon hlađenja se skladišti ili se koristi kao dodatak FCC benzinu u svrhu povećanja oktanskog broja. Kao i kod debutanizera, efikasnost razdvajanja C₃ od C₄ određuje se regulacijom temperature dna razdjelnika. Pare vrha razdjelnika kondenziraju se i sakupljaju u akumulatoru. Te vršne pare sadrže propan, propilen i malu količinu C₂ i C₄ ugljikovodika. Ako se smjesa ne skladišti u spremnicima ona predstavlja sirovinu za propan-propilen postrojenje (PPS).¹¹

1.6.8. *Merox* procesi

Naziv „*Merox*“ je stvoren od početnih slogova riječi merkaptanska oksidacija. Postoje dva *Merox* procesa na FCC postrojenju: *Merox* ukapljenog naftnog plina i *Merox*

FCC benzina. Ovi procesi se provode u svrhu smanjenja količine sumpora do one količine koja je zahtijevana specifikacijom. Proces se zasniva na mogućnosti katalizatora da oksidira merkaptane u disulfide uz prisutnost zraka kao izvora kisika. Kao katalizator se koristi organometalni kompleks (Fe) u lužnatom mediju. Kako je nastali disulfid netopljiv u lužini, on se lako odvaja od lužine koja se može opet koristiti za uklanjanje merkaptana iz nove sirovine. Ekstrakcija merkaptana se isključivo koristi za UNP i laki benzin jer oni sadrže merkaptane male molekulne mase, stoga je vrlo lako smanjiti sumpor na željenu količinu.¹¹

1.6.8.1. Merox ukapljenog naftnog plina

Proces se sastoji od dva dijela: ekstrakcije merkaptana i regeneracije otapala. UNP s vrha debutanizera dolazi na *Merox* postrojenje gdje se prvo vrši pretpranje lužinom da bi se uklonio sumporovodik. Oprani plin odlazi u ekstraktor gdje kontaktira protustrujno s regeneriranom *merox* otopinom. Merkaptani se uklanjaju ekstrakcijom pomoću jake lužine koja je otopljena u vodi. Nakon uklanjanja merkaptana, pročišćeni plin prolazi kroz taložnik i pješčani filter kako bi se potpuno uklonila *merox* otopina. Takva otopina, bogata merkaptanima, s dna ekstraktora odlazi na sekciju regeneracije otapala u koju se injektira zrak. Smjesa zraka i otopine ide u oksidator gdje se merkaptani oksidiraju u disulfide u prisustvu katalizatora. Suvišak zraka se uklanja u vršnom dijelu separatora. Smjesa *merox* otopine i disulfidnog ulja prolazi kroz čeličnu vunu gdje se odvaja disulfidno ulje od *merox* otopine. Otopina se vraća u ekstraktor bez disulfida kao regenerirano otapalo.¹¹

1.6.8.2. Merox benzina

Stabilizirani benzin iz debutanizera dolazi na *Merox* benzina gdje se reakcije oksidacije merkaptana odvijaju u prisustvu kisika iz zraka i natrijeve lužine, a katalizator je nanesen na čvrst sloj aktivnog ugljena. Pročišćenom benzinu se dodaju aditivi i kao takav se šalje na skladištenje ili na namješavanje.¹¹

1.6.9. Striper otpadnih voda

Svrha ove sekcije je da pročisti otpadne vode iz FCC i vakuum postrojenja. Otpadne vode iz navedenih procesa se skupljaju u sabirnoj posudi *stripera* koja je podijeljena na dva dijela. U gornjem se dijelu skupljaju ugljikovodici, a na dnu se izdvaja vodena faza. Vodena faza s dna posude odlazi u *striper* otpadnih voda nakon čega odlazi van postrojenja u dekantator. Para s vrha *stripera* se kondenzira i vraća kao refluks, dok

se nekondenzirani plinovi poput amonijaka, sumporovodika i vodene pare šalju prema procesu proizvodnje sumpora ili odlaze na spaljivanje prema baklji. U rafinerijsku baklju se odvođe svi plinovi i kapljevine koje predstavljaju višak u procesima ili su pak zapaljivi i eksplozivni, stoga se njihovim uklanjanjem omogućuje sigurniji i bolji rad postrojenja.¹¹

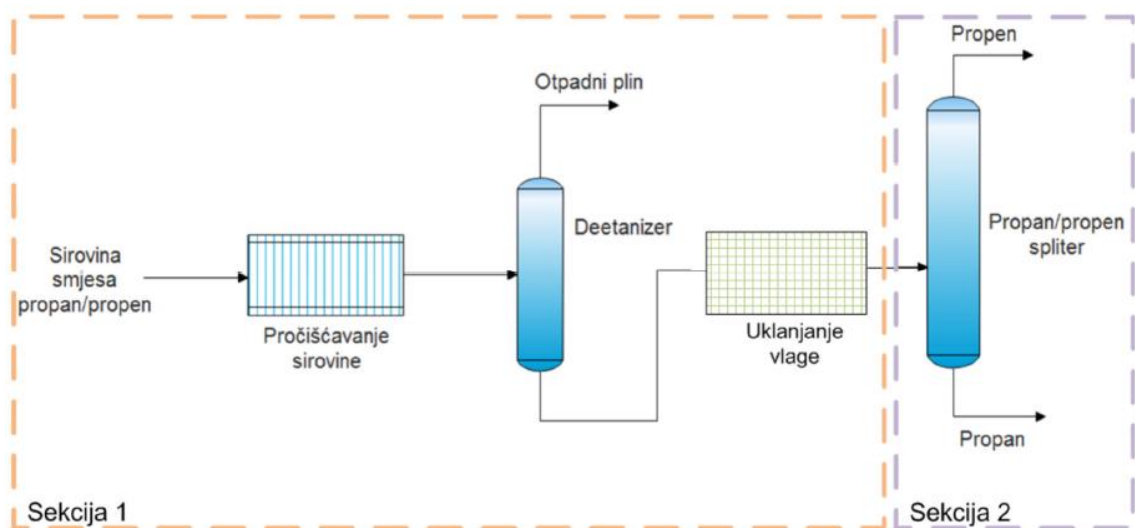
1.7. Propan – propilen splitter u rafineriji nafte Rijeka (PPS)

Propan-propilen postrojenje jedno je od projekata u okviru Programa obrade teških ostataka (DCU) koje je započelo s radom u lipnju 2020. godine. Cilj rada postrojenja je smjesu propan/propilen, koja dolazi iz FCC kompleksa, razdvojiti na propilen (min. 99,8 vol.%) i tehnički propan (min. 97,73 vol.%). Temperatura vrelišta propana je $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$, a propilena $-47,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri atmosferskom tlaku. Kapacitet PPS-a je 10 t h^{-1} . Ovo postrojenje obuhvaća dobavu sirovine u količini od $8,5\text{ t h}^{-1}$ sa sekcije koncentracije plina FCC kompleksa te potencijalnu količinu od $1,5\text{ t h}^{-1}$ s budućeg postrojenja DCU.¹²

Sirovina za PPS je propan/propilen frakcija, bezbojna smjesa ugljikovodika C_3 i $\text{C}_3=$ spojeva intenzivnog mirisa. U toj frakciji se mogu pronaći i komponente C_2 , CO_2 , CO , O_2 te onečišćivači H_2S , COS , RSH , H_2O , arsin i fosfin. Nastaje u sekciji koncentracije plina FCC kompleksa kao vršni produkt C_3/C_4 razdjelnika.¹²

PPS postrojenje sastoji se iz dvije osnovne sekcije:

1. Sekcija napojne posude sirovine i pročišćavanja, uključujući deetanizer kolonu
2. Sekcija razdvajanja smjese propana i propilena (slika 1.8).¹²



Slika 1.8. Pojednostavljeni prikaz sekcija PPS postrojenja.¹²

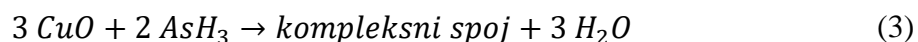
Glavni proizvod PPS postrojenja je propilen (propen) dok su ostali proizvodi sporedni i nemaju veliki značaj. Proizvodi su:

- **Propan (C₃)** – zapaljiv plin, bez boje, mirisa i okusa. Naziva se još i tehnički propan. Produkt je 1. stupnja splitera, odnosno sekcije razdvajanja smjese propana i propilena.
- **Propilen (C₃=)** – zapaljiv plin, bez boje, mirisa i okusa. Produkt je 2. stupnja sekcije razdvajanja.
- **Suhi plin (PS)** – predstavlja smjesu vodika, sumporovodika, plinovitih ugljikovodika, inertnih plinova i ugljikovog monoksida. Produkt je sekcije pročišćavanja, odnosno deetanizera te se usmjerava prema FCC kompleksu na sekciju koncentracije plina.
- **Propan/propilen frakcija (C₃/C₃=)** – bezbojna smjesa intenzivnog mirisa. Produkt 1. i 2. stupnja sekcije razdvajanja. Ako se frakcija proizvede van specifikacije, usmjerava se u namjenske spremnike UNP-a.
- **Zauljena voda** – intenzivnog mirisa, bez boje i okusa. Nastaje u obje sekcije postrojenja, posebice u prihvatnoj i kondenzacijskoj posudi te akumulatoru s ciljem uklanjanja slobodne vode iz ugljikovodika. Takva voda odlazi u sekciju obrade otpadnih voda FCC kompleksa gdje se obrađuje u *striper* koloni i odvodi dalje korisnicima.¹²

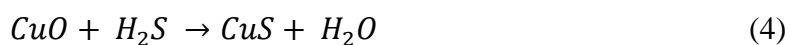
1.7.1. Pročišćavanje sirovine

S obzirom na to da su zahtjevi za čistoćom sirovine u polimernoj industriji visoki, potencijalne nečistoće u tim sirovinama, kao što su sumporovi i dušikovi spojevi, ugljikov dioksid, arsin i fosfin, smanjuju kvalitetu konačnog proizvoda. Navedene nečistoće uklanjaju se selektivnom kemisorpcijom na smjesi metalnih oksida i to najčešće CuO/ZnO/Al₂O₃. Glavne kemijske reakcije prikazane su jednadžbama od 3 do 10.¹²

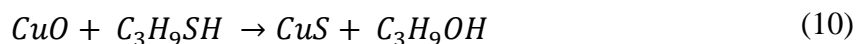
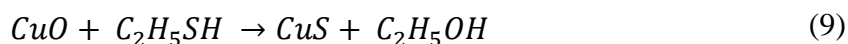
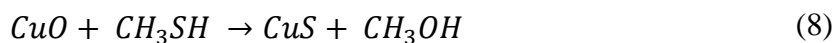
Arsin reagira s bakrenim oksidom na niskim temperaturama:



Sumporovodik (H₂S) se uklanja bakrenim i cinkovim oksidom:



Uklanjanje ostalih sumporovih spojeva:



Reakcije su nepovratne, stoga je nakon zasićenja sloja potrebna njihova zamjena.

Smjesa također ne smije sadržavati ni slobodnu vodu zbog mogućeg zaleđivanja ugljikovodika uslijed snižavanja tlaka. Izdvajanje vode iz organske faze provodi se u sušionicima procesom adsorpcije pomoću molekulskih sita (zeolita). Oni svojim slobodnim kationima djeluju s vodom koja se adsorbira na njihovu površinu i tako ju uklanjaju.¹²

1.7.2. Optimizacija tehnološkog procesa

S obzirom na to da propan i propilen imaju vrlo bliska fizikalna svojstva i sličnu veličinu molekule, njihovo razdvajanje je izazovno. Uzimajući u obzir radne uvjete i prinose na FCC jedinici, prinosi propan/propilen frakcija ovise o oštini rada. Veća oština rada uzrokovat će i veću proizvodnju propilena, što znači i moguće manje prinose tekućih poluproizvoda i proizvoda (FCC benzin, lako cikličko ulje). Optimizacijom procesnih parametara s dodatkom katalizatora i aditiva, postiže se zadovoljavajući prinos propan/propilen frakcije kao i tekućih proizvoda. Maksimalna proizvodnja propan/propilen frakcije može se postići manipulacijom FCC reakcijskih parametara kao što su omjer katalizator/sirovina (C/O), temperatura i vrijeme zadržavanja. S kratkim vremenom zadržavanja ugljikovodika između katalizatora i sirovine (<0,5 s) smanjuju se reakcije toplinskog krekiranja, a potiču reakcije katalitičkog krekiranja. Cilj je smanjiti prisutnost sekundarnih reakcija jer „troše“ olefine, no to onda zahtijeva veliku oštinu rada FCC procesa. Veliki omjer katalizator/sirovina te visoke temperature smanjuju reakcije oligomerizacije i hidrogenacije kao i stvaranje koksa. Odvajanje propan/propilen smjese provodi se u destilacijskoj koloni s oko 150-200 tavana, omjerom refluksa od 10 do 20 i pri tlaku od 16 do 26 bara. Visokotlačni sustav koristi rashladnu vodu i visoki tlak za kondenzaciju propilena. Sustav toplinske crpke koristi kompresor kako bi snizio tlak u koloni i time poboljšao relativnu hlapljivost.¹²

Da bi se postigao veći prinos propilena u destilacijskoj koloni potrebno je uzeti u obzir navedene utjecaje, a to su:

- *Utjecaj omjera refluksa i tlaka u koloni*

Povećanje omjera refluksa i snižavanje tlaka u koloni povećava postotak i čistoću propilena u destilatu, a time i toplinsku dužnost *rebojlera*.¹²

- *Utjecaj mjesta uvođenja sirovine u kolonu*

Mjesto uvođenja sirovine u kolonu ovisno je o sadržaju propilena u sirovini. Dakle, ako sirovina sadrži više propilena uvodi se na nižu pliticu i obrnuto. Uobičajeno se sirovina uvodi između 35 i 60 plitice kako bi se zadržali optimalni prinosi.¹²

- *Utjecaj recirkulacije proizvoda propilena u PPS sirovinu*

Recirkulacija proizvoda propilena u PPS sirovinu smanjuje ukupni iscrpak propilena. U slučaju bez recirkulacije propilena i optimizacijom parametara s istim kapacitetom kao s recirkulacijom, povećava se prinos propilena. U oba slučaja moguće je dobiti propilen iste kvalitete koji zadovoljava tražene specifikacije (min. 99,8 vol.%).¹⁴

1.7.3. Sekcija napojne posude sirovine i pročišćavanja

Opis obje sekcije PPS-a objašnjen je procesnim shemama preko *P&ID* dijagrama (dijagram cjevovoda i instrumentacije) i računalnog programa *Synthesis*. Na shemama je prikazana procesna oprema, bitni tokovi kao i način regulacije procesnim parametrima. Shema napojne posude i adsorpcijskih zaštitnih posuda prikazana je na slici 1.9.

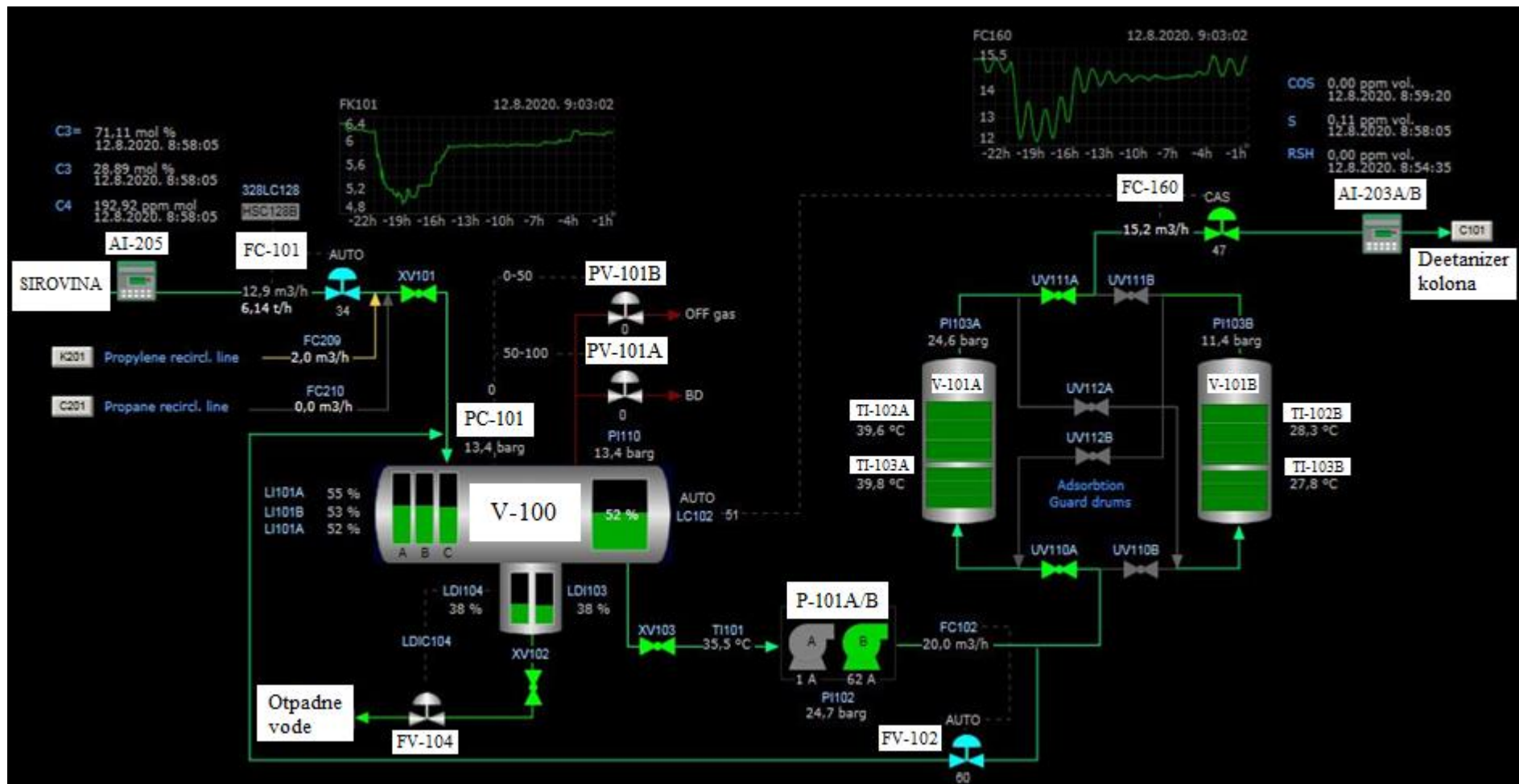
1.7.3.1. Napojna posuda sirovine

Sirovina za PPS postrojenje, smjesa propana i propilena s laganim komponentama i onečišćivačima, dolazi iz vršnog akumulatora C₃/C₄ razdjelnika koji je u sklopu FCC kompleksa. Sirovina ulazi preko regulatora protoka 391-FC-101 u napojnu posudu 391-V-100 koja predstavlja separator dvije kapljevite faze sa svrhom uklanjanja vode iz ugljikovodika. Razina u napojnoj posudi se regulira kaskadnim krugom pomoću regulatora protoka 391-FC-160. Moguće je također djelovati i na ventil 391-FV-102 čime se dio toka vraća u posudu. Tlak u napojnoj posudi mora biti 13,4 bara, a to se održava regulatorom 391-PC-101 koji djeluje na ventile 391-PV-101 A i 391-PV-101 B. Mogući nastali plinovi koji su se razvili u posudi uzrokuju povišenje tlaka te se šalju u sustav loživog plina otvaranjem ventila 391-PV-101 B (0-50 %) ili u sustav *blow down* (procesna

baklja) otvaranjem ventila 391-PV-101 A (50-100 %). Voda koja se odvojila u odvajaču vode napojne posude, odvodi se preko ventila 391-FV-104 na obradu otpadnih voda. Smjesa ugljikovodika se iz napojne posude, pomoću pumpi 391-P-101 A/B, dalje šalje u adsorpcijske zaštitne kolone 391-V-101 A/B.¹²

1.7.3.2. Adsorpcijske zaštitne posude PP splitera

Dolaskom sirovine, adsorpcijske zaštitne posude 391-V-101 A/B pune se prema gore. Instalirane su u serijskoj izvedbi vodeća/prateća uz životni ciklus od jedne godine za svaku kolonu. Za vrijeme normalnog rada, jedan sloj je u radu, a drugi je u pripravnosti. Uloga im je ukloniti nečistoće selektivnom kemisorpcijom na smjesi metalnih oksida čija regeneracija nije moguća zbog nastajanja stabilnih kompleksa. Uz komplekse nastaju još i CO₂, CO, voda i alkoholi. Na izlazu iz zaštitnih kolona nalazi se analizator 391-AI-203 A/B kojim se mjeri ukupni sumpor, odnosno zaostale nečistoće kako bi se pratila učinkovitost uklanjanja. Kada COS (max. 0,5 ppm) i ukupni sumpor (max. 3 ppm) prekorače svoje maksimalne dopuštene vrijednosti, iscrpljeni sloj se isključuje iz procesa i zamjenjuje novim. Gubitak funkcije metalnih oksida moguć je pri temperaturama višim od 50 °C zbog nastanka polimerizacijskih reakcija. Temperaturni indikatori vrhova kolona 391-TI-102 A/B i dna kolona 391-TI-103 A/B sprječavaju porast temperature koji može uzrokovati oštećenja metalnih oksida i procesne opreme.¹²



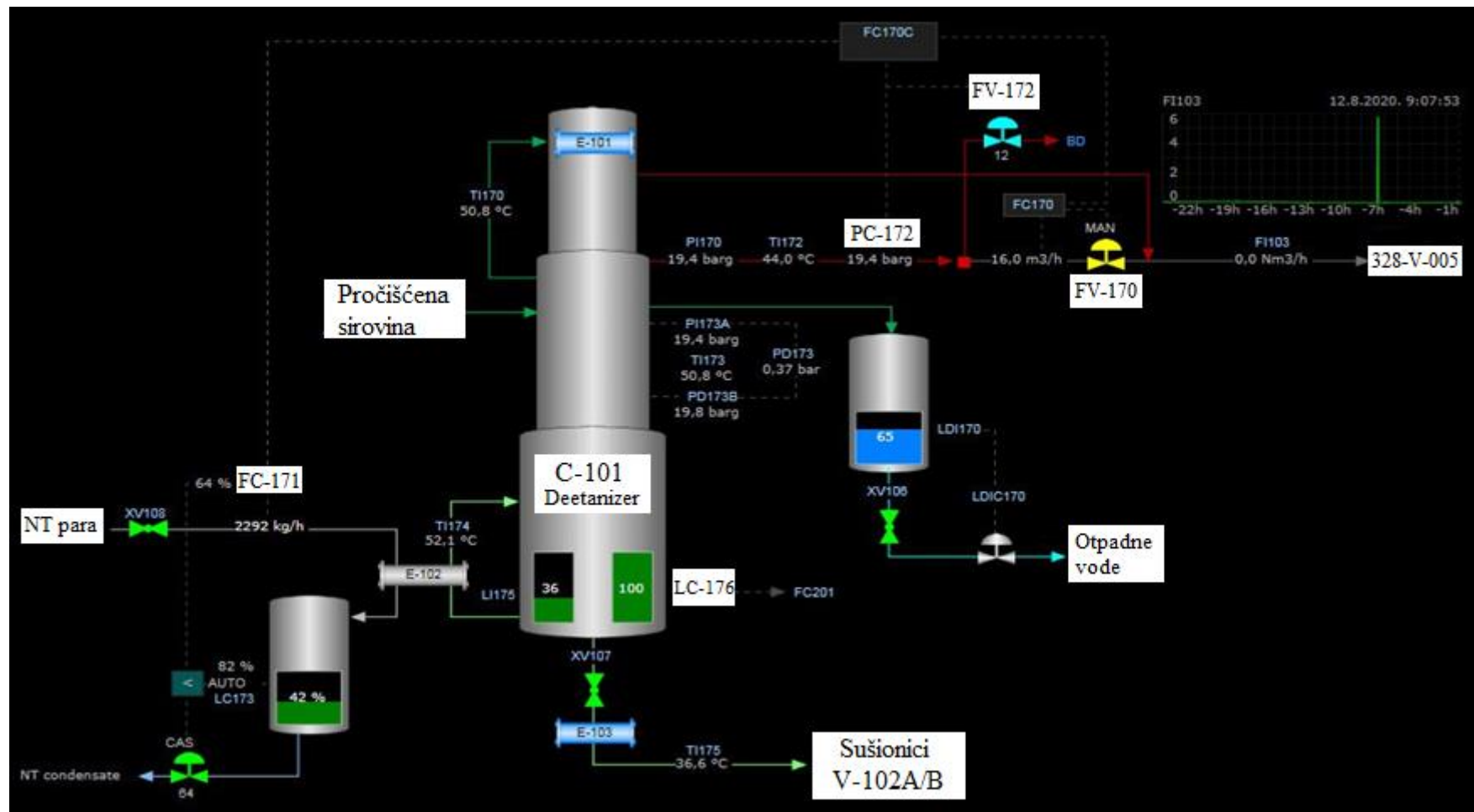
Slika 1.9. Prikaz napojne posude i adsorpcijskih zaštitnih posuda PP splitera.¹²

1.7.3.3. Deetanizer kolona

Razdvajanje lakih komponenti (metan i etan) od smjese propan/propilen odvija se u deetanizer koloni 391-C-101 prikazanoj na slici 1.10. Pročišćena sirovina koja pristiže iz adsorpcijskih zaštitnih kolona ulazi na vršnu pliticu (1. plitica) deetanizera. Vršne pare se kondenziraju u parcijalnom kondenzatoru, odnosno u vršnom deflegmatoru 391-E-101, kojem je uloga obogatiti ostatak pare lakše hlapljivom komponentom. Nastali kondenzat odlazi kao pretok na 1. pliticu deetanizer kolone. Nekondenzirane se pare, bogate na propilenu, šalju u visokotlačnu posudu 328-V-005 na sekciju koncentracije plina. Na vršnom dijelu kolone nalazi se regulator tlaka 391-PC-172 koji održava tlak od 19,4 bara u vrhu kolone. Deetanizer ima ručni izbornik za odabir načina regulacije rada deetanizera. Rad regulatora 391-PC-172 ovisan je o poziciji ručnog izbornika, a te pozicije mogu biti:

- **Opcija A** (niski sadržaj lakih komponenti u sirovini) – protok vršnih para je stalna vrijednost postavljena preko regulatora tlaka 391-PC-172 koji djeluje na protok 391-FV-170, usmjeravajući dio para u posudu 328-V-005, i na protok 391-FV-172 usmjeravajući dio para u sustav baklje. U ovoj poziciji djeluje se na *rebojler* 391-E-102 preko ventila 391-FV-171 za dobavu niskotlačne (NT) pare.
- **Opcija B** (visoki sadržaj lakih komponenti u sirovini) – dužnost *rebojlera* je stalna preko regulatora protoka NT pare 391-FC-171, dok se protok vršnih para regulira pomoću 391-PC-172.¹²

Ako dođe do povišenja tlaka u vrhu kolone, a pozicija izbornika je u opciji A, ventil za dobavu NT pare 391-FV-171 će se nastojati zatvoriti radi smanjenja isparavanja dna kolone, a njegovo potpuno zatvaranje je pri tlaku od 20,9 bara. Povišenjem tlaka u opciji B, ventil 391-FV-170 se nastoji otvoriti radi smanjenja akumuliranja plina u vrhu kolone, a njegovo potpuno otvaranje je pri tlaku od 20,9 bara. U slučaju sniženja tlaka u vrhu kolone vrijedi obrnut slučaj. Optimalna razina na dnu deetanizera postiže se ventilom na napojnom vodu prema 1. koloni PP splitera 391-C-201 (slika 1.12.). Slobodna voda se bočno izvlači s 1. plitice, skuplja u posudi te se odvodi na sekciju za obradu otpadnih voda. Produkt dna kolone šalje se u sušionike 391-V-102 A/B (slika 1.11.) uz regulaciju razine dna kolone (391-LC-176). Da bi se izbjeglo bilo kakvo isparavanje u sekciji za sušenje, tok se hladi kroz vodeni hladnjak 391-E-103.¹²



Slika 1.10. Deetanizer kolona.¹²

1.7.3.4. Paket sušionika PP splitera

U sušionicima se uklanja voda iz smjese propan/propilen koja dolazi iz deetanizer kolone. Zadovoljavajuća specifikacija propana i propilena postiže se ispod vrijednosti vlage od 10 mg kg^{-1} . Separacija se zasniva na selektivnoj adsorpciji gdje molekulska sita zbog kristalne strukture zadržavaju molekule vode, a propuštaju ugljikovodike. Sekcija sušionika s regeneracijom punila prikazana je na slici 1.11. Paket sušionika sačinjavaju dva adsorbera 391-V-102 A/B, u kojima se osim spomenutih molekulskih sita nalazi i glinica. U adsorberima prevladava serijski način rada, odnosno dok je jedan u radu, drugi je u pripravnosti ili se regenerira. Ciklus svake adsorpcije je vremenski definiran (36 sati) te se na kraju svakog ciklusa vrši automatsko prebacivanje rada u sljedeći adsorber, a potom će započeti regeneracija zasićenog sloja. Vlažni tok ulazi na dno adsorbera, dok suhi tok s vrha ide prema sekciji razdvajanja frakcija. Količina vlage kontrolira se na izlazu iz sušionika pomoću analizatora.¹²

Kad se adsorbens u sušioniku koji je u radu zasiti vodom i CO_2 , slijedi njegova regeneracija. Regeneracija predstavlja uklanjanje adsorbirane tvari (vode) iz adsorbensa (molekulskih sita). Potrebno je osigurati dovoljnu toplinu da bi kapljevina isparila. Za regeneraciju, temperatura sloja je u rasponu od $175\text{-}260 \text{ }^\circ\text{C}$. Manji raspon smanjuje mogućnost polimerizacije olefina te se predlaže polagano zagrijavanje radi učinkovitije regeneracije. Također, za bolje uklanjanje vode, bitno je da ulazna temperatura bude što niža. Regeneracija se vrši pomoću suhog toka propan/propilena s izlaza sušionika, a sastoji se od sljedećih faza:¹²

- *Dreniranje i zagrijavanje*

Dio suhog toka propan/propilen, pod regulacijom protoka 391-FC-172, odlazi u isparivač 391-E-105 gdje isparava, nakon čega se pregrijava u električnom grijaču 391-RH-101, a potom kao potisni plin za dreniranje struji u regeneracijsku kolonu smjerom od vrha prema dnu. Reguliranje isparivača vrši se pomoću 391-FC-173 koji djeluje na dobavu NT pare u isparivač. Završetak dreniranja određuje se indikatorom razine 391-LI-160 A/B kada je kapljeviti propan/propilen potpuno zamijenjen, a ispareni propan/propilen izlazi s dna sušionika. Po završetku dreniranja automatski započinje zagrijavanje regeneracijskog plina na $230 \text{ }^\circ\text{C}$ pomoću grijača 391-RH-101. Vrući plin ide na vrh zasićenog sušionika te se voda stripira iz adsorbensa. Kada plin izađe iz jedinice za sušenje hladi se vodom na $39 \text{ }^\circ\text{C}$ u kondenzatoru 391-E-104, a nastali kapljeviti tok

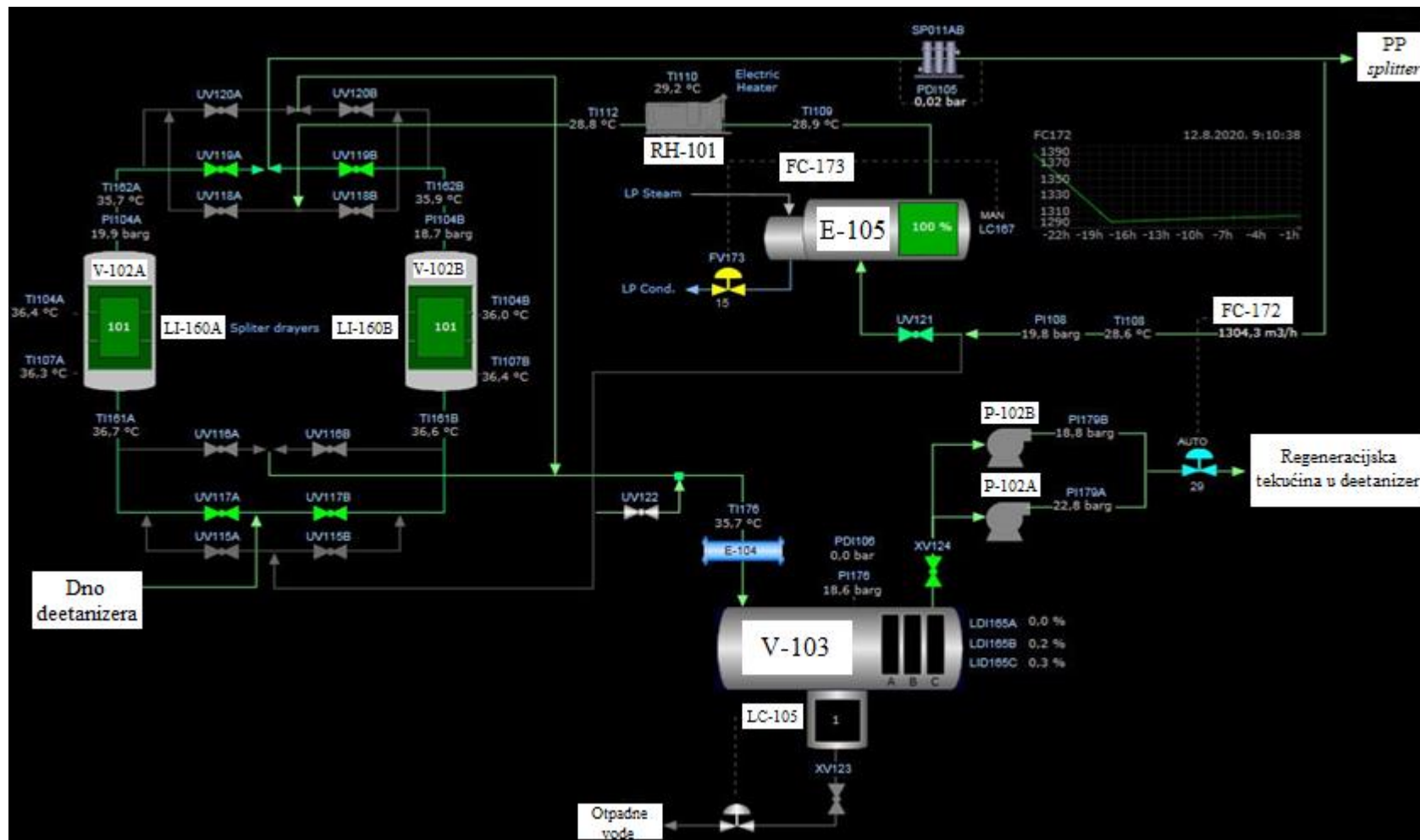
odlazi u akumulator 391-V-103 gdje se voda odvaja od propan/propilena. Pod regulacijom razine 391-LC-105 odvojena voda odlazi na obradu otpadnih voda. Potrošena regeneracijska tekućina pumpama 391-P-102 A/B se vraća u deetanizer kolonu čime se postiže manji gubitak proizvoda.¹²

- *Hlađenje i punjenje*

Kontinuirano hlađenje slijedi nakon faze zagrijavanja. Regulacijski ventil 391-FC-173 se zatvara, a cirkulacija toka se preusmjerava nizvodno od isparivača. Suhi tok propan/propilen šalje se na dno sušionika koji se regenerira. Hlađenje se odvija prema vrhu, a pristigla tekuća smjesa u sušioniku isparava na vrućem sloju. Nakon što se sloj ohladi, kapljeviti propan/propilen se počinje akumulirati u posudi sve dok se posuda potpuno ne ispuni. Kraj ove faze određuje se indikatorom razine 391-LI-160 A/B. Regeneracijski tok s vrha posude, preko kondenzatora 391-E-104 i akumulatora 391-V-103 odlazi u deetanizer kolonu.¹²

- *Pripravnost/pričuva*

Po završetku prethodne faze, slijedi faza pripravnosti/pričuve u kojoj je regenerirani sloj spreman za rad. Dio toka produkata se kontinuirano vraća u deetanizer kolonu radi sigurnosti u kontinuirani rad izmjenjivača i pumpi te spremnosti za sljedeću fazu regeneracije.¹²

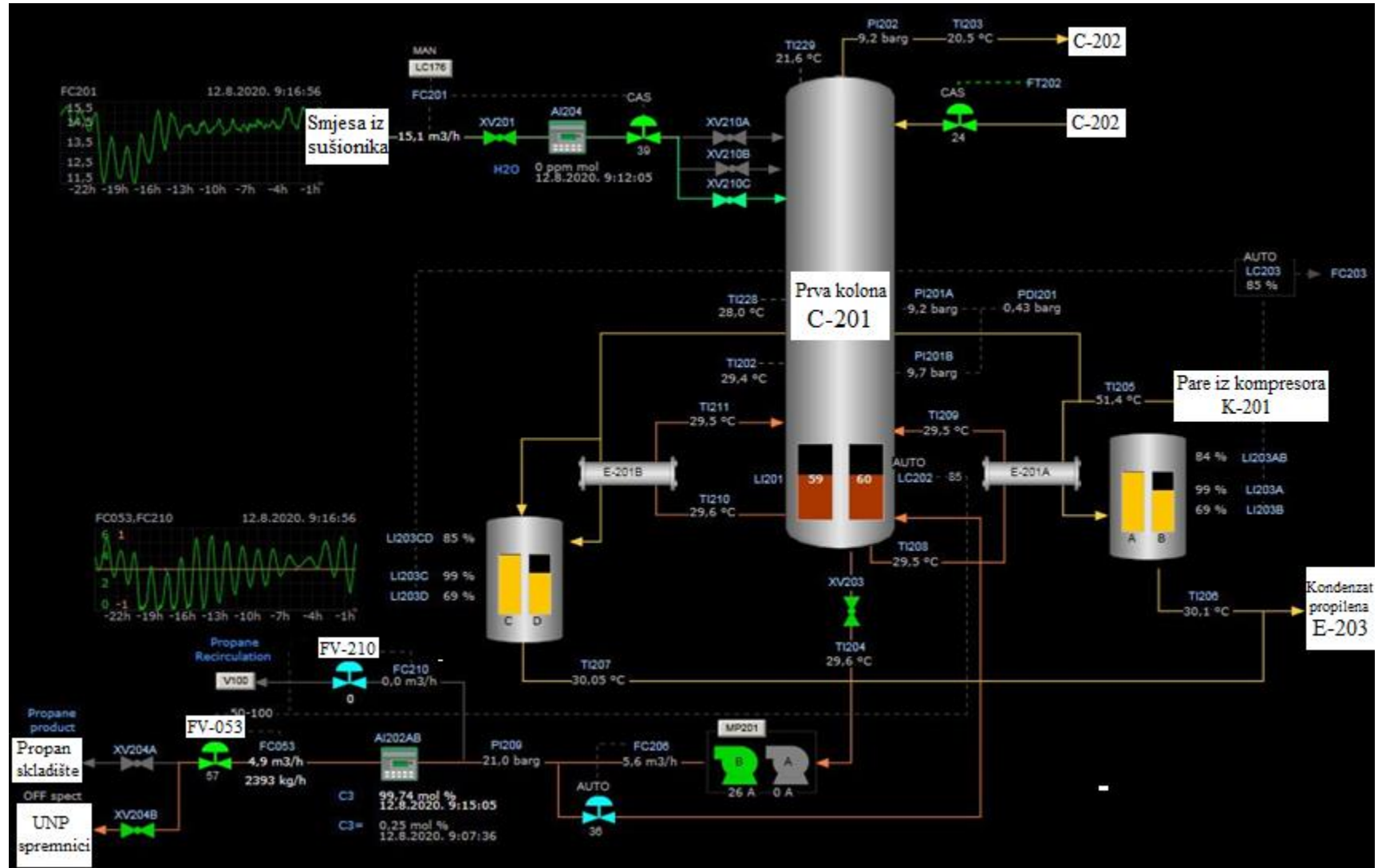


Slika 1.11. Prikaz sekcije sušionika.¹²

1.7.4. Sekcija razdvajanja smjese propana i propilena

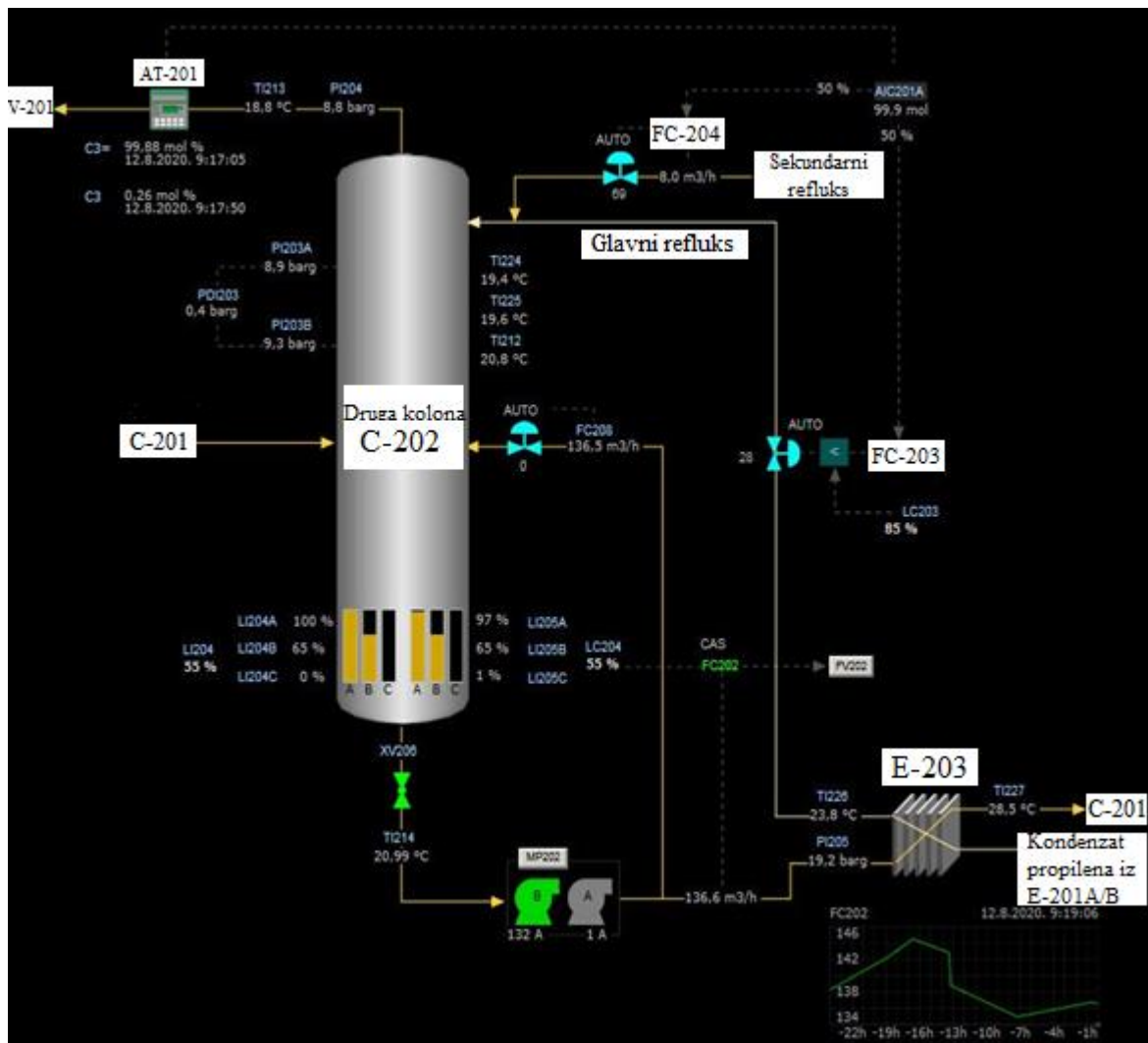
Sekcija razdvajanja smjese propan/propilen sastoji se od sekcije 1. PP splitter kolona (391-C-201) i 2. PP splitter kolona (391-C-202). Zbog velikih brzina vjetra (220 km/h), ukupnu visinu kolone bilo je potrebno ograničiti, pa se ova sekcija sastoji od dvije kolone opremljene jednakim brojem plitica. Svaka kolona posjeduje 104 plitice, a ukupno ih je 208. Primarni cilj PP splitera je dobiti propilen maksimalne čistoće, dok je sekundarni cilj smanjenje koncentracije propilena u propanu.¹² Procesne sheme sekcije prikazane su na slikama 1.12., 1.13. i 1.14.

Pročišćena frakcija propan/propilen iz sekcije sušionika pristiže u PP splitter 1. dio u kolonu 391-C-201. Ovisno o sadržaju propilena u smjesi, sirovina se uvodi na odgovarajuću pliticu kolone. Uglavnom se uvodi na 43 pliticu, no ako sirovina sadrži veći udio propilena uvodit će se na 37 pliticu, a ako sadrži manji udio propilena uvodit će se na 49 pliticu. Odluka o mjestu uvođenja sirovine donosi se na temelju analizatora 391-AI-205 koji registrira količinu propilena u sirovini, a smješten je ulaznom vodu u napojnu posudu 391-V-100 (slika 1.9.). Regulacija razine dna prve kolone 391-C-201 provodi se podešavanjem protoka na regulacijskim ventilima 391-FV-210 (recirkulacija proizvoda propana u napojnu posudu 391-V-100) i 391-FV-053 (tok proizvoda propana u skladište). U slučaju da je propan van specifikacija, takav proizvod se upućuje u UNP spremnike.¹²



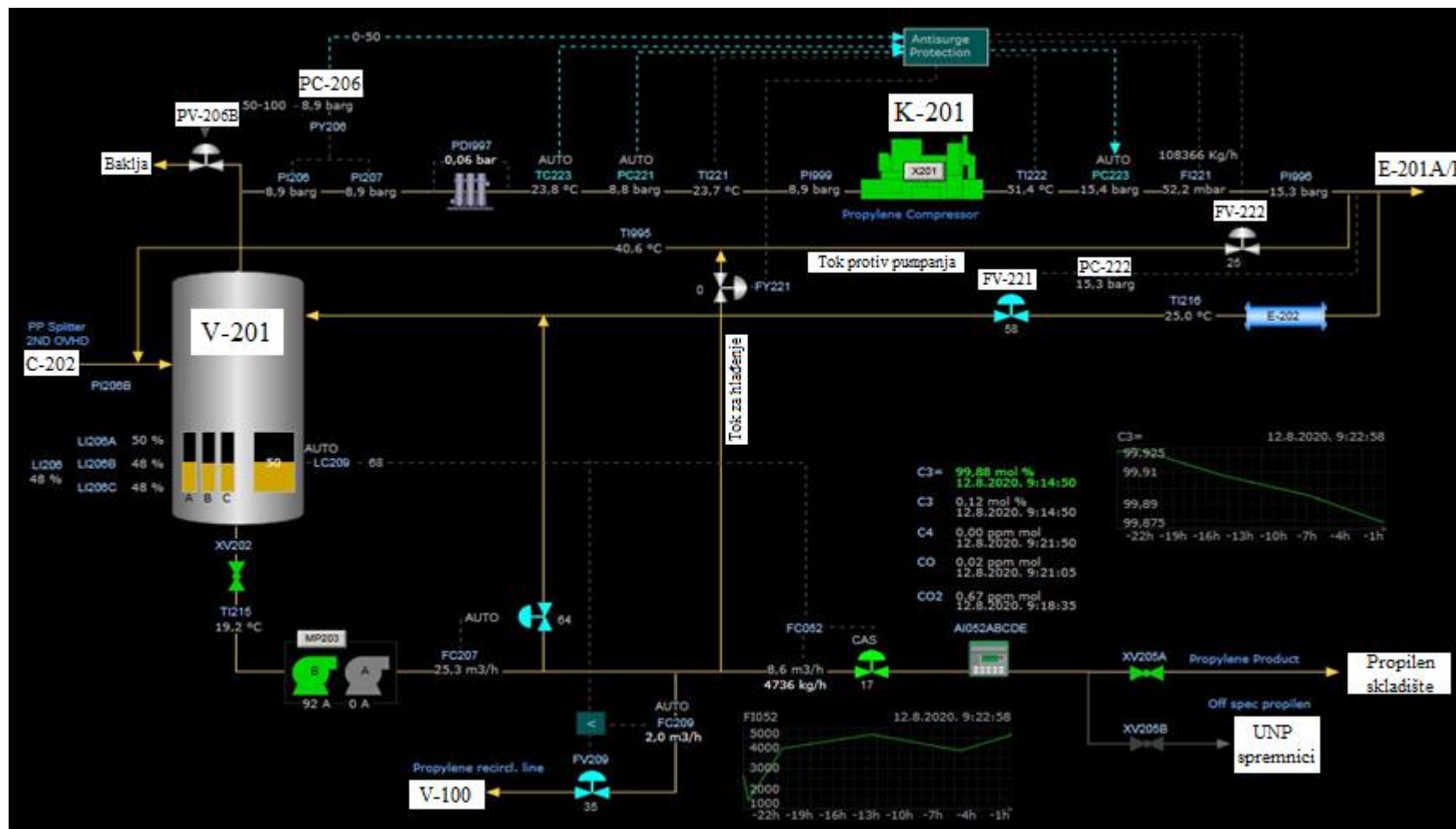
Slika 1.12. Prikaz prve kolone PP splitera.¹²

Pare vrha prve kolone se odvođe na 104 pliticu (dno) druge kolone 391-C-202 (slika 1.13.). Plak vrha druge kolone podešen je na 8,8 bara da bi temperatura na dnu prve kolone bila 30 °C, što omogućava *rebojliranje* druge kolone. Regulacijom razine druge kolone, frakcija s dna kolone (23 °C) tlači se pumpom preko pločastog izmjenjivača 391-E-203 gdje se zagrijava na 30 °C i odlazi kao refluks na vrh prve kolone. Bočne se pare prve kolone i komprimirane pare iz kompresora 391-K-201, prikazanog na slici 1.14., kondenziraju u *rebojlerima* 391-E-201 A/B (slika 1.12.) te odlaze u pločasti izmjenjivač 391-E-203 gdje zagrijavaju tok dna druge kolone. Kondenzirani propilen, nakon što je predao toplinu, odlazi iz pločastog izmjenjivača na vrh druge kolone kao glavni (primarni) refluks. Protok para propilena prema *rebojlerima* 391-E-201 A/B kontrolira se pomoću regulatora protoka 391-FC-203, koji aktivira ventil 391-FV-203 (slika 1.13.) na toku kondenziranog propilena (primarni refluks).¹²



Slika 1.13. Prikaz druge kolone PP splitera.¹²

Vršne pare druge kolone 391-C-202 šalju se u posudu za odvajanje kondenzata 391-V-201 (slika 1.14.), a potom na propilen kompresor 391-K-201. Dio komprimiranih para se vraća u posudu 391-V-201 preko kondenzatora 391-E-202, a dio odlazi prema *rebojleru* 391-E-201 A/B prve kolone na kondenzaciju. S dna posude 391-V-201 jedan dio kapljevine se vraća kao sekundarni refluks (tok kondenzata iz kondenzatora 391-E-202) na vrh druge kolone 391-C-202, dok se drugi dio kao proizvod propilen pumpa u skladište (ili UNP spremnike ako je van specifikacija). Također, kapljevina s dna iste posude 391-V-201, može se slati i prema napojnoj posudi 391-V-100 (slika 1.9.) ili prema tlačnim tokovima kompresora gdje se koristi s ciljem hlađenja komprimiranih para u slučaju pokretanja sustava protiv pumpanja. Ukoliko se pojavi odstupanje u kvaliteti propilena, ustanovljeno analizatorom 391-AT-201 na vrhu druge kolone 391-C-202, djeluje se na ventil 391-FV-203 povećavajući protok glavnog refluksa propilena prema drugoj koloni (recirkulacija kroz *rebojlere* 391-E-201 A/B). Ukoliko se javi dodatno odstupanje od tražene kvalitete propilena, djeluje se na ventil 391-FV-204 sekundarnog refluksa. Da bi se osigurala dobra frakcionacija bitan je konstantan tlak splitera. Tlak vrha druge kolone 391-C-202 (8,8 bara) je pod regulacijom regulatora tlaka 391-PC-206 koji se nalazi na izlaznom toku para iz posude 391-V-201. Ako tlak poraste iznad 9 bara, kompresor 391-K-201 povećava broj okretaja motora kako bi se povećao usis para s vrha kolone. U slučaju da tlak dosegne 10,9 bara (jednako projektnom tlaku kolone), ventil 391-PV-206B se potpuno otvara slanjem viška plina u sustav baklje. Toplinska pumpa 391-K-201 (izlazni tlak 15,3 bara) osigurana je regulacijom protiv pumpanja (tzv. *antisurge* sustav) koja djeluje na ventil 391-FV-222 (tok protiv pumpanja) i na ventil 391-FV-221 (tok za hlađenje recirkulata) kako bi se osigurao stabilan protok kompresora, a samim time i pravilno rebojliranje dna druge kolone. Regulator tlaka 391-PC-222 sprječava fluktuacije tlaka kompresora podešavanjem protoka sporednog toka kroz kondenzator 391-E-202 koji se vraća u posudu 391-V-201 (sekundarni refluks 391-C-202). Kvaliteta proizvoda propilena definirana je količinom propilena i vlage. Minimalna tražena čistoća propilena je 99,8 vol.% propilena i manje od 10 ppm vlage.¹²



Slika 1.14. Prikaz posude 391-V-201 i propilen kompresora 391-K-201.¹²

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Tijekom proizvodnog procesa fluidiziranog katalitičkog kreiranja i propan-propilen postrojenja u periodu od 11. lipnja do 22. lipnja 2024. godine praćene su vrijednosti protoka i temperature FCC sirovine u reaktor te tlak i temperatura vrha reaktora.

Aditiv ZSM-5 u FCC reaktor dozirao se u periodu od 12. lipnja do 17. lipnja, a HCU benzin, s postrojenja hidrokreiranja, dozirao se u periodu od 17. lipnja do 18. lipnja. Njihov utjecaj na FCC proces pratio se kroz količinu ukupnog plina i benzina, kao i utjecaj na propan-propilen spliter (PPS) kroz količinu PPS sirovine i iscrpak propilena. Stoga su se u navedenim periodima bilježile vrijednosti:

- iscrpka ukupnog plina
- iscrpka benzina
- količine PPS sirovine
- iscrpka proizvoda propilena.

Tijekom doziranja HCU benzina pratio se utjecaj povećanja recirkulacije propilena u PPS sirovinu na iscrpak konačnog proizvoda propilena.

Za vrijeme trajanja eksperimenta u navedenim periodima vršile su se analize uzoraka FCC sirovine, FCC benzina te PPS sirovine i proizvoda propilena u laboratorijima Kontrole kvalitete RNR, kako bi se ustanovilo jesu li navedene promjene u procesu utjecale na kvalitetu navedenih uzoraka. Laboratorijske analize su provedene prema radnim uputama, tj. normama koje definiraju sustav kontrole kvalitete uzoraka tijekom proizvodnog procesa. Korištene norme, kao i rasponi vrijednosti za iste, navedeni su u tablici 2.1. Rezultati provedenog eksperimentalnog dijela rada, kao i objašnjenja istih, prikazani su u poglavlju Rezultati i rasprava.

Tablica 2.1. Metode ispitivanja (norme) i rasponi vrijednosti za analizu uzoraka FCC sirovine, FCC benzina, PPS sirovine i proizvoda propilena.

FCC sirovina		
<i>Značajka / mjerna jedinica</i>	<i>Metoda ispitivanja</i>	<i>Raspon vrijednosti</i>
Gustoća / kg m ⁻³	HRN EN ISO 3675	850 – 890
Količina ukupnog sumpora / mg kg ⁻¹	HRN EN ISO 8754	0 – 300
Količina dušika / mg kg ⁻¹	ASTM D 5762	0 – 180
Destilacija, kraj / °C	ASTM D 1160	300 – 575
FCC benzin		
Gustoća / kg m ⁻³	HRN EN ISO 3675	700 – 740
Količina ukupnog sumpora / mg kg ⁻¹	HRN EN ISO 20846	0 – 15
Korozivnost, razred	HRN EN ISO 2160	1a
Tlak para / kPa	HRN EN 13016-1	57 – 110
Destilacija, kraj / °C	HRN EN ISO 3405	160 – 210
Udio parafina / % (v/v)	HRN EN ISO 22854	26 – 79
Udio olefina / % (v/v)		0,4 – 27
Udio naftena / % (v/v)		0,4 – 15
Udio benzena / % (v/v)		0,4 – 1,1
Udio aromata / % (v/v)		14 – 29
Istraživački oktanski broj, IOB	HRN EN ISO 5164	90 – 93
Motorni oktanski broj, MOB	HRN EN ISO 5163	80 – 83
PPS sirovina		
Udio propana / % (v/v)	ASTM D 1946	18 – 22
Udio propena / % (v/v)		78 – 82
Propilen		
Udio propena / % (v/v)	ASTM D 1946	99,8 – 100
Količina vlage / mg kg ⁻¹	Karl Fischerova kulometrijska titracija – vlastita metoda	0 – 10

3. REZULTATI I RASPRAVA

Procesni parametri koji su se pratili tijekom proizvodnog procesa, utjecaji izvršenih promjena u procesu te rezultati provedenih laboratorijskih analiza prikazani su pomoću tablica i grafova. Procesni parametri se mijenjaju i podešavaju ovisno o radnom nalogu kojeg je potrebno izvršiti da bi se zadovoljili zahtjevi tržišta za određenom količinom i kvalitetom proizvoda. Vrijednosti su se bilježile svaki sat, no radi lakšeg prikaza uzeti su prosječni dnevni podatci. U tablici 3.1. prikazani su podatci tlaka u rektoru i protoka FCC sirovine u reaktor.

Tablica 3.1. Protok sirovine i tlak reaktora.

Datum	Protok FCC sirovine / t dan ⁻¹	Tlak u rektoru / bar
11.6.2024.	58,05	1,89
12.6.2024.	57,96	1,89
13.6.2024.	58,00	1,87
14.6.2024.	58,00	1,87
15.6.2024.	58,00	1,89
16.6.2024.	58,01	1,90
17.6.2024.	58,00	1,90
18.6.2024.	57,98	1,90
19.6.2024.	58,01	1,88
20.6.2024.	57,99	1,88
21.6.2024.	58,02	1,89
22.6.2024.	57,99	1,91

Iz tablice se može uočiti da su u promatranom periodu protoci sirovine i tlak u rektoru bili gotovo konstantni te se zbog toga neće određivati njihov utjecaj na iscrpke.

Osim protoka sirovine i tlaka u rektoru, bilježile su se i vrijednosti temperature FCC sirovine na ulazu u reaktor i temperature vrha reaktora prikazanih u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Temperature sirovine i vrha reaktora.

Datum	Temperatura sirovine na ulazu u reaktor / °C	Temperatura vrha reaktora / °C
11.6.2024.	177,77	525,01
12.6.2024.	180,70	527,46
13.6.2024.	172,42	529,59
14.6.2024.	165,57	525,00
15.6.2024.	163,72	525,01
16.6.2024.	164,72	525,00
17.6.2024.	164,99	525,00
18.6.2024.	164,96	525,00
19.6.2024.	164,81	525,00
20.6.2024.	165,33	524,99
21.6.2024.	164,86	525,01
22.6.2024.	165,44	525,01

Temperatura sirovine na ulazu u reaktor nije stalno pratila trend pada. Najviša je bila 12. lipnja (180,70 °C) za razliku od preostalih dana kada je naglo pala i u određenim periodima se snižavala i opet povisivala. Temperatura vrha reaktora 12. lipnja iznosila je 527,46 °C te je 13. lipnja porasla na 529,59 °C nakon čega se ustalila na vrijednost od 525 °C. 13. lipnja, kada je temperatura vrha reaktora porasla, temperatura sirovine se snizila na vrijednost od 172,42 °C. Uočava se kako su se veće promjene za obje temperature dogodile u istom periodu, odnosno od 12. do 14. lipnja. Također, uočava se da se temperatura vrha reaktora od 14. lipnja održavala konstantnom unatoč blagom variranju temperature sirovine. Ove promjene u temperaturama su se dogodile za vrijeme početka doziranja ZSM-5 aditiva, na temelju čega se može zaključiti da na je iscrpke, osim doziranja aditiva, mogla utjecati i navedena promjena u temperaturama.

Viša temperatura reaktora osigurava intenzivnije toplinsko krekiranje, a shodno tome nastaje i više plina. Ako bi se temperatura na vrhu reaktora održavala na visokoj i konstantnoj vrijednosti, da bi se postiglo intenzivnije katalitičko krekiranje u odnosu na toplinsko krekiranje, potrebna je veća količina katalizatora, a to će se postići ako se snizi ulazna temperatura sirovine jer se time ostvaruje veća razlika u temperaturama. To će za

posljedicu imati otvaranje ventila za dotok regeneriranog katalizatora iz regeneratora onoliko koliko je vrhu reaktora potrebno da zadovolji zadanu temperaturu. Na ovaj način moguće je održati konstantnu temperaturu vrha reaktora unutar granica $\pm 0,5$ °C. S obzirom na to da se cijeli proces katalitičkog kreiranja odvija u reaktoru, ovakvo održavanje temperature od velikog je značaja za krajnju količinu i kvalitetu iscrpaka.

3.1. Doziranje ZSM-5 aditiva i HCU benzina

U periodu od 12. lipnja do 17. lipnja dozirao se ZSM-5 aditiv, a u periodu od 17. lipnja (12:00 sati) do 18. lipnja (01:00 sat nakon ponoći), odnosno u periodu od 13 sati, dozirao se HCU benzin s postrojenja hidrokreiranja. Njihov utjecaj se pratio kroz iscrpke ukupnog plina, benzina, količinu PPS sirovine i proizvoda propilena.

U tablici 3.3. su prikazane dnevne količine dodanog svježeg katalizatora i aditiva.

Tablica 3.3. Dodane količine svježeg katalizatora i ZSM-5 aditiva.

Datum	Količina svježeg katalizatora / t dan ⁻¹	Količina ZSM-5 aditiva / kg dan ⁻¹
12.6.2024.	1,3	22
13.6.2024.	1,3	30
14.6.2024.	1,3	27
15.6.2024.	1,2	22
16.6.2024.	1,2	22
17.6.2024.	1,2	11

Svježi katalizator se dodavao u približno jednakim količinama, dok se ZSM-5 aditiv dozirao u najvećoj količini, od 30 kg dana 13. lipnja. Nakon toga se smanjivala dodana količina aditiva sve do 17. lipnja kada se dodala najmanja količina od 11 kg. Tog dana započelo je doziranje HCU benzina u sustav.

U tablici 3.4. prikazane su količine dodanog HCU benzina svakih sat vremena.

Tablica 3.4. Dodavane količine HCU benzina tijekom promatranog vremena.

Vrijeme / h	Količina HCU benzina / t h ⁻¹
17.6.2024. 11:00	0,00
17.6.2024. 12:00	3,50
17.6.2024. 13:00	4,54
17.6.2024. 14:00	4,56
17.6.2024. 15:00	4,50
17.6.2024. 16:00	4,61
17.6.2024. 17:00	4,75
17.6.2024. 18:00	4,51
17.6.2024. 19:00	4,40
17.6.2024. 20:00	3,73
17.6.2024. 21:00	2,14
17.6.2024. 22:00	2,07
17.6.2024. 23:00	2,07
18.6.2024. 00:00	2,03
18.6.2024. 01:00	0,23
18.6.2024. 02:00	0,00

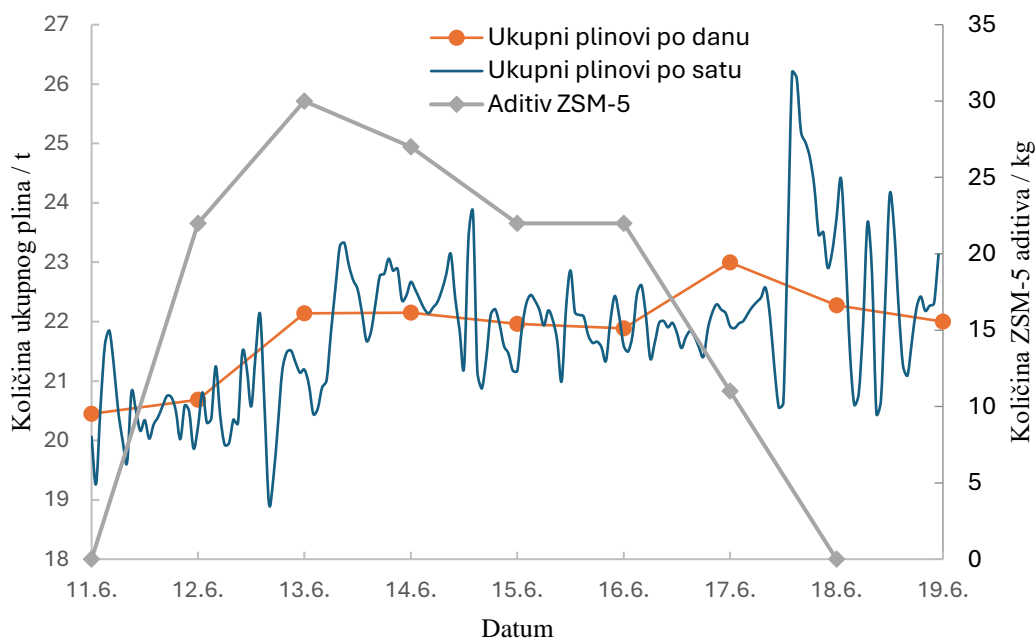
Iz tablice 3.4. se vidi kako je količina HCU benzina u početku doziranja rasla dok nije dosegla vrijednost od 4,75 t u 17 sati, nakon koje slijedi smanjenje sve do 18. lipnja u 01:00 sat kada prestaje doziranje.

U tablici 3.5. prikazani su podatci ukupne količine plina i PPS sirovine kao i iscrpci benzina i propilena u periodu od 11. do 22. lipnja. Iako se aditiv dozirao od 12. do 17. lipnja, a HCU benzin od 17. do 18. lipnja, sagledavani su podatci prikupljeni prije i nakon navedenih perioda kako bi se jasnije uočio trend promjene i međuovisnosti praćenih veličina.

Tablica 3.5. Utjecaj ZSM-5 aditiva i HCU benzina na količine ukupnih plinova, benzina, PPS sirovine i propilena u promatranom razdoblju.

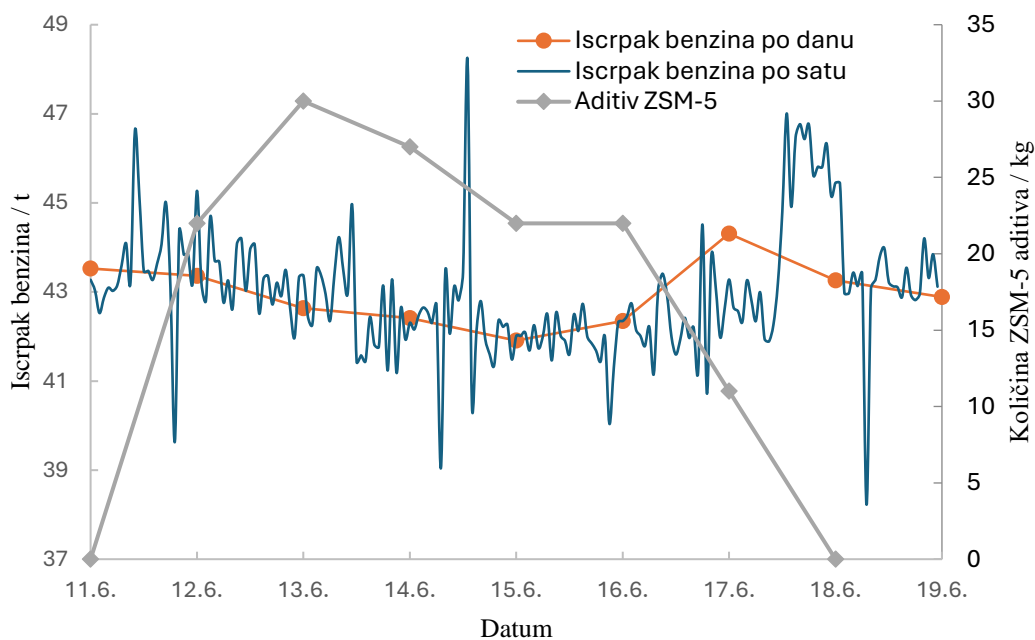
Datum	Količina ukupnih plinova / t dan ⁻¹	Iscrpak benzina / t dan ⁻¹	Količina PPS sirovine / t dan ⁻¹	Iscrpak propilena / t dan ⁻¹
11.6.2024.	20,45	43,52	6,26	4,43
12.6.2024.	20,69	43,36	6,24	4,30
13.6.2024.	22,14	42,63	6,41	4,42
14.6.2024.	22,15	42,41	6,42	4,59
15.6.2024.	21,96	41,91	6,35	4,67
16.6.2024.	21,89	42,35	6,35	4,61
17.6.2024.	23,00	44,31	6,56	4,26
18.6.2024.	22,28	43,26	6,18	4,03
19.6.2024.	22,00	42,88	6,38	4,47
20.6.2024.	21,66	42,91	6,32	4,52
21.6.2024.	22,02	42,76	6,35	4,38
22.6.2024.	22,24	42,65	6,35	4,34

Dana 17. lipnja iscrpaci ukupnih plinova (23,00 t), benzina (44,31 t) i PPS sirovine (6,56 t) bili su viši nego ostalih dana. Iscrpak propilena je rastao u periodu od 12. do 15. lipnja (4,67 t) nakon čega nastupa pad te ponovni rast. U nastavku će se na slikama 3.1. do 3.4. sagledati isključivo utjecaj aditiva za svaki iscrpak u periodu od 11. do 19. lipnja. Grafovi prikazuju količine po satu (plava linija) i prosječne, tj. dnevne količine (narančasta linija) iscrpaka u odnosu na dodatak aditiva.



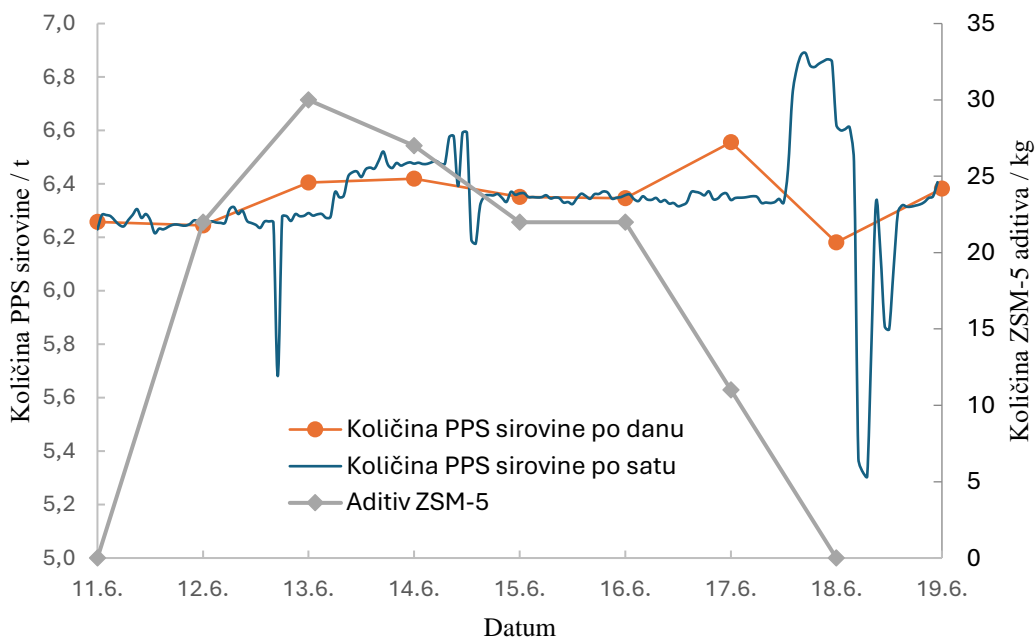
Slika 3.1. Promjena količine ukupnih plinova dodatkom ZSM-5 aditiva.

S obzirom na to da se ZSM-5 aditiv danas prvenstveno koristi za povećanje prinosa C_3 i C_4 frakcija, bilo je za očekivati da će ukupna količina plinova porasti. Prateći dnevne vrijednosti ukupnih plinova s količinom dodanog aditiva, uočava se u početku doziranja (12. lipnja) blagi rast iscrpka plinova, nakon čega 13. lipnja dolazi do naglog porasta jer se taj dan dodala najveća količina aditiva (30 kg). Smanjenjem količine doziranog aditiva, količina ukupnih plinova je doživjela blagi pad, no nije se značajnije promijenila. Dana 17. lipnja aditiv se dozirao u najmanjoj količini (11 kg), no porast količine nastalih plinova je posljedica početka doziranja HCU benzina.



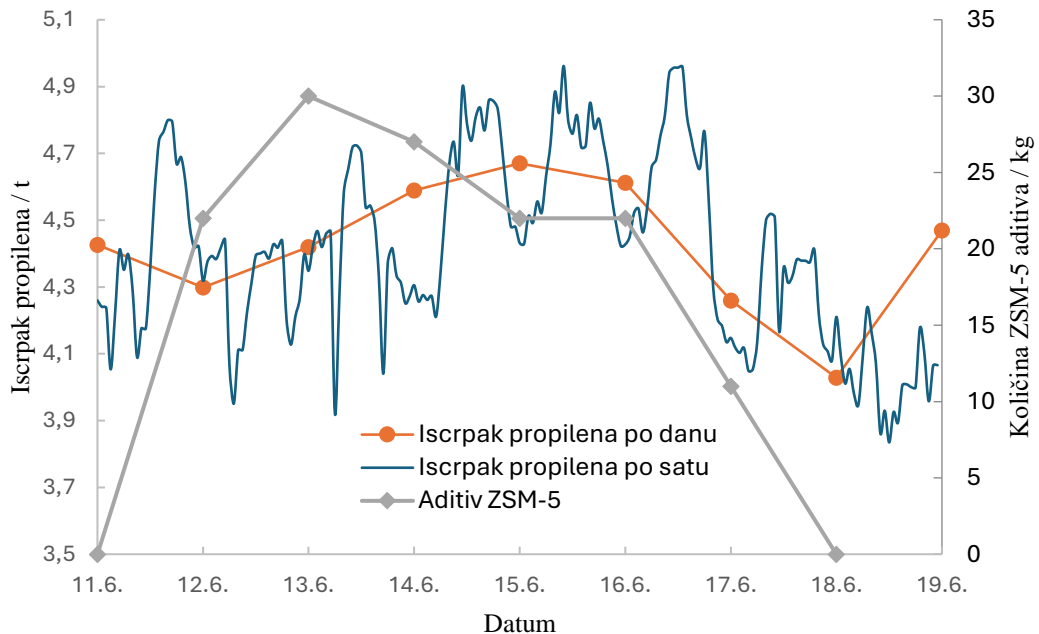
Slika 3.2. Promjena iscrpka benzina dodatkom ZSM-5 aditiva u promatranom razdoblju.

Iscrpak benzina je lagano opadao s doziranjem aditiva koji potiče intenzivnije katalitičko kreiranje. Kako zbog većeg cijepanja ugljikovodika nastaje više frakcija plina (C_1-C_4), frakcija benzina (C_5-C_{10}) opada. Dodatkom HCU benzina 17. lipnja uočava se nagli porast na iscrpku.



Slika 3.3. Promjena količine PPS sirovine dodatkom ZSM-5 aditiva.

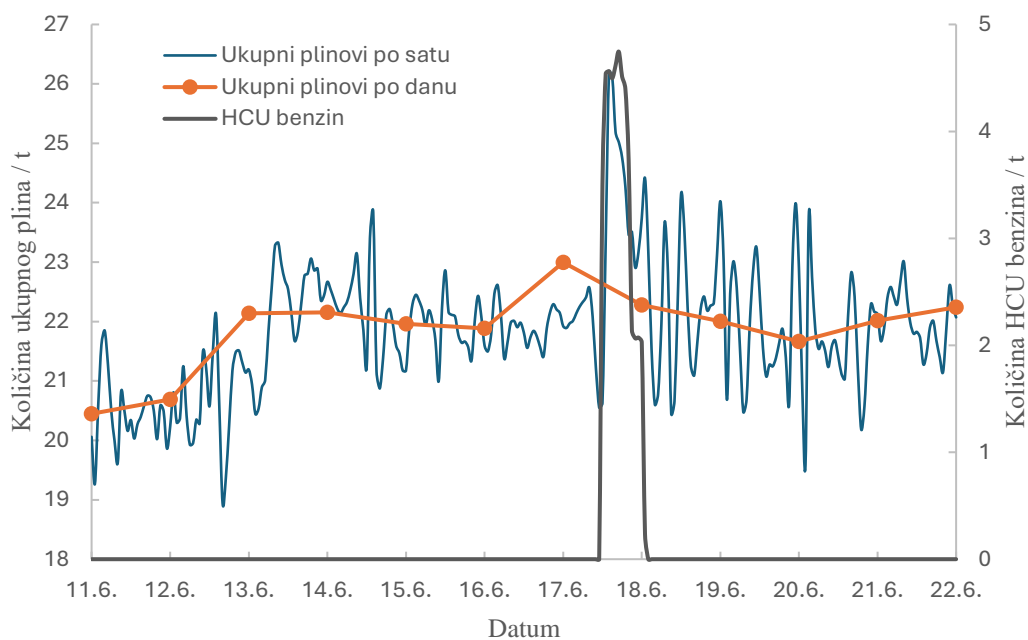
Količina PPS sirovine se u početku nije znatno mijenjala sve do početka doziranja aditiva, nakon čega dolazi do laganog porasta koji je u skladu s trendom porasta količine ukupnih plinova u istom periodu prikazanog na slici 3.1. Od 14. lipnja količina PPS sirovine se nije značajnije promijenila dok se nije počeo dozirati HCU benzin.



Slika 3.4. Promjena iscrpka propilena dodatkom ZSM-5 aditiva.

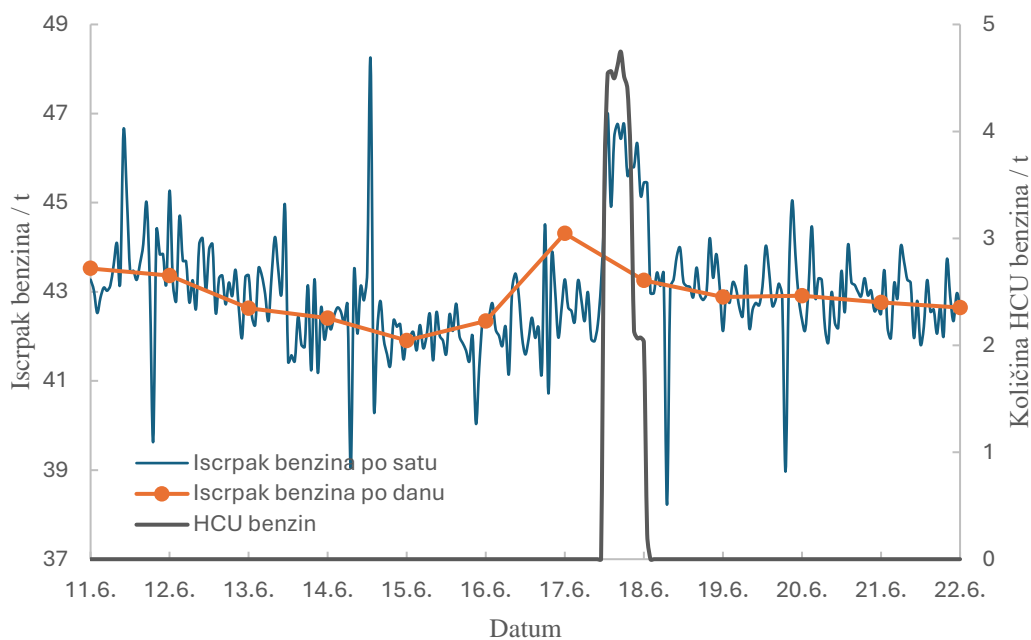
Početkom doziranja aditiva, iscrpak propilena je rastao do 15. lipnja kada je dosegao vrijednost od 4,67 t, nakon čega je padao zbog povećanja recirkulacije propilena natrag u PPS sirovinu.

Na slikama 3.5. do 3.8. prikazan je utjecaj HCU benzina za svaki iscrpak u periodu od 11. do 22. lipnja kako bi se napravila usporedba s periodom kada se dozirao ZSM-5 aditiv (12. do 17. lipnja) i s periodom nakon prestanka doziranja HCU benzina (19. do 22. lipnja).



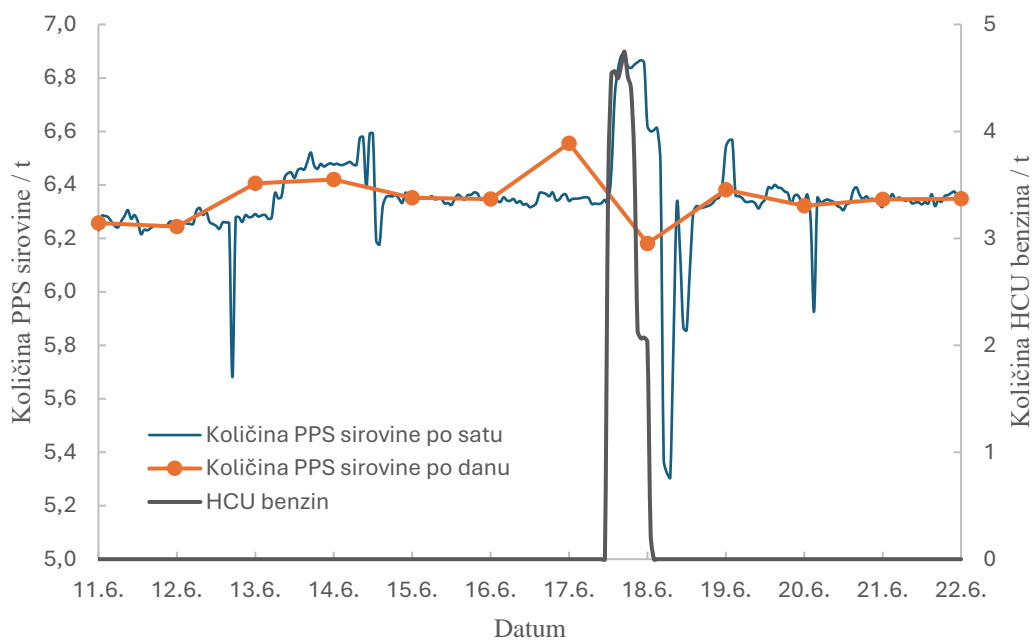
Slika 3.5. Promjena količine ukupnih plinova dodatkom HCU benzina.

Količina ukupnih plinova je porasla 12. lipnja kada se počeo dozirati ZSM-5 aditiv, nakon čega je dodatno porasla 17. lipnja zbog početka doziranja HCU benzina. HCU benzin, kao i ZSM-5 aditiv, uzrokuje nastajanje veće količine plina. Količina ukupnih plinova po satu u periodu od 17. do 18. lipnja je imala najveću oscilaciju, nakon čega značajno oscilira zbog navedenih promjena u sustavu. S obzirom na to da nastali plinovi nakon izlaska iz FCC reaktora, preko frakcionatora, odlaze na sekciju koncentracije plina, u kojoj je kapacitet za prihvatanje plinova ograničen, bilo je potrebno prestati s doziranjem HCU benzina zbog previše nastalog plina.



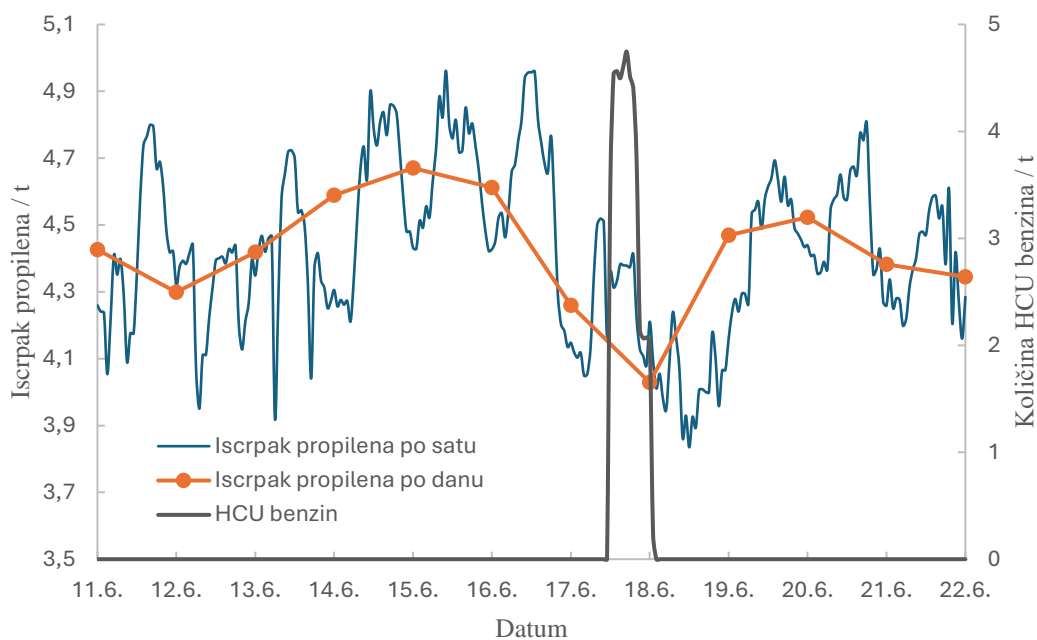
Slika 3.6. Promjena iscrpka benzina dodatkom HCU benzina u promatranom razdoblju.

Iscrpak benzina je doživio lagani pad za vrijeme doziranja aditiva od 12. do 16. lipnja, nakon čega 17. lipnja slijedi nagli porast s vrijednosti 42,35 t na 44,31 t zbog početka doziranja HCU benzina. Na prikazanoj slici 3.6. iscrpak benzina po satu to potvrđuje. Količina doziranog HCU benzina u navedenom periodu od 17. do 18. lipnja prikazana je na dijagramu te se uočava da je njezin maksimalni iznos tada bio 4,75 t. Od 19. do 22. lipnja uočava se kako se iscrpak benzina ustalio, za razliku od prethodnog perioda (do 19. lipnja) kada se vide oscilacije koje su uzrokovale promjene u konačnoj količini benzina.



Slika 3.7. Promjena količine PPS sirovine dodatkom HCU benzina.

Količina PPS sirovine je porasla dodatkom aditiva (slika 3.3.), no veći porast je uzrokovalo doziranje HCU benzina (slika 3.7.). U periodu doziranja HCU benzina, povećala se i recirkulacija propilena u PPS sirovinu, što je također imalo utjecaja na povećanje ukupne količine PPS sirovine. Kao kod količine ukupnih plinova, tako i ovdje, može se uočiti da je prestankom doziranja HCU benzina količina PPS plinova varirala, no od 19. lipnja količina PPS sirovine se ustalila oko konstantne vrijednosti.



Slika 3.8. Promjena iscrpka propilena dodatkom HCU benzina.

Sa slike se uočava kako je ZSM-5 aditiv pozitivno utjecao na iscrpak propilena koji je rastao u periodu od 12. do 15. lipnja, nakon čega je opao zbog povećanja recirkulacije propilena čiji će se utjecaj objasniti u nastavku. Kako HCU benzin uzrokuje povećanje količine ukupnih plinova (slika 3.5.), pa tako i količine PPS sirovine (slika 3.7.), za očekivati je da će se povećati i iscrpak propilena. Zbog spomenute recirkulacije, iscrpak propilena u periodu od 16. do 18. lipnja je naglo opao (slika 3.8.).

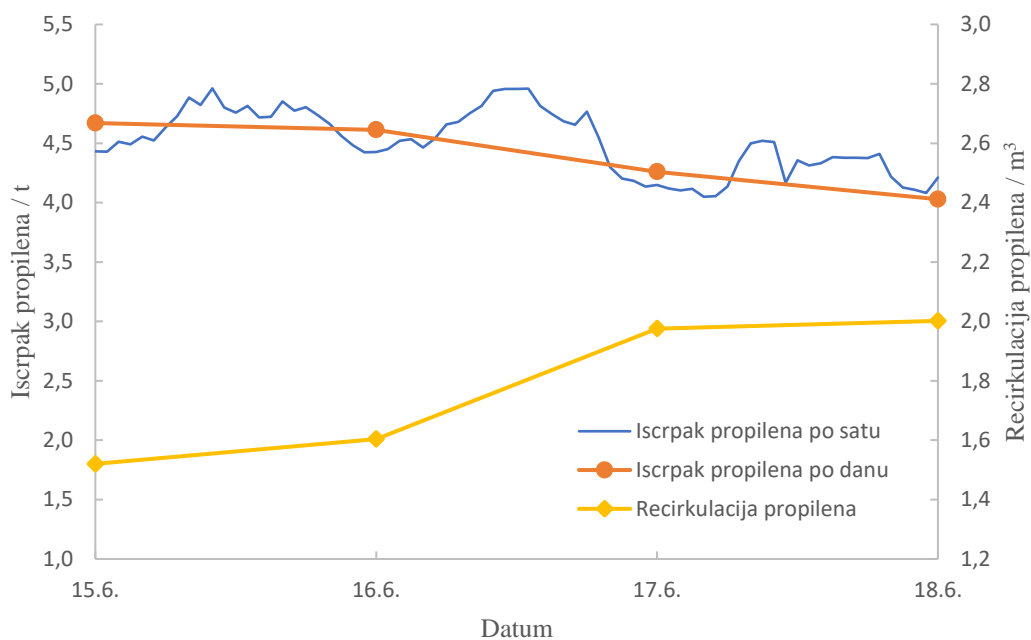
3.2. Recirkulacija propilena

Za vrijeme doziranja ZSM-5 aditiva i HCU benzina sagledavane su vrijednosti recirkulacije propilena. Posebno se analizirao odnos recirkulacije i iscrpka propilena, odnosno utjecaj povećanja recirkulacije na količinu proizvodnog propilena. U tablici 3.6. prikazane su prosječne vrijednosti recirkulacije i iscrpka propilena u periodu od 11. do 18. lipnja.

Tablica 3.6. Količina recirkulacije i iscrpka propilena.

Datum	Recirkulacija propilena / $\text{m}^3 \text{ dan}^{-1}$	Iscrpak propilena / t dan^{-1}
11.6.2024.	1,43	4,43
12.6.2024.	1,40	4,30
13.6.2024.	1,44	4,42
14.6.2024.	1,51	4,59
15.6.2024.	1,52	4,67
16.6.2024.	1,60	4,61
17.6.2024.	1,98	4,26
18.6.2024.	2,00	4,03

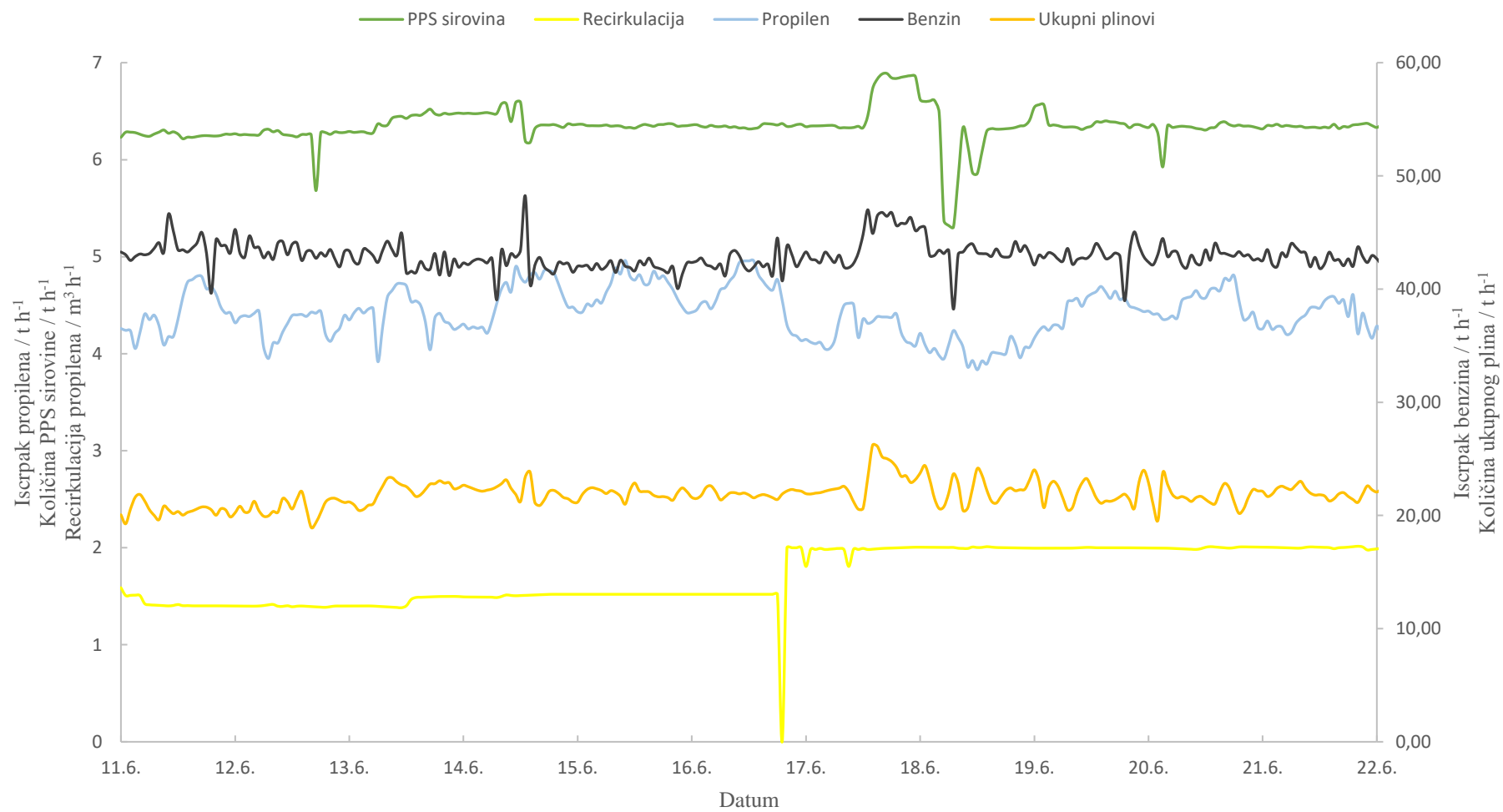
Iz prikazanih vrijednosti uočava se da na početku nije bilo velikih promjena u protocima recirkulacije, za razliku od iscrpka propilena koji je za to vrijeme rastao zbog doziranja ZSM-5 aditiva. Veća razlika u protocima recirkulacije uočava se tek 17. lipnja, kada je protok porastao s $1,60 \text{ m}^3 \text{ dan}^{-1}$ na vrijednost od $1,98 \text{ m}^3 \text{ dan}^{-1}$, a količina propilena je opala na vrijednost od 4,26 t. Dana 18. lipnja protok recirkulacije je iznosio $2,00 \text{ m}^3 \text{ dan}^{-1}$, a iscrpak propilena dodatno je opao na vrijednost od 4,03 t. Na slici 3.9. može se uočiti jasniji prikaz utjecaja recirkulacije na iscrpak propilena.



Slika 3.9. Utjecaj recirkulacije propilena na iscrpak propilena.

Dakle, povećanje recirkulacije propilena u PPS sirovinu uzrokuje smanjenje količine proizvedenog propilena jer se jedan dio proizvoda vraća na početak postrojenja PPS. Vrijedi i obrnuto, smanjenjem recirkulacije povećava se iscrpak propilena.

Na slici 3.10. prikazani su protoci u m^3 tj. u tonama po satu svih iscrpaka koji su se spominjali u ovom poglavlju u periodu od 11. do 22. lipnja. Vidljiv je utjecaj ZSM-5 aditiva na svaki iscrpak, no vidi se da su se najveće promjene dogodile 17. lipnja, kada se uz ZSM-5 aditiv počeo dozirati HCU benzin. Također se vide nestabilnosti u iscrpcima 18. lipnja zbog prestanka bilo kakvog doziranja. Sustav se tog dana vraćao u prvotno stanje i zbog toga su nastale određene oscilacije. Može se uočiti i povećanje recirkulacije krajem 16. lipnja te kako ona nije imala nikakav utjecaj na iscrpke u periodu od 19. do 22. lipnja. Prestankom uvođenja promjena u FCC proces, iscrpci su se ustalili oko konstantne vrijednosti te kasnije nije došlo do značajnije promjene u istima.



Slika 3.10. Protoci svih praćenih tokova u promatranom periodu od 11. do 22. lipnja 2024.

3.3. Analiza FCC sirovine

Fizikalno-kemijske analize FCC sirovine su se provodile kako bi se ustanovilo je li bilo kakvih odstupanja od normiranih granica u određenim značajkama i kako bi se pratio utjecaj njezinih svojstava na kvalitetu proizvoda. Ukoliko su sve vrijednosti unutar granica, na kvalitetu proizvoda benzina utjecale su isključivo provedene promjene. Analize su se u promatranom periodu provodile u određenim danima koji su navedeni u tablicama. U tablici 3.7. prikazani su dobiveni laboratorijski podatci gustoće, količine ukupnog sumpora i količine dušika u FCC sirovini.

Tablica 3.7. Laboratorijski rezultati analize FCC sirovine.

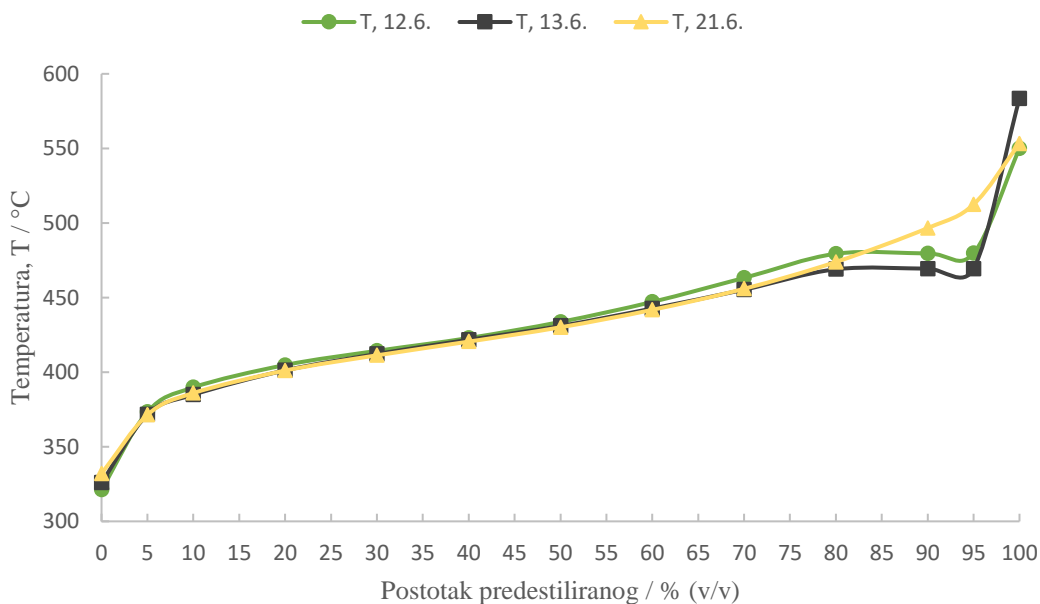
Datum	Gustoća pri 15 °C / kg m ⁻³	Količina ukupnog sumpora / mg kg ⁻¹	Količina dušika / mg kg ⁻¹
12.6.2024.	860,2	18	62
13.6.2024.	864,8	18	71
17.6.2024.	859,4	-	-
19.6.2024.	859,9	8	29

Gustoća je iznosila od 859,4 do 864,8 kg m⁻³, što je unutar normiranih granica prikazanih u tablici 2.1. Veća gustoća sirovine ukazuje na veći udio aromatskih ugljikovodika. Najveća vrijednost gustoće izmjerena je 13. lipnja te su takvu sirovinu sačinjavali nešto teži ugljikovodici. Kako FCC sirovinu sačinjava ostatak s postrojenja hidrokrekiranja i desulfurizirano vakuum plinsko ulje, sumpor je uklonjen već na tim postrojenjima, stoga se u sirovini za FCC proces sumpor nalazi u malim količinama. Najveća količina dušika iznosila je 71 mg kg⁻¹, što je također u normiranim granicama koje iznose 0-180 mg kg⁻¹.

U tablici 3.8. nalaze se rezultati destilacije FCC sirovine na temelju kojih su prikazane destilacijske krivulje na slici 3.11. Destilacijske krivulje ukazuju na raspon vrelišta sirovine koji može pomoći prilikom određivanja sastava.

Tablica 3.8. Rezultati destilacije FCC sirovine.

	Datum		
	12.6.2024.	13.6.2024.	21.6.2024.
Destilacijska značajka	Temperatura / °C		
Destilacija: Početak °C	321,2	326,0	332,0
5 %(v/v) predestiliranog	373,3	371,6	371,4
10 %(v/v) predestiliranog	389,8	384,9	386,0
20 %(v/v) predestiliranog	404,8	401,2	401,1
30 %(v/v) predestiliranog	414,3	412,2	411,3
40 %(v/v) predestiliranog	422,9	421,7	420,5
50 %(v/v) predestiliranog	433,7	431,0	430,1
60 %(v/v) predestiliranog	447,1	442,7	441,8
70 %(v/v) predestiliranog	463,2	455,3	455,9
80 %(v/v) predestiliranog	479,4	469,0	473,9
90 %(v/v) predestiliranog	479,6	469,4	496,6
95 %(v/v) predestiliranog	479,8	469,4	512,5
Destilacija: Kraj °C	550,0	583,5	553,3



Slika 3.11. Prikaz destilacijskih krivulja FCC sirovine.

Rezultati iz tablice 3.8. za navedena tri datuma su unutar normiranih granica. Niža temperatura ukazuje na prisutnost lakših ugljikovodika, dok viša temperatura ukazuje na prisutnost težih ugljikovodika. Najniži početak i kraj destilacije bio je 12. lipnja, što znači da je takva sirovina sadržavala nešto lakše ugljikovodike za razliku od preostala dva dana. Najveći raspon destilacije bio je 13. lipnja od 326,0 do 583,5 °C. S obzirom na to da je najviši kraj destilacije bio 13. lipnja i uspoređujući ovaj podatak sa spomenutom gustoćom sirovine u tablici 3.7. koja je taj dan također bila najviša, može se zaključiti da je 13. lipnja sirovina sadržavala nešto veću količinu težih ugljikovodika s višom temperaturom vrelišta.

3.4. Analiza FCC benzina

Analize FCC benzina su se provodile kako bi se ustanovilo jesu li navedene promjene imale utjecaja na njegovu kvalitetu koja je zadana normiranim granicama u tablici 2.1. U tablici 3.9. prikazani su podatci gustoće, količine ukupnog sumpora, tlaka para i korozivnosti dobivenog FCC benzina.

Tablica 3.9. Laboratorijski rezultati analize FCC benzina.

Datum	Gustoća pri 15 °C / kg m ⁻³	Količina ukupnog sumpora / mg kg ⁻¹	Tlak para / kPa	Korozivnost (Cu, 50 °C, 3h) / razred
12.6.2024.	727,4	1,5	58,8	1a
13.6.2024.	728,9	2,0	59,2	1a
14.6.2024.	726,3	1,8	57,8	1a
15.6.2024.	724,2	1,2	58,4	1a
16.6.2024.	722,1	0,8	58,5	1a
17.6.2024.	724,9	0,8	59,0	1a
18.6.2024.	723,9	1,0	59,6	1a
19.6.2024.	741,9	1,3	59,4	1a
20.6.2024.	724,4	1,3	58,6	1a
21.6.2024.	723,5	0,9	59,5	1a
22.6.2024.	722,6	1,1	58,7	1a

Gustoća FCC benzina se kreće u rasponu od 722,1 do 741,9 kg m⁻³ što je unutar normiranih vrijednosti. Usporedbom s gustoćom FCC sirovine, koja je u rasponu od 859,4

do 864,8 kg m⁻³, a s obzirom na to da se FCC sirovina kreirala na niže, lakše ugljikovodike koji sačinjavaju FCC benzin, bilo je i za očekivati da će se gustoća FCC benzina smanjiti. Količina sumporovih spojeva FCC benzina je u rasponu od 0,8 do 2,0 mg kg⁻¹, što iznosi puno manje od količine sumporovih spojeva u FCC sirovini gdje je vrijednost bila 18 mg kg⁻¹ te su zadovoljeni propisani kriteriji za kvalitetu benzina koji ograničavaju sadržaj sumpora ispod 10 mg kg⁻¹. Tlak para se kreće u vrijednostima od 57,8 do 59,6 kPa, a korozivnost benzina na bakru u odnosu na standard je u cijelom periodu bila razred 1a, što znači da su obje vrijednosti u skladu s normom.

Tablica 3.10. prikazuje rezultate destilacije FCC benzina pri atmosferskom tlaku.

Tablica 3.10. Rezultati početka destilacije i destilacijskih karakteristika FCC benzina od 95 % (v/v) predestiliranog

Datum	Destilacija: Početak °C	Destilacija: 95% (v/v) predestiliranog	Destilacija: Kraj °C	Destilacija: % (v/v) predestiliranog do 100 °C % (v/v)
12.6.2024.	37,0	177,5	190,5	62,0
13.6.2024.	37,0	186,0	200,5	62,0
14.6.2024.	41,0	186,0	200,0	59,0
15.6.2024.	38,0	170,0	180,0	65,0
16.6.2024.	39,0	170,0	176,0	61,0
17.6.2024.	40,0	170,0	182,0	64,0
18.6.2024.	39,0	177,0	185,0	62,0
19.6.2024.	38,0	180,0	185,0	60,0
20.6.2024.	37,0	175,0	194,0	62,0
21.6.2024.	35,0	177,0	191,0	63,0
22.6.2024.	37,0	169,0	185,0	64,0

Tijekom cjelokupnog trajanja proizvodnog procesa, vrijednosti početka destilacije su varirale u rasponu od 37,0 do 41,0 °C, a vrijednosti kraja destilacije u rasponu od 180,0 do 200,5 °C. Ako se rezultati usporede s destilacijom FCC sirovine iz tablice 3.8., može se uočiti kako je i kod FCC sirovine i kod FCC benzina kraj destilacije bio najviši 13. lipnja. Ovaj podatak dodatno ukazuje da je tog dana sirovina sadržavala nešto teže ugljikovodike. Također, može se uočiti kako su destilacijske karakteristike FCC benzina

u odnosu na destilacijske karakteristike FCC sirovine okarakterizirane nižim vrijednostima, što je u skladu s očekivanim, jer FCC benzin sadrži niže ugljikovodike u odnosu na sirovinu i stoga će imati niži raspon vrelišta.

U tablici 3.11. prikazan je sastav FCC benzina iskazan volumnim udjelima parafina, olefina, naftena, benzena i aromata za datume 12. i 22. lipnja.

Tablica 3.11. Rezultati sastava FCC benzina.

Datum	Količina parafina / % (v/v)	Količina olefina / % (v/v)	Količina naftena / % (v/v)	Količina benzena / % (v/v)	Količina aromata / % (v/v)
12.6.2024.	49,6	19,2	8,6	0,45	22,6
22.6.2024.	50,4	18,8	8,5	0,49	22,3

Sastav FCC benzina, za navedene datume u kojima su se provodile analize, vrlo se malo razlikuje. Iz priloženog se vidi kako FCC benzin najviše sačinjavaju parafini, a potom aromati i olefini koji predstavljaju visoko oktanske komponente koje su zaslužne za podizanje oktanskog broja, a samim time i za kvalitetu konačnog proizvoda benzina. Olefini inače nisu prisutni u FCC sirovini, već nastaju katalitičkim krekiranjem parafina u reaktoru. Uočava se kako je više olefina nastalo 12. lipnja kad se počeo dozirati aditiv ZSM-5 koji pospješuje krekiranje. Količina aromata, kao i olefina, vrlo je bitna zbog veće kvalitete benzina, no s obzirom na to da aromati stvaraju više koksa na katalizatoru potrebno ih je držati u normiranim granicama od 14 do 29 % (v/v). Rezultati analize svih udjela komponenti u skladu su s propisanim vrijednostima normi.

S obzirom na to da benzin predstavlja najvažniji proizvod FCC postrojenja, jedna od glavnih karakteristika koja definira njegovu kvalitetu je oktanski broj (OB). U tablici 3.12. navedene su vrijednosti istraživačkog i motornog oktanskog broja. Oba oktanska broja mjere se na istoj vrsti laboratorijskih motora, ali u različitim uvjetima rada, prilikom čega se uspoređuje jednolikost izgaranja uzorka s referentnim gorivom čiji je oktanski broj poznat. Istraživački oktanski broj (IOB) se određuje pod simuliranim uvjetima prosječno opterećenog vozila koje se kreće konstantnom brzinom, pri brzini vrtnje motora od 600 o min⁻¹. Motorni oktanski broj (MOB) se određuje pod simuliranim uvjetima velikih opterećenja vozila koje se kreće uzbrdo ili je u punom ubrzanju, pri brzini vrtnje

motora od 900 o min⁻¹. Kroz dobivene rezultate se sagledalo kako su provedene promjene u FCC procesu utjecale na vrijednost oktanskih brojeva benzina.

Tablica 3.12. Vrijednosti istraživačkog i motornog oktanskog broja FCC benzina.

Datum	Istraživački oktanski broj, IOB	Motorni oktanski broj, MOB
12.6.2024.	91,4	81,7
13.6.2024.	91,5	81,1
14.6.2024.	91,3	81,0
17.6.2024.	91,1	81,4
18.6.2024.	91,0	81,6
19.6.2024.	91,6	81,7
20.6.2024.	91,8	81,7
21.6.2024.	91,7	82,0

Normirane vrijednosti istraživačkog oktanskog broja (IOB) kreću se u intervalu od 90 do 93, a vrijednosti motornog oktanskog broja (MOB) u intervalu od 80 do 83. Prema dobivenim rezultatima u tablici 3.12., vrijednosti IOB su varirale u rasponu od 91,0 do 91,8, a vrijednosti MOB u rasponu od 81,0 do 82,0. Uočava se kako su navedene vrijednosti za oba OB u skladu s normiranim vrijednostima. U periodu doziranja ZSM-5 aditiva, oktanski brojevi su bili nešto viši (91,5) od perioda kada se u sustav dozirao HCU benzin (91,0). Za vrijeme vršenja doziranja ZSM-5 aditiva i HCU benzina, oktanski brojevi su imali nižu vrijednost (IOB=91,1, MOB=81,4) za razliku od perioda bez doziranja (IOB=91,8, MOB=82,0), no utjecaj ZSM-5 aditiva na oktanske brojeve benzina u sustavu može biti prisutan i do 10 dana nakon prestanka doziranja. Iz navedenog se može zaključiti kako u periodu doziranja, ZSM-5 aditiv i HCU benzin nisu utjecali na povećanje oktanskog broja, već samo na ukupnu količinu plina.

3.5. Analiza PPS sirovine

U tablici 3.13. dati su rezultati ispitivanja sastava PPS sirovine.

Tablica 3.13. Rezultati sastava PPS sirovine.

<i>Sastav PPS sirovine</i>	Datum		
	12.6.2024.	18.6.2024.	19.6.2024.
Količina propana / % (v/v)	19,15	19,28	21,93
Količina propena / % (v/v)	80,85	80,72	78,07
Količina C ₄ ugljikovodika / cm ³ m ⁻³	143,05	104,04	128,73
Količina etana / cm ³ m ⁻³	<0,35	<0,35	<0,35
Količina etena / cm ³ m ⁻³	<0,35	<0,35	<0,35
Količina acetilena / cm ³ m ⁻³	<0,35	<0,35	<0,35
Količina metilacetilena / cm ³ m ⁻³	<0,35	<0,35	<0,35
Količina butadiena / cm ³ m ⁻³	6,01	5,64	6,98
Količina propadiena / cm ³ m ⁻³	<0,35	<0,35	<0,35
Količina pentana / cm ³ m ⁻³	<0,35	<0,35	<0,35
Količina ciklopentandiena / cm ³ m ⁻³	<0,35	<0,35	<0,35
Količina CO / cm ³ m ⁻³	<0,20	<0,20	<0,20
Količina CO ₂ / cm ³ m ⁻³	<0,20	<0,20	0,29
Količina kisika / cm ³ m ⁻³	<0,20	0,78	0,2
Količina dušika / cm ³ m ⁻³	0,49	4,5	1,33
Količina vodika / cm ³ m ⁻³	<0,20	<0,20	<0,20
Količina fosfina / mg kg ⁻¹	<0,01	<0,01	<0,01
Količina arsina / mg kg ⁻¹	<0,01	<0,01	<0,01

PPS sirovinu sačinjava propan/propilen (C₃/C₃=) frakcija. Analizom te frakcije uočava se da sirovina za PPS postrojenje sadrži visok udio propilena u rasponu od 78,07 do 80,85 % (v/v) i niski udio propana u rasponu od 19,15 do 21,93 % (v/v). Ostatak sirovine sačinjavaju kisik, dušik, vodik, arsin, fosfin, CO i CO₂ te ugljikovodici u tragovima koji su navedeni u tablici 3.13. Ove zaostale komponente koje se nalaze u sastavu PPS sirovine uklanjaju se u adsorpcijskim zaštitnim posudama PP splitera kako bi se postigla što veća čistoća i zadovoljila kvaliteta proizvoda.

3.6. Analiza PPS proizvoda

S obzirom na to da je propilen vrlo važna petrokemikalija, koja se koristi u organskoj kemijskoj industriji, njegova čistoća mora zadovoljiti normirane vrijednosti od min. 99,8 % (v/v) propilena u konačnom proizvodu. Kako kvalitetu proizvoda ne određuje samo udio propilena, već i udio vlage, u tablici 3.14. prikazani su dobiveni rezultati ispitivanja kvalitete proizvoda.

Tablica 3.14. Udio propilena i vlage u proizvodu.

Datum	Udio propilena u proizvodu / % (v/v)	Udio vlage u proizvodu / mg kg ⁻¹
12.6.2024.	99,97	5
14.6.2024.	99,97	-
17.6.2024.	99,83	7
18.6.2024.	99,93	9
19.6.2024.	99,95	9
21.6.2024.	99,93	-

Udio propilena je tijekom svih dana provedbe analize bio iznad minimalne normirane vrijednosti. Uvidom u rezultate udjela propilena u PPS sirovini, prikazanih u tablici 3.13., može se uočiti kako je veći udio propilena u sirovini dao veći udio propilena u konačnom proizvodu. Najveći udio propilena u sirovini bio je 12. i 14. lipnja, što se može usporediti s podacima u tablici 3.14., gdje je najveći udio propilena također bio 12. lipnja, a iznosio je 99,97 % (v/v). Da bi se zadovoljila zahtijevana kvaliteta proizvoda, udio vlage ne smije prelaziti vrijednost od 10 mg kg⁻¹ (ppm). Iz tablice se vidi da je i udio vlage u ispitivanom periodu bio ispod normirane vrijednosti.

4. ZAKLJUČAK

Zadatak diplomskog rada bio je objasniti proces fluidiziranog katalitičkog kreiranja i razdvajanja smjese propan-propilen u INA Rafineriji nafte Rijeka te ispitati utjecaj doziranja ZSM-5 aditiva i HCU benzina iz postrojenja hidrokreiranja, kao i utjecaj recirkulacije propilena na konačni iscrpak propilena. Uz navedeno, tijekom proizvodnog procesa izvršile su se analize FCC sirovine, FCC benzina, PPS sirovine i konačnog proizvoda propilena. Na temelju provedenih promjena i izvršenih laboratorijskih analiza doneseni su sljedeći zaključci:

- Doziranje ZSM-5 aditiva je utjecalo na povećanje količine ukupnih plinova i količinu PPS sirovine kao i na konačni iscrpak propilena, ali je smanjilo iscrpak benzina.
- Doziranje HCU benzina je dodatno povećalo količinu ukupnih plinova i količinu PPS sirovine kao i iscrpak benzina, no iscrpak propilena se smanjio zbog povećanja recirkulacije propilena u tom periodu.
- Istovremeno doziranje ZSM-5 aditiva i HCU benzina uzrokuje nastajanje prevelike količine plinova prelazeći kapacitet sekcije koncentracije plina, stoga ih nije poželjno zajedno dozirati.
- Svi rezultati provedenih laboratorijskih analiza su u vrijednostima granica propisanih normom. Veća gustoća FCC sirovine i FCC benzina te viša temperatura kraja destilacije upućuje na prisutnost težih ugljikovodika.
- Analizom kvalitete FCC benzina je ustanovljeno da doziranje ZSM-5 aditiva i HCU benzina nije imalo utjecaja na povećanje oktanskog broja benzina, već samo na povećanje količine plinova.
- Analizom sastava PPS sirovine i kvalitete proizvoda propilena, ustanovljeno je da proizvod propan-propilen postrojenja predstavlja gotovo čisti propilen (iznad 99,8 % (v/v)), dok je vlaga uklonjena ispod graničnih vrijednosti. Time se omogućava distribucija proizvedenog propilena zahtjevanе kvalitete na tržište kao temeljne sirovine za proizvodnju petrokemijskih proizvoda.

5. LITERATURA

1. *Z. Janović*, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011, str. 18-120.
2. *E. Cerić*, Nafta, procesi i proizvodi, IBC d.o.o., Sarajevo, 2012, str. 3-285.
3. *I. Klarić*, Tehnološki procesi organske industrije, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2018, str. 25-55.
4. URL:<https://www.pobjeda.me/clanak/prva-naftna-busotina-22-kilometra-od-obale> (13.5.2024).
5. *V. Đekić*, Rafinerija nafte Rijeka – europski pionir u preradi crnog zlata, pregledni članak, UDK: 665.6/.7(497.5 Rijeka)«18/19».
6. Tehničko – tehnološko rješenje postojećeg postrojenja INA – industrija nafte d.d. Rafinerija nafte Rijeka, ECOINA d.o.o., Zagreb, 2013.
7. URL:<https://www.ina.hr/o-kompaniji/temeljne-djelatnosti/od-proizvodnje-i-prerada-do-prodaje-naftnih-derivata/> (1.6.2024.)
8. URL:<https://www.energetika-net.com/energetsko-gospodarstvo/dovrsetak-modernizacije-rijecke-rafinerija-tek-iduće-godine> (1.6.2024.).
9. URL:<https://www.enciklopedija.hr/clanak/krekiranje> (8.7.2024).
10. *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. 49-63.
11. Tehnološki priručnik za kontinuirani rad postrojenja, FCC kompleks, INA Industrija nafte d.d. Rafinerija nafte Rijeka
12. Tehnološki priručnik za kontinuirani rad postrojenja, Propan – propilen splitter, INA Industrija nafte d.d. Rafinerija nafte Rijeka
13. The Grace Davison Guide to Fluid Catalytic Cracking, Part Two, W. R. Grace & Co., Columbia, Maryland, 1993, str. 155-161.
14. *S. Horvat*, Simulation Report Rijeka Refinery Propane Propylene Splitter, INA Industrija nafte d.d., 2020.