

Optimizacija procesnih parametara katalitičkog reformiranja benzina

Miličević, Nikolina

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:167:302673>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**OPTIMIZACIJA PROCESNIH PARAMETARA KATALITIČKOG
REFORMIRANJA BENZINA**

DIPLOMSKI RAD

NIKOLINA MILIČEVIĆ

Matični broj: 322

Split, prosinac 2022.

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

**OPTIMIZACIJA PROCESNIH PARAMETARA KATALITIČKOG
REFORMIRANJA BENZINA**

DIPLOMSKI RAD

NIKOLINA MILIČEVIĆ

Matični broj: 322

Split, prosinac 2022.

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

**OPTIMIZATION OF PROCESS PARAMETERS OF CATALYTIC
GASOLINE REFORMING PROCESS**
DIPLOMA THESIS

NIKOLINA MILIČEVIĆ

Parent number: 322

Split, December 2022

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij Kemijсka tehnologija: smjer Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijско inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско tehnološkog fakulteta održanoj 25. ožujka 2022.

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

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

OPTIMIZACIJA PROCESNIH PARAMETARA KATALITIČKOG REFORMIRANJA BENZINA

Nikolina Miličević, broj indeksa 322

Sažetak: Proces katalitičkog reformiranja jedan je od najvažnijih procesa u naftnoj industriji. On omogućuje proizvodnju motornog benzina u većim količinama s obzirom na velike zahtjeve tržišta. U Rafineriji nafte Rijeka 1984. godine izvršena je modifikacija postrojenja *Platforming 2*, čime je omogućen rad pri znatno nižem tlaku (do 17 bara u visokotlačnom separatoru). Niži tlak za posljedicu ima veće iscrpke vodika i reformata, ali i pojačano koksiranje katalizatora.

U laboratorijima Rafinerije nafte Rijeka provedene su eksperimentalne analize za niskooktanski benzin i reformat benzin. Te analize uključuju: određivanje gustoće, destilacijskih krivulja, određivanje količine ukupnog sumpora, dušika, vode, parafina, olefina, naftena, aromata, olova i žive. Drugi dio rada zahtijevao je praćenje procesnih parametara kao što su: tlak u visokotlačnoj sekciji, temperaturu pojne smjese na ulazu u reaktore, omjer vodika i ugljikovodika (H_2/CH) i dr. Optimizacijom procesnih parametara utvrđeno je da tlak u visokotlačnoj sekciji ne utječe na vrijednost istraživačkog oktanskog broja (IOB-a), već da vrijednost IOB-a ovisi o temperaturi pojne smjese na ulazu u reaktor kao i o kapacitetu postrojenja. Viši tlak u visokotlačnoj sekciji znači veću čistoću vodika koja omogućuje da se pri istom omjeru H_2/CH smanji stvaranje koks i zadrže vrijednosti iscrpka vodika i reformata.

Ključne riječi: Rafinerija nafte Rijeka, niskooktanski benzin, reformat benzin, hidroobrada benzina, katalitičko reformiranje, istraživački oktanski broj (IOB)

Rad sadrži: 102 stranica, 43 slike, 30 tablica i 18 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Branka Andričić - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Marija Ćosić - član
3. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić - član, mentor

Datum obrane: 5. 12. 2022.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate study of Chemical Technology, orientation Materials

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

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

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

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

OPTIMIZATION OF PROCESS PARAMETERS OF CATALYTIC GASOLINE REFORMING PROCESS

Nikolina Miličević, index number 322

Abstract: Catalytic reforming represents one of the most significant processes in the oil industry. It enables the production of gasoline in quantities high enough to satisfy the market demands. At the Rijeka Oil Refinery, a modification of the Platforming 2 complex had been carried out in 1984, which enabled production at considerably lower working pressure (up to 17 bar in the high-pressure separator). Lower working pressure leads to higher hydrogen and reformate yield, but also to increased coking of the catalyst. Experimental analyses of the low-octane gasoline and reformate gasoline were performed at the Rijeka Oil Refinery laboratories. The analyses included: measurement of density, distillation curves, total sulphur, nitrogen, water, paraffin, olefin, naphthene, aromatic, lead and mercury content. The second part of the thesis required the monitoring of process parameters, such as: pressure in high-pressure section, reactor entrance temperature, hydrogen/hydrocarbons ratio (H₂/CH) quotient, etc. Through the optimization of process parameters, it was determined that the pressure in high-pressure section does not influence the value of research octane number (RON). Instead, RON was dependant on the reactor entrance temperature, as well as the capacity of the complex. Higher pressure in the high-pressure section signifies increased hydrogen purity, which in turn leads to lower coke formation, while the H₂/CH ratio remains the same, along with the hydrogen and reformate yield

Key words: Rijeka Oil Refinery, low-octane gasoline, reformate gasoline, hydrotreatment of gasoline, catalytic reforming, research octane number (RON)

Thesis contains: 102 pages, 43 figures, 30 tables and 18 references

Original in: Croatian

Defence committee: December 5th, 2022

1. Branka Andričić, Full professor, Ph.D.- chair person
2. Marija Ćosić, Associate professor, Ph.D. - member
3. Nataša Stipanelov Vrandečić, Full professor, Ph.D. - supervisor

Defence date:

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

*Diplomski rad je izrađen u Rafineriji nafte Rijeka i na Zavodu za organsku tehnologiju
Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu.*

ZAHVALA

Promatrajući sve što se događalo prethodnih pet godina mogu samo biti zahvalna svojim roditeljima, braći i sestri koju su na mom fakultetskom putu bili moj najveći oslonac, podrška i bez kojih ovo ništa ne bi bilo moguće.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Nataši Stipanelov Vrandečić na pruženoj pomoći i podršci prilikom izrade diplomskog rada, kao i svim djelatnicima Rafinerije nafte Rijeka na čelu s Katjom Cvitanović, dipl. inž. kem. tehnol. koji su na nesebičan način dijelili svoja znanja i iskustva.

Svakako, jedno veliko hvala svim profesoricama i profesorima koje sam susretala u ovih pet godina u učionicama i hodnicima Kemijsko-tehnološkog fakulteta. Hvala Vam što ste nas prije svega naučili kako biti dobar čovjek, a tek onda sve ostalo vezano za područje kemijskog inženjerstva.

Hvala svim mojim kolegama i kolegicama na nezaboravnim trenucima smijeha i šala. Posebne slike i događaji s našeg stručnog putovanja zauvijek će ostati urezani u mom srcu.

I na kraju veliko hvala svim mojim prijateljima, a posebno mojoj cimerici Ivi, jer sve ovo smo postigle zajedno!

„Bez mene ne možete učiniti ništa“ (Iv 15, 5)

ZADATAK:

1. Objasniti dobivanje reformat benzina procesom katalitičkog reformiranja.
2. Tijekom trajanja probne proizvodnje u procesu katalitičkog reformiranja benzina svakodnevno izvršiti analizu sirovine (pojne smjese) i proizvoda (reformat benzina) određivanjem:
 - gustoće (HRN EN ISO 3675:2002)
 - destilacijske krivulje (HRN EN ISO 3402:2019)
 - količine ukupnog sumpora (HRN EN ISO 209846:2019)
 - količine dušika (ASTM D 4629)
 - količine vode (HRN EN ISO 12937:2001)
 - količine aromata (ASTM D6839), količine olefina, parafina i naftena (ASTM D 6839)
 - količine olova (IP224)
 - količine žive.
3. Tijekom trajanja cijelog probnog rada bilježiti sljedeće parametre:
 - kapacitet postrojenja
 - temperaturu ulaska pojne smjese
 - tlak u visokotlačnoj sekciji
 - omjer vodika i sirovine (H_2/CH omjer)
 - kvalitetu reformata, određivanjem istraživačkog oktanskog broja (RON, HRN EN ISO 5164:2014), motornog oktanskog broja (MON, HRN EN ISO 5163 i ASTM D 2700) te kemijskog sastava benzina (PONA analiza, ASTM D 6839).
4. Tijekom rada potrebno je:
 - korigirati početak destilacije niskooktanskog benzina (*unifinata*) prema 85 °C,
 - odnos vodika i ugljikovodika (H_2/CH) održavati na 5,2-5,3, ali regulirati čistoću vodika na visokotlačnom separatoru (313-V-006),
 - tlak u visokotlačnoj sekciji (VTS) *Reforming 2* postrojenja održavati između 2,4 i 2,7 bara, pratiti iscrpke i oktanske brojeve
 - promotriti utjecaj ulazne temperature pojne smjese u reaktorima na oktanske brojeve i iscrpke vodika i reformata.

SAŽETAK

Proces katalitičkog reformiranja jedan je od najvažnijih procesa u naftnoj industriji. On omogućuje proizvodnju motornog benzina u većim količinama s obzirom na velike zahtjeve tržišta. U Rafineriji nafte Rijeka 1984. godine izvršena je modifikacija postrojenja *Platforming 2*, čime je omogućen rad pri znatno nižem tlaku (do 17 bara u visokotlačnom separatoru). Niži tlak za posljedicu ima veće iscrpke vodika i reformata, ali i pojačano koksiranje katalizatora.

U laboratorijima Rafinerije nafte Rijeka provedene su eksperimentalne analize za niskooktanski benzin i reformat benzin. Te analize uključuju: određivanje gustoće, destilacijskih krivulja, određivanje količine ukupnog sumpora, dušika, vode, parafina, olefina, naftena, aromata, olova i žive. Drugi dio rada zahtijevao je praćenje procesnih parametara kao što su: tlak u visokotlačnoj sekciji, temperaturu pojne smjese na ulazu u reaktore, omjer vodika i ugljikovodika (H_2/CH) i dr. Optimizacijom procesnih parametara utvrđeno je da tlak u visokotlačnoj sekciji ne utječe na vrijednost istraživačkog oktanskog broja (IOB-a), već da vrijednost IOB-a ovisi o temperaturi pojne smjese na ulazu u reaktor kao i o kapacitetu postrojenja. Viši tlak u visokotlačnoj sekciji znači veću čistoću vodika koja omogućuje da se pri istom omjeru H_2/CH smanji stvaranje koksa i zadrže vrijednosti iscrpka vodika i reformata.

Ključne riječi: Rafinerija nafte Rijeka, niskooktanski benzin, reformat benzin, hidroobrada benzina, katalitičko reformiranje, istraživački oktanski broj (IOB)

SUMMARY

Catalytic reforming represents one of the most significant processes in the oil industry. It enables the production of gasoline in quantities high enough to satisfy the market demands. At the Rijeka Oil Refinery, a modification of the Platforming 2 complex had been carried out in 1984, which enabled production at considerably lower working pressure (up to 17 bar in the high-pressure separator). Lower working pressure leads to higher hydrogen and reformat yield, but also to increased coking of the catalyst. Experimental analyses of the low-octane gasoline and reformat gasoline were performed at the Rijeka Oil Refinery laboratories. The analyses included: measurement of density, distillation curves, total sulphur, nitrogen, water, paraffin, olefin, naphthene, aromatic, lead and mercury content. The second part of the thesis required the monitoring of process parameters, such as: pressure in high-pressure section, reactor entrance temperature, hydrogen/hydrocarbons ratio (H_2/CH), etc. Through the optimization of process parameters, it was determined that the pressure in high-pressure section does not influence the value of research octane number (RON). Instead, RON was dependant on the reactor entrance temperature, as well as the capacity of the complex. Higher pressure in the high-pressure section signifies increased hydrogen purity, which in turn leads to lower coke formation, while the H_2/CH ratio remains the same, along with the hydrogen and reformat yield.

Key words: Rijeka Oil Rafinery, low-octane gasoline, reformat gasoline, hydrotreatment of gasoline, catalytic reforming, research octane number (RON)

Sadržaj

1. OPĆI DIO	1
1.1. Nafta.....	1
1.2. Vrste rafinerija.....	2
1.2.1. Jednostavna rafinerija.....	2
1.2.2. Kompleksna rafinerija	3
1.2.3. Rafinerije duboke konverzije.....	3
1.3. Rafinerija nafte Rijeka (RNR).....	5
1.4. Katalitičko reformiranje	7
1.4.1. Reakcijski mehanizam katalitičkog reformiranja	7
1.4.2. Katalizatori	10
1.5. Proces hidroobrade (<i>Unifining 2</i>)	12
1.5.1. Visokotlačna sekcija	17
1.5.2. Niskotlačna sekcija	20
1.6. Platforming 2.....	22
1.6.1. Reaktorska sekcija	28
1.6.2. Sekcija stabilizacije.....	30
2. EKSPERIMENTALNI DIO	33
2.1. Određivanje gustoće niskooktanskog benzina i reformat benzina pomoću areometra	33
2.1.1. Priprema uzorka i aparature.....	34
2.1.2. Mjerenje.....	35
2.1.3. Izračun.....	37
2.2. Određivanje karakteristika destilacije kod atmosferskog tlaka	39
2.2.1. Priprema uzorka i aparatura.....	40
2.2.2. Mjerenje.....	43
2.2.3. Izračun.....	43

2.3. Određivanje količine sumpora reformat benzina	45
2.3.1. Aparatura.....	45
2.3.2. Reagensi i kemikalije	46
2.3.3. Mjerenje.....	46
2.4. Određivanje dušika metodom oksidativnog spaljivanja i kemiluminescencije ...	48
2.4.1. Aparatura.....	48
2.4.2. Reagensi i kemikalije	48
2.4.3. Mjerenje.....	49
2.4.4. Izračun.....	49
2.5. Određivanje vode metodom <i>Karl Fischerove</i> kolumetrijske titracije	50
2.5.1. Priprema uzorka.....	50
2.5.2. Aparatura.....	51
2.5.3. Mjerenje.....	51
2.5.4. Izračun.....	52
2.6. Određivanje olova u lakim naftnim destilatima metodom ekstrakcije s ditizonom i kolorimetrije	53
2.6.1. Aparatura i reagensi	53
2.6.2. Mjerenje.....	53
2.6.3. Izračun.....	55
2.7. Određivanje žive pomoću AMA 254.....	56
2.7.1. Priprema uređaja za ispitivanje.....	56
2.7.2. Mjerenje.....	56
2.7.3. Izračun.....	57
2.8. Određivanje količine parafina, olefina, aromata i naftena	58
2.8.1. Aparatura.....	58
2.8.2. Reagensi	59
2.8.3. Mjerenje.....	60

2.8.4. Izračun.....	62
2.9. Određivanje oktanskog broja reformat benzina	63
2.9.1. Aparatura.....	63
2.9.2. Reagensi i kemikalije	65
2.9.3. Postavke motora i standardni uvjeti instrumenta.....	65
2.9.4. Mjerenje.....	66
2.9.5. Izračun.....	67
2.10. Dijagram cjevovoda i instrumentacije u Rafineriji nafte Rijeka	68
3. REZULTATI I RASPRAVA	69
4. ZAKLJUČAK	100
5. LITERATURA.....	101

UVOD

Reformiranje benzina jedan je od najvažnijih i najzastupljenijih rafinerijskih postupaka, a njegov proizvod, reformat benzin sastavnica je motornog benzina s udjelom višim od 30 %. Benzinska frakcija vrelišta 85–180 °C dobivena primarnom destilacijom nafte, kao i neki proizvodi sekundarnih konverzijskih procesa (benzinske frakcije katalitičkog kreiranja, hidrokreiranja) imaju niske vrijednosti oktanskog broja (OB) i ne mogu se koristiti za namješavanje u motorne benzine. Stoga se podvrgavaju procesu katalitičkog reformiranja. Sirovine imaju OB u rasponu od 20 do 60 budući da imaju visok sadržaj n-parafina i naftena, a nizak sadržaj aromata. Procesom katalitičkog reformiranja (engl. *Reforming*) dolazi do kemijske pretvorbe ugljikovodika, odnosno promjene sastava benzina. Sastav benzina mijenja se preko niza kemijskih reakcija uz prisutnost katalizatora što za posljedicu ima povećavanje udjela aromatskih ugljikovodika i izoparafina. Na ovaj način raste oktanski broj reformat benzina.

Proces katalitičkog reformiranja benzina u Rafineriji nafte Rijeka provodi se kontinuirano na postrojenju *Unifining 2* i *Platforming 2*. Postrojenje *Unifining 2* koristi se za hidroobradu sirovine, (teški benzin) koja ide na proces katalitičkog reformiranja. Na *Platforming 2* postrojenju hidroobrađeni teški benzin (*unifinat 2*) podvrgava se procesu reformiranja. Svrha optimizacije procesnih parametara u procesu katalitičkog reformiranja benzina u Rafineriji nafte Rijeka je produženje životnog vijeka katalizatora i optimizacija rafinerijskog sustava vodika.

U daljnjem dijelu rada opisivat će se proces katalitičkog reformiranja benzina uz pomoć dijagrama cjevovoda i instrumentacije, (engl. *Piping and Instrumentation Diagram*), potom eksperimentalne analize kao i posljedice optimizacije procesnih parametara. Procesni parametri koji se optimiziraju su tlak u visokotlačnoj sekciji i temperatura ulaksa pojne smjese u reaktore na ulazu u reaktore. Promjena vrijednosti navedenih parametara utjecat će na iscrpke vodika i reformat benzina.

1. OPĆI DIO

1.1. Nafta

Nafta je kapljevita do polučvrsta prirodna tvar, nalazi se u zemljinoj kori i najčešće je zeleno-smeđe do smeđe-crne boje.¹ Naftu većinski čine spojevi ugljika i vodika, odnosno ugljikovodici. Smatra se da sadrži preko tri tisuće ugljikovodika od kojih je oko 600 strukturno identificirano.² Molekule ugljikovodika mogu sadržavati i do 60 ugljikovih atoma, a molekulska masa je u rasponu od 16 do 10 000. Tri najvažnije skupine ugljikovodika koji se nalaze u nafti su parafini, cikloparafini (nafteni, cikloalkani) i aromatski ugljikovodici. Uz temeljne ugljikovodične spojeve u nafti su prisutni i manje poželjni neugljikovodični spojevi. Oni se nalaze u težim frakcijama i u nehlapljivim destilacijskim ostacima nafte. U neugljikovodične spojeve ubrajaju se sumporovi, dušikovi, kisikovi spojevi te je u malim udjelima prisutan velik broj različitih metala. Uporabni naftni proizvodi dobivaju se procesima prerade nafte koji se provode u složenim tehnologijskim cjelinama, rafinerijama. Procesni prerade nafte mogu se podijeliti na procese odvajanja (separacijski procesi), procese pretvorbe (konverzijski procesi) i procese obrade (procesni čišćenja).

Procesi odvajanja (separacijski procesi) su procesi u kojima se naftne sastavnice odvajaju prema fizikalnim svojstvima, bez kemijskih promjena u veličini i strukturi molekula ugljikovodika.³ Procesom atmosferske destilacije dolazi do razdvajanja sirove nafte u više frakcija zbog različitih temperatura vrelišta, a pritom molekule ostaju nepromijenjene. Nakon destilacije, dobivene frakcije idu dalje u sekundarne procese konverzije i procese čišćenja.¹

Procesi pretvorbe (konverzijski procesi) su sekundarni procesi kojima se mijenja veličina i/ili struktura ugljikovodika. S obzirom na vrstu kemijske pretvorbe postoje procesi cijepanja većih molekula u manje (parno krekiranje, katalitičko krekiranje), procesi pregradnje molekula (katalitičko reformiranje, izomerizacija), te procesi pri kojima se manje molekule međusobno povezuju (alkilacija i polimerizacija).¹

Procesi obrade (procesni čišćenja) također pripadaju grupi sekundarnih procesa, a u njih se ubrajaju procesi obrade vodikom (hidrodesulfurizacija), procesi oksidacije destilacijskih ostataka (pretvorba sumporovodika), procesi pri dobivanju mineralnih baznih ulja (dearomatizacija, deparafinacija, deasfaltacija) i kemijske metode (npr. sulfonacija aromata).¹

1.2. Vrste rafinerija

Rafinerije su tvornice za preradu nafte u kojima se iz godine u godinu radi na moderniziranju i rekonstrukciji postrojenja. Razlog tome je svakodnevni rast potrošnje naftnih derivata kao i težnja za očuvanjem okoliša.²

Postoje tri vrste rafinerija:

1. jednostavne rafinerije,
2. kompleksne rafinerije,
3. rafinerije duboke konverzije.

1.2.1. Jednostavna rafinerija

Jednostavna rafinerija ili engl. *hydroskimming refinery* najjednostavniji je tip rafinerije. Procesi koji se odvijaju u ovakvim rafinerijama su: atmosferska destilacija, obrada plinova, obrada benzina (hidrodesulfurizacija, HDS), katalitičko reformiranje i hidrodesulfurizacija plinskih ulja.² Proizvodi jednostavne rafinerije s masenim postocima prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Proizvodi jednostavne rafinerije⁴

Proizvodi	% m/m
Loživi plin	1,8
Propan/butan (UNP)	1,6
Bazni benzin	2,0
Motorni benzin	15,9
Mlazno gorivo	9,8
Dizelsko gorivo	25,3
Ulje za loženje	43,3

Iz tablice je vidljivo da je maseni postotak ulja za loženje 43,3 % što upućuje na neisplativost ove rafinerije, jer skoro 45 % derivata dobivenih iz nafte je jeftinije od same nafte. Ako se uz navedeno uzmu u obzir i troškovi kemikalija, energije i radne snage tada ova rafinerija ne može biti ekonomična. Danas, ovakav oblik rafinerije ne postoji.⁴

1.2.2. Kompleksna rafinerija

Kompleksna rafinerija ima procese koje ima i jednostavna rafinerija, a uz njih ima još i procese za konverziju atmosferskog ostatka u vrijednije proizvode, a to su: vakuum destilacija, hidrodosulfurizacija vakuum plinskih ulja, katalitičko krekiranje (FCC) s alkilacijom i lom viskoznosti.² U tablici 2 prikazani su maseni postoci proizvoda kompleksne rafinerije s katalitičkim krekiranjem.

Tablica 2. Proizvodi kompleksne rafinerije s FCC⁴

Proizvodi	% m/m
Loživi plin	4,4
Propan/butan (UNP)	2,9
Motorni benzin	36,2
Mlazno gorivo	9,6
Plinsko ulje (dizel)	27,2
Ulje za loženje	18,8
Sumpor	0,9

Ovaj tip rafinerije proizvodi dosta manje ulja za loženje u odnosu na jednostavnu rafineriju. Proizvodnja motornog benzina je veća, a količina plinskog ulja se neznatno povećala. Kompleksna rafinerija može umjesto katalitičkog krekiranja i alkilacije imati procese hidrokrekiranja i izomerizacije s ciljem proizvodnje većih količina plinskog ulja. S ovakvom tehnologijom i procesima u kompleksnim rafinerijama mogu se postići veoma kvalitetni motorni benzini i dizel goriva, ali je problem kvaliteta ulja za loženje. Problem u ulju za loženje je sumpor u iznosu od 1,0 % m/m, a problem je riješen pomoću rafinerija s dubokom konverzijom.⁴

1.2.3. Rafinerije duboke konverzije

Početak 2000. godina u Europi se donose stroge mjere zaštite okoliša koje su se najviše odnosile na dopuštenu vrijednost sumpora i ograničenu emisiju štetnih plinova u naftnim derivatima.³ Te mjere kompleksne rafinerije nisu mogle pratiti pa su se uz dodatne procese one modernizirale u rafinerije duboke konverzije. Novi procesi su:

hidrokreiranje, koksiranje i deasfaltacija. Njihova zadaća je pretvaranje vakuum ostataka u visoko vrijedne tzv. bijele proizvode ili sirovine za FCC. U tablici 3 prikazani su maseni postoci proizvoda dobivenih u rafinerijama duboke konverzije s hidrokreiranjem vakuum ostatka.⁴

Tablica 3. Proizvodi rafinerije duboke konverzije s hidrokreiranjem vakuum ostatka⁴

Proizvodi	% m/m
Loživi plin	4,1
Propan/butan (UNP)	3,4
Motorni benzin	30,3
Mlazno gorivo	9,5
Dizelsko gorivo	46,1
Ulje za loženje	5,2
Sumpor	1,4

Rafinerije duboke konverzije proizvode minimalne količine ulja za loženje kao što je prikazano u tablici 3. Osim malih količina ulja za loženje bitno je naglasiti da je sadržaj sumpora u njemu manji od 1 %. Također, u odnosu na ostale rafinerije ova rafinerija proizvodi puno više dizelskog goriva nego motornog benzina što odgovara današnjim potrebama stanovništva. Umjesto hidrokreiranja može biti i proces koksiranja vakuum ostatka. Takva rafinerija duboke konverzije koja uključuje proces koksiranja ne proizvodi ulje za loženje nego koks.⁴

1.3. Rafinerija nafte Rijeka (RNR)

INA (Industrija nafte d.d.) ima dvije rafinerije koje su smještene u Sisku i Rijeci. Rafinerija nafte Rijeka (RNR) nalazi se na morskoj obali te ima pristup luci za brodove i cjevovodnom sustavu JANAF (Jadranski naftovod d.d.).⁵ Površinom se proteže na 3 km² na poluotoku Urinju. Sirovina za preradu dolazi s otoka Krka putem Jadranskog naftovoda te se u rafineriji prevodi u gotov proizvod. Rafinerija nafte Rijeka osnovana je 1882. godine i treća je rafinerija po starosti u Europi. Razlog njezinog nastanka je potreba mađarskog dijela Austro-Ugarske monarhije za naftnim derivatima. Prva nafta za preradu u RNR stigla je 1883. godine iz Philadelphije, a to je ujedno i godina kada je RNR postala prvi europski pogon za preradu nafte na industrijski način.⁶

Procesi i procesna tehnologija su kroz dugi niz godina sve do danas napredovali ovisno o potrebama stanovništva. Tako, Rafinerija nafte Rijeka danas ima tehničke jedinice u kojima se odvijaju glavne djelatnosti rafiniranja ulja i plinova, a to su: odsoljavanje, destilacija (*atmosferska-topping III* i vakuumska), izomerizacija, katalitički *reforming* (*Unifining I i II*, *Platforming I i II*, frakcionacija reformata), procesi obrade vodikom (HDS i blagi *hidrokreking*), *hidrokreking*, katalitičko kreiranje u fluidiziranom sloju (FCC), lom viskoznosti (*visbreaking*), proizvodnja vodika, obrada proizvoda (obrada *UNP-Merox V i VI*, obrada FCC benzina- *Merox VII*), *koking* (izgradnja postrojenja u tijeku), proizvodnja sumpora (obrada kiselog plina aminom, jedinice za proizvodnju sumpora- *Claus I i II*), sustavi *blow-down*, baklja, energetski sustav (proizvodnja vodene pare i električne energije). Ostale djelatnosti u RNR su: skladištenje i rukovanje materijalima (dorada), prijem sirovina i otprema derivata (cestovni, željeznički, brodski cjevovodni transport), vodoopskrbni sustav, kemijska priprema vode (postrojenje za demineralizaciju vode), proizvodnja instrumentalnog zraka i postrojenje za obradu otpadnih voda. Sve navedene djelatnosti koje se obavljaju u RNR upućuju da se radi o rafineriji duboke konverzije. Dio Rafinerije nafte Rijeka prikazan je na slici 1.



Slika 1. Rafinerija nafte Rijeka (RNR)⁷

1.4. Katalitičko reformiranje

Kako bi se povećao oktanski broj, odnosno kvaliteta benzina, benzinska frakcija ide na proces katalitičkog reformiranja. Ovaj proces pripada procesima sekundarne prerade nafte i nalazi se u grupi procesa kojima je osnova pregradnja molekula određenim kemijskim reakcijama. Katalitičko reformiranje uspješno je provedeno tek kada je oktanski broj značajno povećan. Proizvod katalitičkog reformiranja je reformat benzin koji se namješava u motorni benzin s iznosom višim od 30 % . Sastav sirovine (pojne smjese) i proizvoda prikazan je u tablici 4.

Tablica 4. Sastav sirovine i proizvoda katalitičkog reformiranja benzina¹

Sastav	Sirovina, % (v/v)	Proizvod, % (v/v)
Parafini	45-55	~20
Izoparafini	5-10	~15
Nafteni	20-40	~10
Aromati	10-15	~50
Benzen	<1	~5

Primarni benzin ima oktanski broj do 60, a nakon procesa reformiranja reformat benzin može imati oktanski broj 100, zbog promjene sastava koja je vidljiva u tablici 4.

Proces dobivanja reformat benzina u RNR provodi se kontinuirano na postrojenjima *Unifining 2* i *Platforming 2*. Postrojenje *Unifining 2* koristi se za hidroobradu sirovine (teški benzin) koja ide na proces katalitičkog reformiranja. Na *Platforming 2* postrojenju hidroobrađeni teški benzin (*unifinat 2*) ide direktno na procese reformiranja.

1.4.1. Reakcijski mehanizam katalitičkog reformiranja

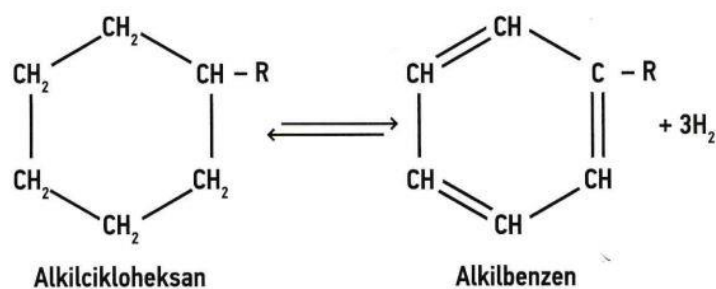
Procesom katalitičkog reformiranja dolazi do pregradnje molekula pomoću kemijskih reakcija uz prisutnost katalizatora. Reakcije reformiranja mogu se podijeliti u više skupina, a to su:

- a) dehidrogenacija naftena,
- b) izomerizacija parafina i naftena,

- c) dehidrociklizacija parafina,
- d) reakcije hidrokrekiranja.¹

a) Dehidrogenacija naftena

Dehidrogenacija naftena je brza endotermna reakcija koja se odvija uz metalni katalizator. Nafteni su najpoželjniji spojevi u sirovini za *reforming* jer reakcijama dehidrogenacije stvaraju aromate i vodik (slika 2).² Aromati povećavaju oktanski broj reformat benzina, a vodik se koristi za hidroobradu (postrojenje *Unifining 2*) sirovine za katalitički *reforming*. Reakcijama dehidrogenacije pogoduju viša temperatura, niži tlak i smanjenje omjera H₂/CH. Aromati se formiraju iz različitih polaznih tvari, ali je zadnji korak dehidrogenacija cikloheksana.⁸



Slika 2. Reakcija dehidrogenacije naftena²

b) Izomerizacija naftena i parafina

Reakcije izomerizacije nisu od velike važnosti u procesu katalitičkog reformiranja. One samo daju međuproizvode koji se daljnjim reakcijama pregradnje pretvaraju u aromate i niže parafine (slika 3). Ove reakcije su blago egzotermne, pa im pogoduju niske temperature, a koriste obje funkcije katalizatora, metalnu (oksidoredukcijsku) i kiselu. Ovim reakcijama ne nastaje vodik.

katalizatora vršila se spaljivanjem koksa u inertnoj atmosferi pomoću kisika.² Kako bi se smanjila mogućnost stvaranja koksa, reformiranje se provodilo pri visokom tlaku, ali posljedica visokog tlaka bio je niskooktanski benzin. Zbog potražnje za kvalitetnijim benzinom, s većim oktanskim brojem, rafinerije su bile primorane povećati aktivnost i stabilnost katalizatora. Tako su u rafinerijski sustav uvedeni bimetalni katalizatori na bazi platine i renija koju su vrlo osjetljivi na sumpor i vlagu te se zbog toga sirovina za proces katalitičkog reformiranja mora hidrodesulfurizirati. Umjesto renija u bimetalnom katalizatoru može biti kositar (Sn), iridij (Ir) ili germanij (Ge).¹ Na stabilnost katalizatora utječe sinteriranje metala i taloženje koksa. Visoka temperatura i velik udio klorida uzrokuju sinteriranje metala (Pt, Re) što dovodi do trajne deaktivacije katalizatora. Hidrokreiranjem dolazi do taloženja koksa čije nastajanje ubrzava i visoka temperatura.

1.5. Proces hidroobrade (*Unifining 2*)

Unifining 2 je postrojenje u Rafineriji nafte Rijeka za hidroobradu teškog benzina koji je onečišćen spojevima sumpora, dušika, kisika, metala, itd. Sirovine za ovaj proces čišćenja su:

- Benzin temperature vrelišta od 70 do 170 °C i krekirani benzini zbog uklanjanja otrova katalizatora katalitičkog reformiranja,
- srednji destilati, zbog smanjenja sumpora, povećavanja stabilnosti i postizanja boljih svojstava izgaranja,
- teški destilati zbog smanjenja udjela dušika i sumpora i dobivanja proizvoda s većim udjelom vodika.⁸

Sirovina, teški benzin je bistra kapljevina karakterističnog mirisa po benzinu i koristi se kao pojna smjesa za proces koji se odvija na postrojenju *Unifining 2*. Kako bi se smanjila mogućnost koksiranja, u ulaznoj smjesi procesa hidroobrade potrebno je održavati određenu količinu sumpora dodatkom disulfida (dimetildisulfid).

Katalizator kod *Unifining 2* procesa je na osnovi nikla i molibdena (NiMo katalizator) uz aluminijev oksid (nosač), u čvrstom je agregatnom stanju, u obliku granula. Svojstva ovog katalizatora prikazana su u tablici 5.

Tablica 5. Svojstva NiMo katalizatora kod procesa hidroobrade na *Unifining 2* postrojenju⁸

Svojstva	Vrijednost
Gustoća	< 1 g/cm ³
Granice eksplozivnosti	Nije eksplozivno
Topljivost u vodi	Nije topljivo
Temperatura samozapaljenja	80 °C

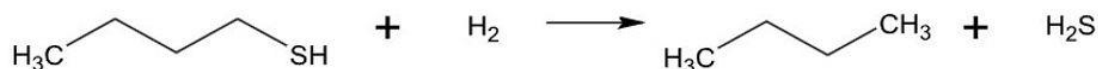
Deaktivacija katalizatora mjeri se smanjenjem relativne efikasnosti katalizatora kod fiksnih procesnih uvjeta, nakon određenog vremena njegovog korištenja. Razlog zbog kojeg dolazi do deaktivacije katalizatora je nakupljanje koksa na aktivnim centrima, a on nastaje nepoželjnim reakcijama krekiranja. Također, do deaktivacije može doći i

kemijskim reakcijama nečistoća iz pojne smjese s komponentama katalizatora. U normalnom radu količina koksa od 5 % je prihvatljiva, a sadržaj ugljika na katalizatoru mora se ograničiti na 10 % za regeneraciju katalizatora. Ukoliko je koncentracija ugljika na katalizatoru veća od navedene vrijednosti, smanjuje se čvrstoća katalizatora za vrijeme procesa i razdoblja regeneracije. Kada ukupna količina arsena dosegne vrijednost od oko 1,5 % potrebna je zamjena katalizatora novim. Starenje katalizatora prvo utječe na reakcije uklanjanja dušika, potom na reakcije zasićenja olefina i na kraju na reakcije desulfurizacije. Druga indikacija starenja katalizatora je usporedba boje produkta hidroobrade u jednom vremenskom razdoblju. Boja proizvoda postaje sve tamnija starenjem katalizatora.

Razlikuje se šest tipova reakcija hidroobrade kod *Unifining 2* procesa:

a) Uklanjanje sumpora

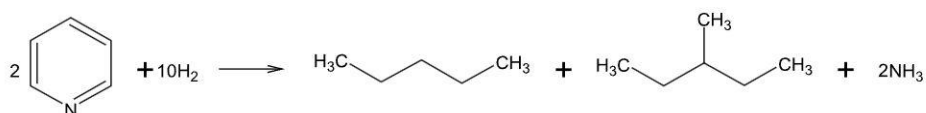
U obrađenoj procesnoj smjesi za *Platforming 2* postrojenje, dopuštena količina sumpora u niskooktanskom benzinu je do 0,5 mg/kg, dok se u komercijalne svrhe sumpor uklanja do razine od 1-2 mg/kg. Mehanizam uklanjanja sumpora prikazan je na slici 6.⁸



Slika 6. Reakcija uklanjanja sumpora iz niskooktanskog benzina⁸

b) Uklanjanje dušika

Uklanjanje dušika teže je u odnosu na sumpor, a maksimalno dopuštena količina dušika je 0,5 mg/kg. Na slici 7 prikazana je kemijska reakcija uklanjanja piridina.

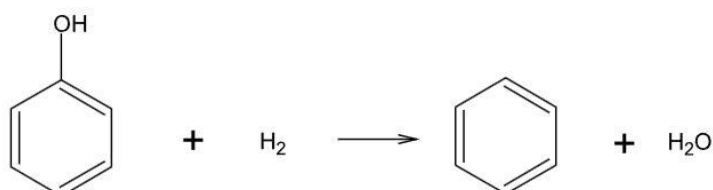


Slika 7. Reakcija uklanjanja piridina iz niskooktanskog benzina⁸

Na ovaj način se mogu ukloniti pirol i metilamin uz nastajanje amonijaka.

c) Uklanjanje kisika

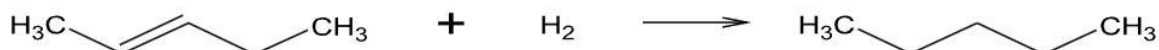
Ovim reakcijama se uklanja organski vezan kisik, hidrogenacijom C-O veze uz nastajanje vode i aromatskih molekula, slika 8.



Slika 8. Reakcija uklanjanja kisika iz niskooktanskog benzina ⁸

d) Zasićenje olefina

Benzini koji dolaze s primarne prerade nafte sadrže samo tragove olefina, a reakcija zasićenja olefina je egzotermna i po brzini je jednaka reakciji uklanjanja sumpora. Primjer reakcije zasićenja olefina prikazana je na slici 9 .



Slika 9. Reakcija zasićenja olefina⁸

e) Uklanjanje metala

Metali se nalaze u obliku metalo-organskih spojeva, vjerojatno se uklanjaju dekompozicijom, ali točan mehanizam nije poznat. Metali se talože na katalizatoru fizikalnom adsorpcijom i kemijskom reakcijom (kemisorpcijom). Katalizator može adsorbirati na sebe količinu metala od 2-3 % vlastite mase. Ako se postigne navedeno, katalizator mora biti zamijenjen novim.

f) Uklanjanje halogena

Organski halogeni uklanjaju se znatno teže od sumpora. Nastali anorganski halidi uklanjaju se injektiranjem vode i na ovaj način se smanjuje mogućnost korozije i onečišćenja opreme. Zbog navedenog obavezan je rad pumpe za doziranje kondenzata. Ukoliko u sustavu postoji velika količina klorida potrebno je dodati amonijak.⁸

Navedene reakcije odvijaju se različitim brzinama, najbrža reakcija je desulfurizacija, a najsporija uklanjanje dušika.

Procesne varijable koje se prate i reguliraju kod procesa hidroobrade benzina su:

- tlak,
- temperatura,
- kvaliteta sirovine,
- H₂/CH omjer i
- prostorna brzina.

Tlak u reaktoru ovisi o sirovini koja se prerađuje. Ako se kao pojna smeja koristi teški benzin s postrojenja za atmosfersku destilaciju tlak u reaktoru je od 20 do 30 bara. Ukoliko teški benzin sadrži dosta sumpora i olefina, tlak mora biti viši. Krekirani benzini zbog velike količine sumpora i dušika zahtijevaju tlakove i do 55 bara.

Temperatura na ulazu u reaktor kod *Unifininga 2* postrojenja je 276 °C, a ona doseže vrijednost i do 344 °C na ulazu u reaktor pri kraju ciklusa. Reakcije krekiranja postaju zastupljenije iznad 340 °C i zbog njih dolazi do rekombinacije i stvaranja merkaptana. Kako katalizator stari, opadaju željena svojstva proizvoda, pa se stoga podiže ulazna temperatura u reaktoru. U jednom trenutku ni podizanje temperature neće utjecati na kvalitetu proizvoda i tada je potrebna regeneracija katalizatora. Regeneracija se najčešće obavlja prosijavanjem katalizatora. Reakcije desulfurizacije započinju pri 240 °C i kompletne su pri 340 °C. Razgradnja klorida (koncentracije do 10 mg/kg) i zasićenje olefina zahtijeva isti raspon temperatura. Nešto više temperature potrebne su kod spojeva s kisikom i dušikom. Veći udio kisika i dušika u pojnim smjesama zahtjeva tretiranje pri višim tlakovima i pri nižoj prostornoj brzini (engl. *liquid hourly space velocity, LHSV*).⁸

Kvaliteta pojne definira uvjet pri kojima će se obavljati hidroobrada benzina na *Unifining 2* postrojenju. Ako se kvaliteta pojne smjese mijenja, zbog prerade različitih tipova nafte, potrebno je mijenjati temperaturu i tlak na ulazu u reaktor.

Minimalni H₂/CH omjer zasnovan je na utrošku vodika, tendenciji stvaranja koksa na katalizatoru i željenoj kvaliteti proizvoda. Pod pretpostavkom da se radi o čistom vodik, teški benzin sa sadržajem sumpora do 1000 mg/kg zahtijeva minimalni omjer od 42 Nm³/m³. H₂/CH omjer ide do 75 Nm³/m³ dok se za krekirane benzine omjer penje i do 500 kako bi se u potpunosti uklonili dušik i sumpor uz veliku čistoću vodika (> 70 %). Ako omjer nije dovoljno velik on se može nadomjestiti podizanjem temperature na ulazu u reaktor uz uvjet da se ne može raditi ispod 276 °C i omjerom manjim od 42,5 Nm³/m³.⁸

Prostorna brzina (*LSHV*) ovisi o brzini i tipu reakcija, a može se definirati sljedećim izrazom:

$$LSHV = \frac{\text{volumen šarže na sat}}{\text{volumen katalizatora}} \quad (1)$$

LSHV je mjerilo količine benzina (pojne smjese) koja prođe preko dane količine katalizatora u određenom vremenu. Ona pokazuje koliko vremenski katalizator i sirovina budu u kontaktu.⁴ Ukoliko se prostorna brzina promjeni (promjena količine sirovine po satu), radi uštede energije ulazna temperatura u reaktor R-1 može se prilagoditi prema izrazu 2:

$$\ln\left(\frac{LHSV_1}{LHSV_2}\right) = 0,04 * (T_1 - T_2) \quad (2)$$

gdje su:

*T*₁- temperatura na ulazu u *R-1* kod *LSHV*₁

*T*₂- temperatura na ulazu u *R-1* kod *LSHV*₂

1.5.1. Visokotlačna sekcija

Procesni tokovi hidroobrade benzina na *Unifining 2* postrojenju opisani su kroz dvije sekcije, a to su visokotlačna (reaktorska sekcija) i niskotlačna sekcija (sekcija za *stripiranje* proizvoda). Reaktorska sekcija i njezini procesni tokovi prikazani su na slici 10.

Sirovina vrelišta od 85 °C do 175 °C iz spremnika S-124/125/126/127, tlači se crpkom 312-P-001-A/B preko prefiltera (312-V-006) i koalestera, posude za sjedinjavanje smjese (312-V-007), te izmjenjivača topline 312-E-A/F u peć 312-F-001. Količina sirovine regulira se pomoću regulatora protoka 312-FC-1023. S tlačne strane kompresora (312-K-001 A/B) dolazi plin bogat vodikom koji se miješa sa sirovinom. Nakon njihovog miješanja, smjesa odlazi u snop izmjenjivača topline 312-E-001-A/F. Kompresor 312-K-001 A/B ima ulogu održavanja recirkulacije plina bogatog vodikom (92-99 % v/v) kroz čitavo postrojenje. Peć 312-F-001 osigurava smjesi sirovine i plina potrebnu toplinu za sve reakcije koje će se odvijati unutar reaktora 312-R-001. Kombinirana pojna smjesa iz peći dolazi na vrh reaktora. Temperatura na izlazu iz peći regulira se pomoću regulatora temperature 312-TC-1005 koji je povezan s regulacijskim ventilom za dovod plina. Količina plina se automatski podešava, dok se alternativno ručno može regulirati plin.⁸

Nakon izlaska iz reaktora, reaktorski proizvod (reformirana procesna smjesa i recirkulirajući plin), odlazi preko izmjenjivača topline za kombiniranu procesnu smjesu 312-E-001 A/F, preko zračnog hladnjaka 312-EA-002 i vodenog hladnjaka (kondenzatora) 312-E-002 u visokotlačni separator 312-V-001. Iz separatora 312-V-001 izdvaja se kondenzat koji se crpkom 312-MP-002 A/B dozira u reaktorski proizvod prije zračnog hladnjaka 312-EA-002 radi uklanjanja amonijevih soli s površine izmjenjivača.

U djelomično ohlađeni proizvod prije zračnog hladnjaka 312-EA-002 uz instrument za regulaciju tlaka 312-PC-1028 dozira se tzv. *make-up* vodik. Taj vodik dovodi se s *Platforming 2* postrojenja ili kao vodik 99,9 % čistoće sa PSA 1 (engl. *Pressure switch adsorber*). Njegova funkcije je održavanje parcijalnog tlaka, tj. on nadomješta vodik koji se troši na kemijske reakcije, te održava ukupni tlak u sustavu.⁸

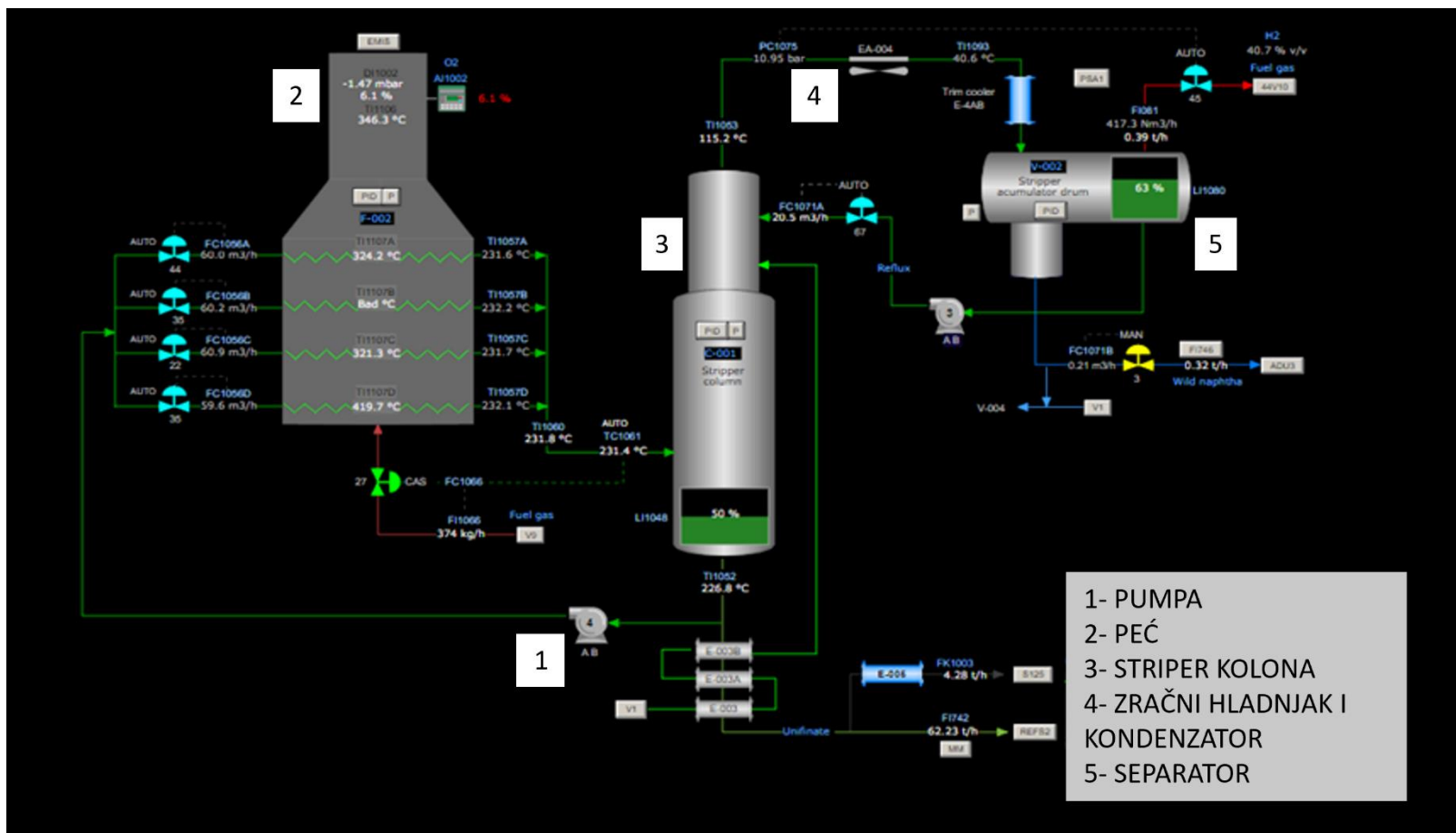
U visokotlačnom separatoru 312-V-001 odvija se fizikalna separacija kapljevite i plinske faze. Kapljevita faza odlazi preko regulatora razine 312-LC-1033 i izmjenjivača topline 312-E-003 u kolonu za *stripiranje* 312-C-001 prikazanu na slici 11. Ukoliko je u visokotlačnom separatoru prisutna vodena faza ona se preko regulatora razine 312-LC-1032 na produženom nastavku separatora ispušta u posudu i odlazi na postrojenje za obradu otpadnih voda. Alarm za visoki nivo 312-LI-1037 služi kao zaštita kompresora. Plinska faza bogata vodikom ide na usis kompresora 312-K-001 A/B i nazad u proces, a višak plina odlazi u sustav loživog plina preko 312-PC-1036, ili na PSA1. Količina plina zabilježi se na 312-FI-1100.⁸

1.5.2. Niskotlačna sekcija

Niskotlačna sekcija ili sekcija za *stripiranje* proizvoda dio je *Unifining 2* postrojenja i prikazana je na slici 11.

Dno *striper* kolone (312-C-001) zagrijava se recirkulacijom većeg dijela toka proizvoda te iste *striper* kolone kroz peć 312-F-002. Recirkulacija se odvija pomoću pumpe 312-P-004A/B koja tlači proizvod preko regulatora protoka 312-FC-1056A/B/C/D u peć u 312-F-002 i natrag na dno *striper* kolone 312-C-001. Na izlazu iz peći nalazi se instrument za regulaciju temperature 312-TC-1061. Pomoću peći 312-F-002 osigura se dovoljna toplina za isparavanje i separaciju lakih ugljikovodika kroz kolonu 312-C-001. Ugljikovodici s vrha kolone preko zračnog hladnjaka 312-EA-004 A/B i vodenog hladnjaka (kondenzatora) 312-E-004 odlaze u separator 312-V-002. U tok vršnog proizvoda prije vodenog hladnjaka (kondenzatora) dozira se inhibitor korozije. U separatoru 312-V-002 dolazi do razdvajanja pod uvjetima temperature i tlaka koji vladaju u tom sustavu. Tlak u cijelom niskotlačnom sustavu regulira 312-PC-1075 koji propušta višak plina s vrha separatora 312-V-002 u sustav loživog plina. S dna kolone kapljevita faza tlači se pomoću pumpe 312-P-003A/B kao refluks (povrat) na vrh kolone 312-C-001 uz regulaciju protoka refluksa pomoću regulatora 312-FC-1071A.⁸

U izduženom dijelu posude 312-V-002 skuplja se voda koja odlazi na daljnja postrojenja. Na dnu kolone 312-C-001 skuplja se proizvod *unifinat* (hidroobrađeni benzin). Jedan dio hidroobrađenog benzina ide dalje kao sirovina na *Platforming 2* postrojenje, a jedan dio ide u peć za zagrijavanje dna kolone. Produkt napušta *striper* kolonu i prolazi kroz niz izmjenjivača 312-E-003 u kojima izmjenjuje toplinu s ulazom u *striper* kolonu 312-C-001.



Slika 11. Shematski prikaz niskotlačne sekcije za *stripiranje* proizvoda kod *Unifining 2* postrojenja

1.6. Platforming 2

U Rafineriji nafte Rijeka *Platforming 2* je proces poluregenerativnog tipa s tri reaktora. Postrojenje *Platforming 2* izgrađeno je 1970. godine. Tadašnji parametri procesa su bili drugačiji nego danas. Tlak na visokotlačnom separatoru bio je 27-28 bara, optimalni protok sirovine od 90 m³/h, a oktanski broj trebao je biti između 92 i 93 uz njegov iscrpak od oko 75 % (m/m). Posljedica ovakvih parametara bio je tadašnji stupanj tehnologije uz platinske katalizatore kao i zahtjev automobilskih motora za nižim omjerom kompresije. Modifikacija *Platforming 2* postrojenja izvršena je 1984. godine kojom je omogućen rad postrojenja pri nižem tlaku do 17 bara u visokotlačnom separatoru. Niži tlak potiče poželjne reakcije reformiranja ugljikovodika za istu temperaturu slojeva katalizatora. Ovom modifikacijom povećan je iscrpak reformat benzina i vodika, a ono što je manje poželjno je to što niži tlak potiče pojačano koksiranje katalizatora.⁸

Katalizator *Platforming 2* postrojenja je bimetalni katalizator. Osnovi sastav je aluminijev oksid (nosač) prekriven platinom i renijem. Fizikalno-kemijska svojstva prikazana su u tablici 6.

Tablica 6. Fizikalno-kemijska svojstva katalizatora korištenih kod *Platforming 2* procesa u RNR⁸

Svojstva	Vrijednost
Talište	2000°C
Zapaljivost	Nije zapaljiv
Oksidacijska svojstva	Ne oksidira
Granice eksplozivnosti	Nije eksplozivno
Topljivost u vodi	Praktički netopljivo

Glavne karakteristike ovih katalizatora su:

- visoka čistoća aluminijevog oksida kao nosača uz jaku mehaničku otpornost,
- visoka stabilnost i selektivnost,
- visoka mogućnost regeneracije.

Navedene karakteristike omogućuju visok prinos reformata, vodika i visok *on-stream* faktor (dulje trajanje ciklusa). Bifunkcionalni katalizatori pomoću dviju različitih

funkcija, metalne i kisele kataliziraju različite tipove reakcija. Aluminijev oksid nosač je visoke čistoće, predstavlja kiselu funkciju katalizatora i potiče reakcije ciklizacije parafina do aromatskih spojeva i reakcije izomerizacije.⁸

Kako bi učinkovitost katalizatora bila što bolja metal mora imati visoki stupanj disperzije na nosaču (reda veličine čestica 10^{-6} mm). Visok stupanj disperzije kao i ovaj red veličine čestica mora se održavati tijekom života katalizatora. Za promoviranje željenih reakcija (izomerizacija, dehidrociklizacija) potreban je kisela funkcija katalizatora. Kiselo katalizatora je funkcija koncentracije klorida vezanih na katalizator u postupku njegove proizvodnje, te dodanih klorida u procesu oksikloriranja tijekom faze regeneracije katalizatora. Tijekom reformiranja ispiranje klorida sa katalizatora obavlja vlaga u recirkulirajućem plinu, a konstantan sadržaj klorida održava se injektiranjem klorirajućeg agensa u procesnu smjesu procesa reformiranja. Ukoliko je nizak nivo klorida doći će do metalnog zasićenja i aglomeracije. Preporuka za optimalni rad *reforming* procesa je maseni udio klorida u rasponu od 0,9 do 1,1 %. Jednostavnija teorija smatra da je optimalni nivo kiselosti funkcija koncentracije OH^- i Cl^- grupa, a te relativne koncentracije na katalizatoru su funkcija sadržaja vode i HCl u recirkulirajućem plinu, jer je ravnoteža uspostavljena između vode i HCl u recirkulaciji i OH^- i Cl^- grupa na katalizatoru. Prevelika količina vode u recirkulirajućem plinu uzrokovat će nastajanje velike količine OH^- grupa na katalizatoru i smanjit će njegovu aktivnost. Obratno, ako je količina vode u recirkulaciji mala, katalizator će biti suh i nastajat će veće količine Cl^- grupa. Katalizator postaje prekloriran, tj. kisela funkcija katalizatora je pojačana, što potiče trend prema hidrokrekiranju i koksiranju. Optimalna kontrola se postiže praćenjem omjera injektiranja vode i klorida, praćenjem sadržaja HCl-a u recirkulirajućem plinu i konačno praćenjem rada samog postrojenja. Sadržaj vode u recirkulirajućem plinu mora se održavati između 15 i 25 ppm volumno.⁸

Bifunkcionalni katalizatori su kao i svi drugi katalizatori osjetljivi na nečistoće. Katalitički otrovi mogu biti trenutni (inhibitori) i trajni otrovi. Trenutni otrovi se s katalizatora uklanjaju bez zaustavljanja postrojenja, a katalitička aktivnost i selektivnost se povećava kada otrov nestane s površine katalizatora. Najčešći trenutni otrovi *reforming* katalizatora su sumpor, organski dušik, voda, oksidirani organski spojevi i halogenidi. Trajni otrovi su oni koji induciraju gubitak aktivnosti koja se više ne može vratiti ni regeneracijom, nego se katalizator nakon određenog vremena mora zamijeniti. Glavni trajni otrovi su: arsen, olovo, bakar, željezo, nikel, krom, živa, kalij, natrij. Kako bi došli

do pravilnog dizajna postrojenja s optimalnim radom *reforming* katalizatora on mora uključivati:

- uklanjanje otrova iz pojne smjese prije njenog uvođenja u jedinicu *reforminga*,
- neophodne procedure za uklanjanje trenutnih otrova sa kontaminiranog katalizatora.

Svi današnji *platforming* katalizatori posjeduju dvije ili tri metalno-aktivne komponente na nosaču kloriranom gama- aluminij oksidu što ih čini prilagodljivim za sve procese reformiranja benzina. Mogu se prilagoditi tlaku u rasponu od 7 do 40 bara. Poznavanje vrste katalizatora kao i njegova priprema za vrijeme regeneracije i reaktivacije vrlo je bitna kao i broj regeneracija izvršen na katalizatoru.⁸ Katalizator *Platforming 2* postrojenja u RNR je raspodijeljen u tri reaktora. Svaki od tih reaktora sadrži različite masene postotke katalizatora:

$w(313-R-002) = 20,55 \%$

$w(313-R-003) = 30,20 \%$

$w(313-R-004) = 49,24 \%$

U procesu katalitičkog reformiranja benzina odvija se velik broj reakcija koje su dosta složene. Te reakcije se mogu podijeliti na poželjne i nepoželjne reakcije. Poželjne reakcije opisane su u poglavlju 1.4.1, a uključuju reakcije dehidrogenacije naftena, dehidrociklizacije parafina uz proizvodnju vodika te reakcije izomerizacije n-parafina i naftena, ali bez proizvodnje vodika. Ove reakcije dovode do povećanja oktanskog broja i proizvodnje vodika visoke čistoće. U nepoželjne reakcije ubrajaju se krekiranje, hidrodealkilacija, alkilacija, disproporcioniranje i koksiranje. Nepoželjne reakcije smanjuju oktanski broj i čistoću vodika kao i iscrpak na produktu. Svrha katalizatora je promoviranje željenih reakcija, tako što se povećanjem njihove brzine ograničava odvijanje nepoželjnih reakcija neovisno o procesnim uvjetima u sustavu.⁸

Procesne varijable koje se prate i reguliraju kod *Platforming 2* procesa su:

- tlak u reaktoru,
- temperatura u reaktoru,
- prostorna brzina,
- parcijalni tlak vodika ili H_2/CH omjer i
- kvaliteta sirovine.⁸

Iako je parcijalni tlak vodika temeljna varijabla *reforming* procesa, radi lakšeg razumijevanja koristi se pojam ukupnog reaktorskog tlaka. Reaktorski tlak se definira kao prosječni tlak na katalizatoru, a predstavlja tlak na ulazu u zadnji reaktor. Reakcije kojima nastaje vodik (npr. dehidrogenacija, dehidrociklizacija) su ubrzane pri nižem tlaku. Za isti oktanski broj niži reaktorski tlak daje veći prinos reformata i vodika. Zbog navedenog *Platforming 2* se provodi pri nižem tlaku, unatoč tome što niži tlak potiče stvaranje koksa na katalizatoru.

Snižavanje tlaka u reaktoru uzrokuje:

- povećanje iscrpka reformata,
- povećanje iscrpka vodika,
- smanjenje temperature potrebne za postizanje tražene kvalitete proizvoda.

Način osiguravanja tlaka u reaktoru:

- povećanje tlaka je limitirano mehaničkim karakteristikama i dizajnom opreme,
- sniženje tlaka je limitirano dizajnom kompresora za recirkulirajući plin (snaga i usisni volumen kompresora).

Temperatura i prostorna brzina su najznačajniji i najčešće korišteni operativni parametri. Podizanjem ili spuštanjem temperatura u reaktorima postiže se viši ili niži oktanski broj reformata.⁸ Kao reprezentativna ulazna temperatura uzima se prosječna masena temperatura koja je definirana izrazom 3:

$$WAIT = \frac{(w(R_1) * T_{i1}) + (w(R_2) * T_{i2}) + (w(R_3) * T_{i3})}{w(R_1 + R_2 + R_3)} \quad (3)$$

gdje su:

WAIT- (engl. *weigh average inlet temperature*), tj. prosječna ulazna masena temperatura, T_{i1}, T_{i2}, T_{i3} - ulazne temperature procesne smjese u reaktore R_1, R_2, R_3 , $w(R_1), w(R_2), w(R_3)$ - maseni postotak katalizatora u reaktorima.

Povećanje ulazne temperature uz pretpostavku da se prostorna brzina nije promijenila kao ni kvaliteta procesne smjese, uzrokuje:

- povećanje oktana, tj. oktanskog broja,
- smanjenje prinosa,
- smanjenje čistoće vodika,
- povećanje izdvajanja koksa.

Povremene promjene temperature potrebne su zbog:

- promjene oktanskog broja pri konstantnoj kvaliteti i kvantiteti procesne smjese,
- zadržavanja oktanskog broja pri promjene količine procesne smjese,
- zadržavanja oktanskog broja pri promjene kvalitete procesne smjese.⁸

Osim *WAIT*-a u praktičnom radu se koristi i *WABT*, iako nijedan ne definira prosječnu temperaturu katalizatora. *WABT* (engl. *Weight average bed temperature*) je prosječna masena temperatura slojeva katalizatora.

Prostorna brzina predstavlja količinu kapljevine (izražena maseno ili volumno) koja po satu prođe kroz količinu katalizatora (maseno ili volumno). Ukoliko se prostorna brzina prikaže inverzno tada se ona povezuje s vremenom zadržavanja (vrijeme kontakta) u reaktorima. Poznavajući količinu kapljevite procesne smjese (ili prostornu brzinu) uz protok recirkulirajućeg plina te reaktorske radne uvjete može se izračunati protok u reaktoru, odnosno vrijeme kontakta procesne smjese i katalizatora. Zbog toga, niža prostorna brzina ima iste posljedice kao i povećanje ulazne temperature:

- povećanje udjela oktana, tj. OB-a,
- smanjenje prinosa produkta,
- smanjenje čistoće vodika,
- povećanje depozita koksa.

Ako je povećanje temperature u reaktorima limitirano, niža prostorna brzina može dati željene oktane i pri nižoj ulaznoj reaktorskoj temperaturi. Svaki put kada se mijenja količina pojne smjese, mora se izvršiti i korekcija temperature s ciljem zadržavanja oktanskog broja reformata. Ukoliko se povećava količina procesne smjese, prvo se poveća protok ulazne smjese, a tek onda i temperatura radi zadržavanja oktanskog broja reformata. Za smanjenje protoka smjese prvo se snizi temperatura, a tek onda protok smjese kako bi se zadržali postojeći oktanski brojevi reformat benzina.⁸

Prostorna brzina može biti izražena volumno ili maseno:

LHSV (engl. *Liquid hourly space velocity*)- količina procesne smjese i katalizatora se izražava u volumnim jedinicama, kao što prikazuje izraz 4:

$$LHSV = \frac{\text{procesna smjesa (m}^3/\text{h)}}{\text{Volumen katalizatora (m}^3\text{)}} [1/\text{h}] \quad (4)$$

WHSV (engl. *Weight hourly space velocity*)- količina procesne smjese i katalizatora se izražava masenim jedinicama, kao što prikazuje izraz 5:

$$WHSV = \frac{\text{procesna smjesa (kg/h)}}{\text{Masa katalizatora (kg)}} [1/h] \quad (5)$$

Omjer vodika i ugljikovodika definira se kao omjer čistog vodika u recirkulaciji (mol/h) i protoka procesne smjese (mol/h), a računa se prema izrazu 6:

$$\frac{H_2}{CH} = \frac{\frac{\text{rec. plin u kg/h}}{M_{\text{plina}}} * \% (v/v) H_2}{\frac{\text{šarža u kg/h}}{M_{\text{procesna smjesa}}}} \quad (6)$$

ili

$$\frac{H_2}{CH} = \frac{\frac{\text{rec. plin u Nm}^3}{22,4} * \% (v/v) H_2}{\frac{\text{procesna smjesa u kg/h}}{M_{\text{procesna smjesa}}}} \quad (7)$$

M_{plina} - molekulska masa plina koja se računa iz kromatografskih analiza,

$M_{\text{procesne smjese}}$ - molekulska masa procesne smjese koja se računa iz kromatografskih analiza procesne smjese ili iz uzajamne ovisnosti područja destilacije i specifične gustoće.

Omjer H_2/CH može se mijenjati s protokom plina na kompresoru za recirkulirajući plin. Ovaj omjer nema direktan utjecaj na kvalitetu produkta, ali reducira stvaranje koksa na katalizatoru. Preporučljivo je vođenje *Platforming 2* procesa s omjerom koji je veći ili jednak od projektiranog omjera.

Kvaliteta sirovine izražava se kemijskim analizama i tzv. područjima destilacije. *PONA* analiza daje uvid u volumne postotke ugljikovodika, tj. parafina, olefina, naftena i aromata. Pošto je dehidrogenacija naftena u aromate najbrža reakcija u procesu, indeks kvalitete procesne smjese može biti okarakteriziran koncentracijom naftena i aromata u procesnoj smjesi. *PONA* analizom u laboratoriju određuje se udio **p**arafina, **o**lefina, **n**aftena i **a**romata. Pomoću *PONA* analize može se odrediti *reforming indeks* prema izrazu:

$$\text{Reforming indeks} = N + 2 * A \quad (8)$$

gdje je:

A - vol % aromata u procesnoj smjesi,

N - vol % naftena u procesnoj smjesi.

Što je *reforming indeks* veći, procesna smjesa je lakša za reformiranje ugljikovodika na *Platforming 2* postrojenju.⁸

Područje destilacije je jedina karakteristika procesne smjese koju rafinerije mogu kontrolirati. Krajnja destilacijska točka benzina (engl. *End Boiling Point, EBP*) kontrolira se na izlaznom toku postrojenja atmosferske destilacije, dok se početna točka destilacije (engl. *Initial Boiling Point, IBP*) kontrolira na *splitteru Unifininga 2*. U Europi, područje destilacije procesne smjese kreće se:

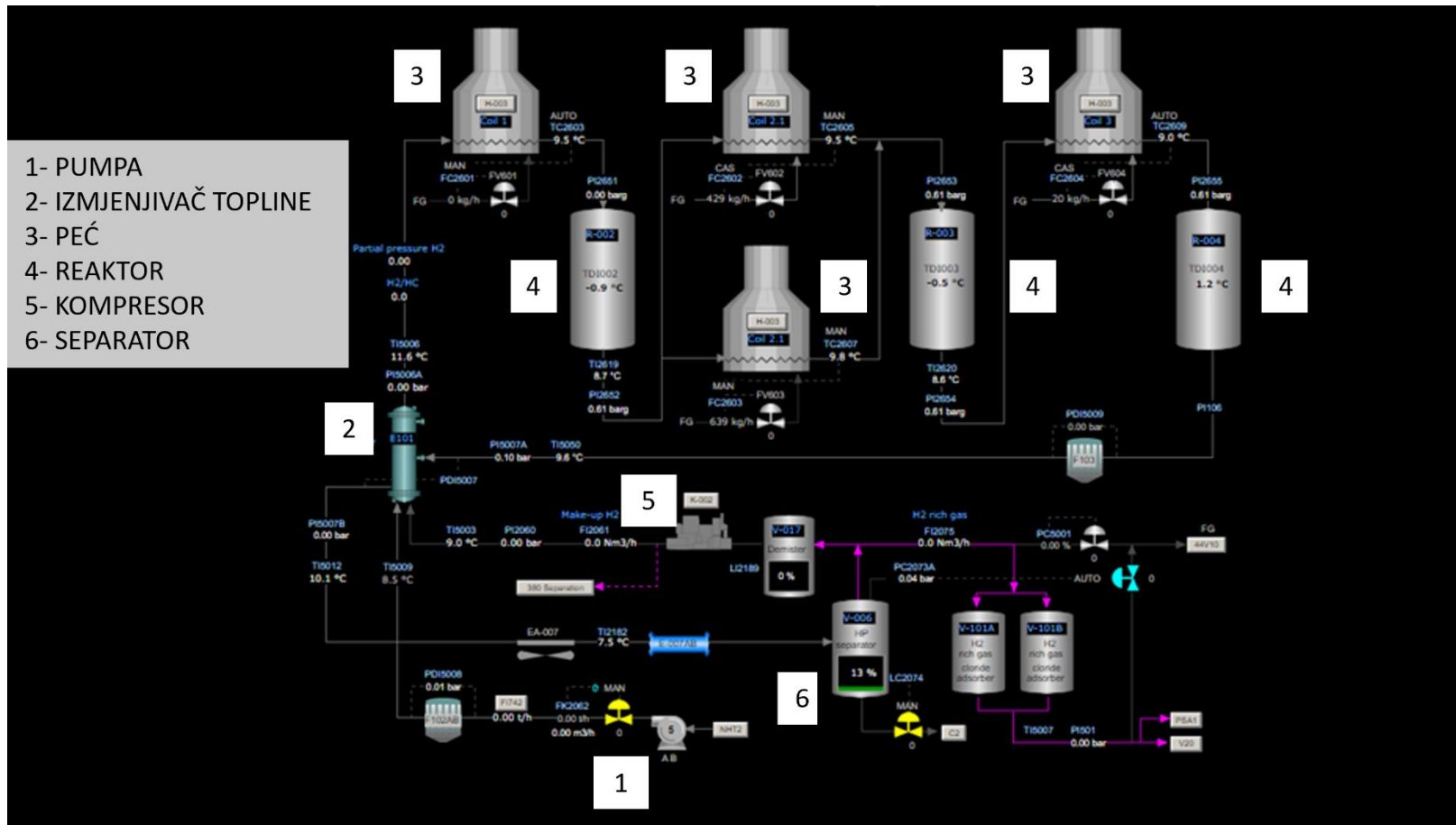
IBP: 70-100 °C,

EBP: 140-180 °C.

Ukoliko procesna smjesa ima nižu početnu točku destilacije općenito sadrži više C₆ ugljikovodika i laganih parafina i zahtjeva višu oštrinu za postizanje istog oktanskog broja reformata nego procesna smjesa s višim *IBP*. Što je krajnja točka destilacije viša to upućuje na teže frakcije koje su bogatije aromatima i naftenima, a to više odgovara procesu reformiranja (veći oktanski broj). Međutim, procesna smjesa s visokim *EBP* su potencijalni izvori policikličkih aromata, koji su prekursori koksa.⁸

1.6.1. Reaktorska sekcija

Procesna smjesa direktno s *Unifining 2* postrojenja ili iz spremnika S-125 ide na postrojenje za *Platforming 2* (slika 12). Ona se crpkom 313-P-005 A/B, koja ju tlači, dovodi u peć 313 F-003 preko filtera 313-F-102 A/B i izmjenjivača topline 313-E-101.

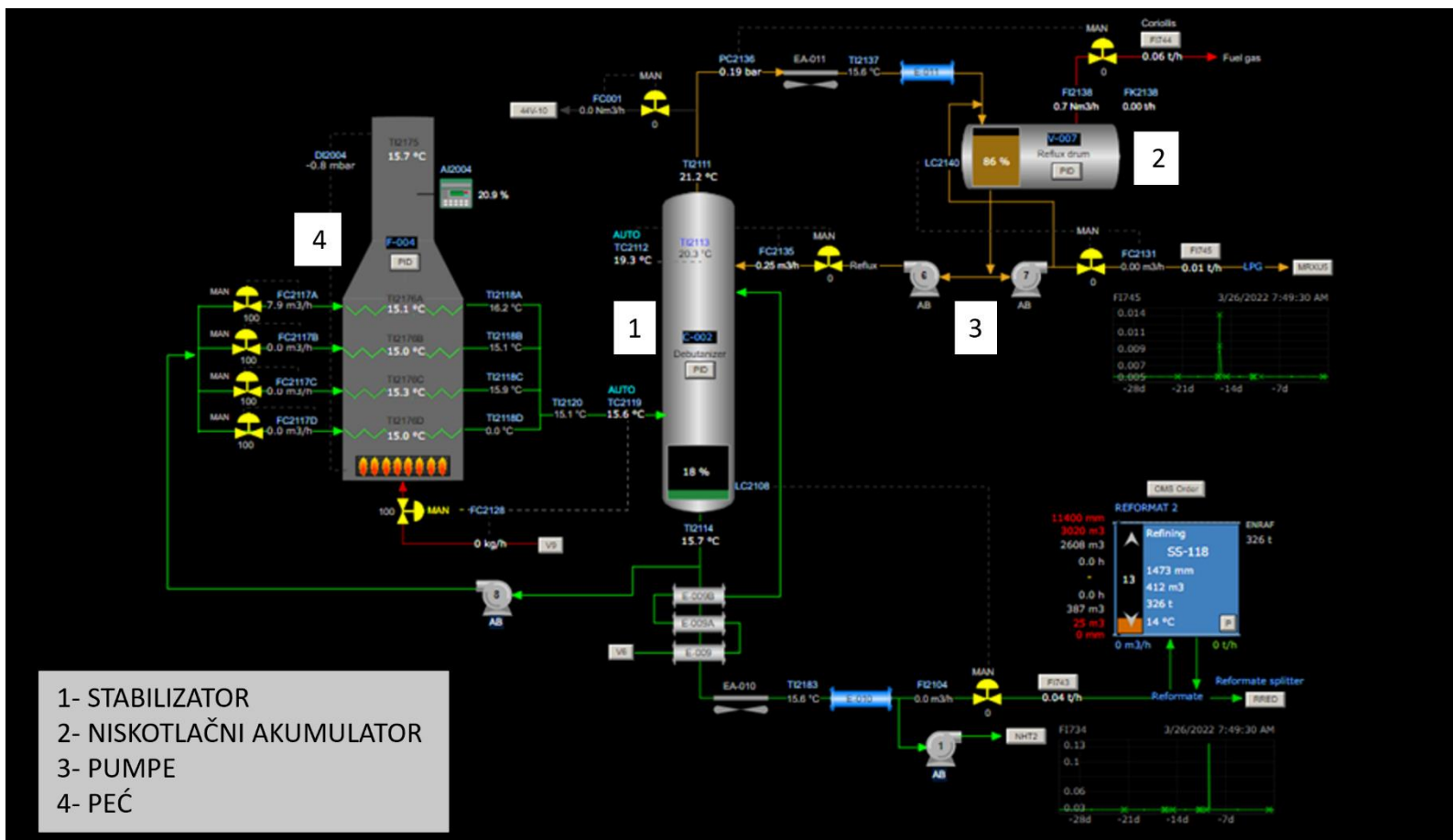


Slika 12. Shematski prikaz postrojenja za proces katalitičkog reformiranja

Prije izmjenjivača topline u tok sirovine dodaje se recirkulirajući plin bogat vodikom, koji dolazi iz kompresora 313-TK-002. Dakle, kombinirana procesna smjesa se odvodi u peć 313 F-003 nakon zagrijavanja u izmjenjivaču topline s vrućim produktom s dna reaktora. Prije peći, a nakon izmjenjivača topline dodaje se kondenzat u tok procesne smjese. Tetraklorugljik se dodaje prije izmjenjivača topline radi održavanja ravnoteže vode-klorida na katalizatoru. Peć 313-F-003 podijeljena je na 4 dijela s posebnom regulacijom izlazne temperature kod sva tri reaktora. Nakon što je kombinirana procesna smjesa zagrijana na zahtijevanu temperaturu ona prolazi kroz reaktor 313-R-002. Unutar reaktora odvijaju se pretežito endotermne reakcije zbog kojih procesna smjesa izlazi sa sniženom temperaturom. Stoga, procesnu smjesu je potrebno ponovo zagrijati i ona se uvodi u peć 313-F-003. Tako zagrijana prolazi kroz reaktor 313-R-003 gdje se i dalje odvijaju endotermne reakcije, ali u manjoj mjeri. Nedostatak topline nastao u tom reaktoru nadoknađuje se ponovno u peći i onda procesna smjesa ide u zadnji reaktor 313-R-004. Reformirana procesna smjesa iz trećeg reaktora 313-R-004 preko filtera 313-F-103 i nakon izmjene topline sa sirovinom za *Platforming* 2 i hlađenja odlazi u visokotlačni separator 313-V-006. U visokotlačnom separatoru razdvajaju se plinovita i kapljevita faza. Plinovita faza s vrha separatora, preko posude ukapljivača 313-V-017 dolazi do kompresora 313-TK-002 koji plinovitu fazu jednim dijelom vraća u proces recirkulacije na *Platforming*, a višak može ići u loživi plin ili na PSA 1, pa do posude 313-V-20 (preko 313-V-101 A/B kloridnih apsorbata), nakon čega se šalje na kompresore 313-K-3 A/C za potrebe *Unifininga*, izomerizacije i postrojenja za hidrodesulfurizaciju (HDS).⁸

1.6.2. Sekcija stabilizacije

Kapljevita faza ugljikovodika s dna separatora 313-V-006 odlazi u sekciju za stabilizaciju 313-C-002 (slika 13).



Slika 13. Shematski prikaz sekcije stabilizacije kod *Platforming 2* postrojenja

U stabilizatoru se odvajaju preostali laki ugljikovodici koji odlaze s vrha kolone 313-C-002, nakon izmjene topline u niskotlačni akumulator 313-V-007, gdje dolazi do razdvajanja faza.

Plinovita faza koju čine vodik, metan, etan odlazi u sistem loživog plina, dok kapljevita faza ukapljeni naftni plin (UNP) odlazi u prigodne spremnike kao komercijalni proizvod. Dio kapljevite faze s dna niskotlačnog akumulatora odvodi se kao refluks na vrh kolone 313-C-002.

Dio reformata s dna kolone 313-C-002 transportira se uz pomoć pumpi kroz peć 313-F-004 zbog održavanja temperature na dnu kolone. Ostatak reformata s dna stabilizatora 313-C-002 ide na hlađenje pomoću zračnog i vodenog hladnjaka, tj. izmjenjivača topline. Nakon hlađenja reformat se odvodi u spremnik S-118 za namješavanje motornih benzina ili kao procesna smjesa za *frakcioniranje* reformata.⁸

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Određivanje gustoće niskooktanskog benzina i reformat benzina pomoću areometra

Gustoća je jedna od osnovnih fizikalno-kemijskih karakteristika koja je posebno bitna kod komercijalnih proizvoda s obzirom na to da se na osnovu gustoće računaju otpremljene odnosno dopremljene količine proizvoda. Aparatura potrebna za mjerenje gustoće obuhvaća areometar, termometar, mjerni cilindar (menzura) i po potrebi termostatiranu kupelj. Gustoća nafte i naftnih proizvoda u Rafineriji nafte Rijeka određuje se pomoću areometra prema HRN EN ISO 3675 i ASTM D 1298 normama.⁹

Areometar je izrađen od stakla, graduiran u jedinicama gustoće, relativne gustoće ovisno o namjeni i karakteristikama prikazanim u tablici 7.

Tablica 7. Preporučene karakteristike areometra⁹

Jedinica	Područje gustoće	Svaka jedinica	Interval na skali	Maksimalna pogreška skale	Korekcija za meniskus
kg/m ³ na 15°C	600 do 1100	20,000	0,2000	± 0,2000	+ 0,3000
	600 do 1100	50,000	0,5000	± 0,3000	+ 0,7000
	600 do 1100	50,000	1,0000	± 0,6000	+ 1,4000
g/mL na 15°C	0,600 do 1,100	0,020	0,0002	± 0,0002	+ 0,0003
	0,600 do 1,100	0,050	0,0005	± 0,0003	+ 0,0007
	0,600 do 1,100	0,050	0,0010	± 0,0006	+ 0,0014

Termometar je odgovarajućeg raspona, graduiranih intervala i maksimalne dozvoljene pogreške prikazane u tablici 8.⁹

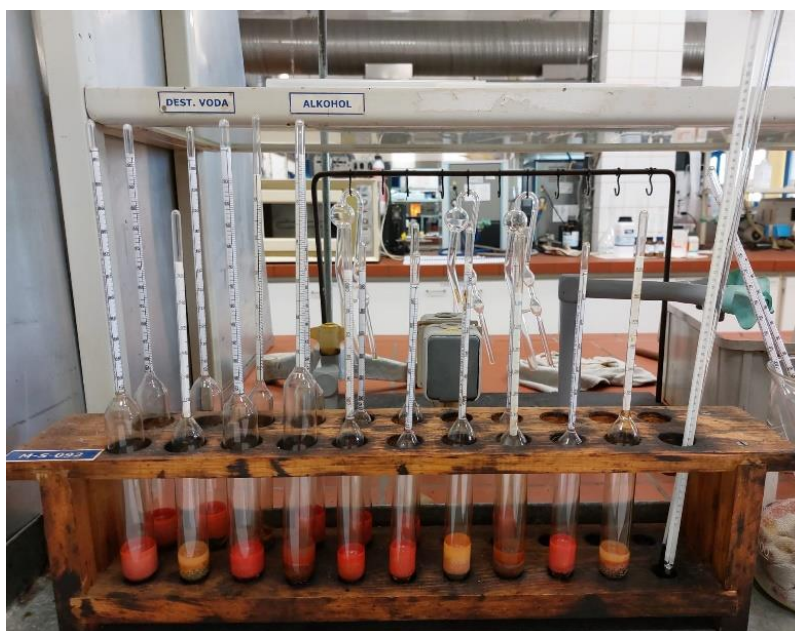
Tablica 8. Preporučene karakteristike termometra⁹

Jedinica	Raspon mjerenja	Interval na skali	Maksimalna pogreška skale
°C	-1,00 - +38,00	0,10	± 0,10
°C	-20,00 - +102,00	0,20	± 0,15
°F	-5,00 - +215,00	0,50	± 0,25

Mjerni cilindar ili menzura izgrađeni su od prozirne plastike ili stakla s minimalnim unutarnjim promjerom iznosa od 25 mm koji je veći od stjenki aerometra i visine takve da aerometar pluta u uzorku udaljen minimalno 25 mm od dna.

Termostatirana kupelj može se koristiti prema potrebi, a dimenzije su takve da može zadovoljiti veličinu mjernog cilindra s uzorkom.⁹

Na slici 14 su prikazani aerometri s različitim područjima gustoće i termometri koji se koriste pri određivanju gustoće u RNR.



Slika 14. Prikaz areometara i termometara korištenih u RNR

2.1.1. Priprema uzorka i aparature

Uzorak (unifinirani ili reformirani benzin) koji se podvrgava analizi mora biti homogen. Posebnu pažnju treba posvetiti uzorkovanju kako ne bi došlo do mućkanja i zagrijavanja.

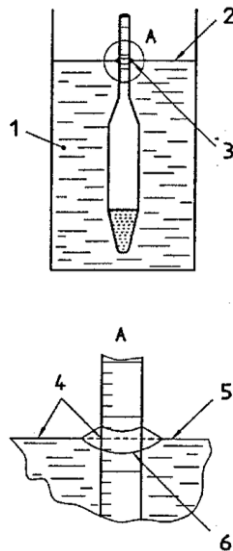
Temperatura uzorka treba biti takva da uzorak bude dovoljno kapljeviti, ali ne previsoka zbog mogućeg gubitka lakih komponenti, niti toliko niska da uzrokuje prisustvo voska u uzorku. Uzorak se prije određivanja gustoće mućka u originalnoj zatvorenoj boci, da ne bi došlo do gubitka lakih komponenti.⁹

Prije svakog mjerenja mora se provjeriti stanje aerometra, odnosno čistoća vanjske i unutarnje stijenke aerometra. Menzuru i areometar je potrebno termostatirati na temperaturu ($\pm 0,5$ °C) pri kojoj će se mjerenje izvesti. Provjera areometara i termometara odvija se periodički s referentnim etalonima.

2.1.2. Mjerenje

U čisti mjerni cilindar (menzuru) ulije se dovoljna količina homogenog, reprezentativnog i termostatiranog uzorka, bez prskanja i uz izbjegavanje nastanka mjehurića zraka i minimalnog isparavanja lakih frakcija. Ukoliko dođe do nakupljanja mjehurića zraka oni se uklanjaju komadićem čistog filter papira. Menzura se vertikalno postavi na mjesto bez strujanja zraka, gdje je tijekom ispitivanja temperatura promjenjiva za samo ± 2 °C. Mijenja li se vrijednost temperature za više stupnjeva potrebno je koristiti termostatiranu kupelj. U tako postavljenu menzuru stavlja se termometar pomoću kojeg se uzorak miješa kombinacijom okomitih i rotirajućih pokreta. Cilj miješanja je postizanje jednolikosti temperature i gustoće kroz čitavu menzuru. Temperatura se očitava do najbližih 0,1 °C.⁹

Nakon očitavanja temperature areometar se uroni u uzorak, lagano zarotira i ostavi da se zaustavi. Potom je potrebno prekontrolirati oblik meniskusa tako da se areometar pritisne 1 do 2 mm ispod točke ravnoteže i ostavi da se vrati u položaj ravnoteže. Postupak se ponavlja dok se postigne ponovljivost oblika meniskusa. Za prozirne tekućine vrijednost očitavanja na areometru se zabilježi kao na slici 15:

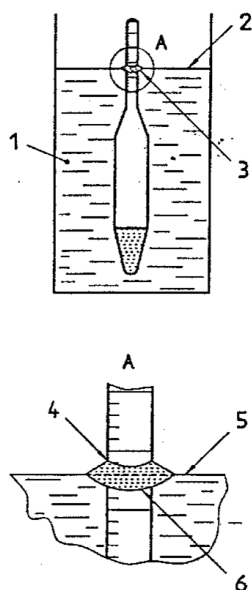


Slika 15. Očitanje na skali areometra za prozirne tekućine⁹

gdje je:

- 1- uzorak,
- 2- horizontalna površina tekućine,
- 3- dno meniskusa,
- 4- očitana vrijednost za gustoću u ovoj točki,
- 5- horizontalna površina tekućine,
- 6- meniskus.

Za neprozirne tekućine (niskooktanski benzin i reformat benzin) očitavanje gustoće na areometru se zabilježi kao što je prikazano na slici 16.



Slika 16. Očitanje na skali areometra za neprozirne tekućine⁹

gdje je:

- 1- uzorak,
- 2- horizontalna površina tekućine,
- 3- dno meniskusa,
- 4- očitana vrijednost za gustoću u ovoj točki,
- 5- horizontalna površina tekućine,
- 6- meniskus.

Nakon očitavanja gustoće, areometar se izvadi iz uzorka, a termometrom se uzorak u menzuri promiješa. Ukoliko se temperatura na kraju mjerenja razlikuje od temperature izmjerene na početku više od 0,5 °C, treba ponoviti očitavanje areometra i mjerenje temperature. Ako se ne može ostvariti stabilna temperatura koristi se termostatisirana kupelj.⁹

2.1.3. Izračun

Vrijednosti gustoće koje su očitane na areometru trebaju se korigirati ako je prisutan neki od ovih utjecaja:

- utjecaj meniskusa za neprozirne uzorke, kod kojih se ne vidi donji meniskus treba primijeniti korekciju meniskusa kao što je prikazano u tablici 8.
- utjecaj kalibracije areometra na temperaturi različitoj od one na kojoj je mjerenje izvršeno zahtijeva korekciju prema izrazu 9:

$$\rho_r = \frac{\rho_t}{1 - [23 * 10^{-6} * (t - r) - 2 * 10^{-8} * (t - r)^2]} \quad (9)$$

gdje je:

ρ_r - gustoća očitana s areometra pri referentnoj temperaturi r (°C),

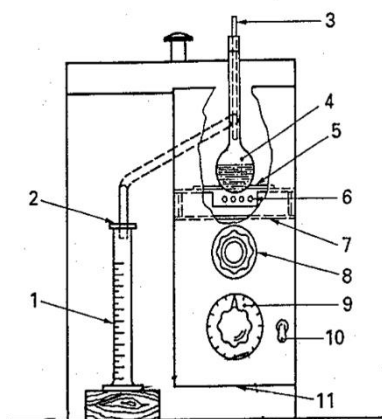
ρ_t - gustoća očitana s areometra čija je referentna temperatura t, (°C).

Dobivena vrijednost korigira se na 15 °C (referentna temperatura) koristeći standardne tablice iz 2004. godine i tako se prikaže konačni rezultat. Rezultate je potrebno izraziti na najbližih 0,1 kg/ m³ ili 0,0001 g/ mL na 15 °C.⁹

2.2. Određivanje karakteristika destilacije kod atmosferskog tlaka

Karakteristika destilacije niskooktanskog i reformat benzina kod atmosferskog tlaka u Rafineriji nafte Rijeka određuju se prema EN ISO 3405 i ASTM D 86 normama na ručnoj i/ili automatskoj aparaturi.¹⁰

Cilj destilacije je dobiti informacije o grubom sastavu uzorka (niskooktanskog i reformat benzina) i ponašanju uzorka prilikom upotrebe i skladištenja. Zagrijavanjem dolazi do razdvajanja višekomponente smjese na temelju različitih hlapljivosti, tj. različitih temperatura vrelišta. Kada se tlak pare komponente izjednači s atmosferskim tlakom, prisutnim iznad smjese komponenta može prijeći iz kapljevito u parno stanje. U parno stanje prvo prelaze lako hlapljive komponente, a dok teže zaostaju u ostatku. Za provođenje ovog eksperimenta potrebni je aparatura za destilaciju, tikvica od 125 mL, menzura od 100 mL, menzura od 5 mL, termometar ili Pt sonda kod automatskog instrumenta i po potrebi kamenčići za vrenje. Shematski prikaz aparature za destilaciju prikazan je na slici 17.¹⁰



Slika 17. Aparatura za provedbu destilacije pri atmosferskom tlaku¹⁰

gdje je: 1 - menzura, 2 - papir za upijanje para, 3 - termometar, 4 - destilacijska tikvica, 5 - podložak za tikvicu, 6 - električni grijač, 7 - platforma za tikvicu, 8 - gumb za namještanje tikvice, 9 - podešavanje temperature, 10 - sklopka, 11 - oklop otvoren s donje strane.

Za određivanje početne i krajnje točke destilacije korištena je aparatura za ručnu destilaciju prikazana na slici 18.



Slika 18. Aparatura za ručnu destilaciju

2.2.1. Priprema uzorka i aparatura

Destilacijom pri atmosferskom tlaku analiziraju se destilatna goriva podijeljena u 4 grupe. Karakterizacija uzorka, aparature i uvjeti provođenja analize za te četiri grupe nalaze se u tablicama 9 i 10.

Tablica 9. Parametri za karakterizaciju uzorka¹⁰

Broj grupe	1	2	3	4
Tip uzorka	Benzin	Benzin	Avionsko gorivo	Petrolej/ plinska ulja
Tlak para pri 37,8 °C, kPa	≥ 65,5	< 65,5	< 65,5	<65,5
Destilacija				
Početak (IBP, °C)	-	-	≤ 100	> 100
Kraj (EBP, °C)	≤ 250	≤ 250	> 250	> 250
Temperatura posude za uzorak	<10	-	-	-
Temperatura skladištenja uzorka	<10	<10	Okolina	Okolina
Temperatura uzorka pri uzorkovanju	≤ 10	≤ 10	Okolina*	Okolina*
Priprema aparature i uzorka				
Temperaturni mjerni sustav	Nisko područje			Visoko područje
Promjer otvora za tikvicu, mm	38	38	50	50
Volumen tikvice, mL	125			
Volumen menzure, mL	100			
Temperature na početku ispitivanja, °C				
Tikvica i termometar	13-18	13-18	13-18	≤ okolina
Menzura i uzorak	13-18	13-18	13-18	13-okolina

Tablica 10. Prikaz uvjeta za provođenje analize¹⁰

Broj grupe	1	2	3	4
Tip uzorka	Benzin	Benzin	Avionsko gorivo	Petrolej/ plinska ulja
Temperature tijekom ispitivanja, °C				
Kupelj za hlađenje	0-1	0-4**	0-4**	0-60
Medij oko menzure	13-18	13-18	13-18	-
Tijek destilacije				
Vrijeme od početka zagrijavanja do IBP, min	5-10			5-15
Vrijeme od IBP do 5 % prodestiliranog, s	60-100	-		-
Prosječna brzina kondenzacije od 5 % prodestiliranog do 5 mL u tuikvici,, mL/min	4-5			
Vrijeme proteklo od 5 mL ostatka do kraja (EBP), min	maksimalno 5			
Ako je uzorak vlažan	ponovno uzorkovanje ili sušenje prema metodi			sušenje prema metodi

* - uzorak mora biti na temperaturi od 9 do 21 °C iznad točke tečenja ukoliko nije tekuć pri sobnoj temperaturi

** - prema trenutno važećoj metodi ASTM D 86 temperatura kupelji je 0 – 5 °C.

2.2.2. Mjerenje

Uzorak se prvo postavi u jednu od četiri grupe s obzirom na sastav i očekivane karakteristike isparljivosti. Pomoću menzure izmjeri se 100 mL uzorka i kvantitativno prenese u tikvicu za destilaciju. Prazna menzura se postavi tako da cijev kondenzatora dodiruje unutrašnje stjenke menzure. Papir ili tkanina postave se na vrh menzure kako bi se smanjili gubici isparavanjem. Ukoliko je u pitanju uzorak koji nepravilno vrije potrebno je dodati kamenčiće za vrenje. Pošto niskooktanski benzin i reformat benzin spadaju u prvu ili drugu grupu oni se zagrijevaju 5 - 10 minuta do pojave prve kapi, tj. do početka destilacije (*IBP*). Nakon određivanja *IBP* zagrijavanje se nastavlja od 60 - 100 sekundi. Između 5 % (v/v) predestiliranog i 5 mL ostatka u tikvici nastavi se zagrijavanje tako da prosječna brzina destilacije bude od 4 do 5 mL/min. Posljednje zagrijavanje traje 5 minuta za sve četiri grupe, a događa se kada u ostatku bude 5 mL. Nakon toga se očitava završna točka destilacije (*EBP*) i prekida se zagrijavanje.¹⁰

Nakon što je destilacija završena, potrebno je pratiti volumen kondenzata tijekom hlađenja aparature. Prati se volumen u intervalima od 2 minute do dva uzastopna nepromijenjena rezultata. Ostatak u tikvici nakon hlađenja ulije se u graduiranu menzuru od 5 ili 10 mL i zabilježi volumen na najbližih 0,1 mL. Ako destilat nastavi kapati u menzuru, volumen se očitava svako dvije minute dok se ne postigne ponovljivost.

Nakon što se aparatura ohladi i završi se stvaranje para, destilacijska tikvica se odvoji od kondenzatora i sadržaj se ulije u menzuru od 5 mL. Volumen se očitava i izrazi kao postotak ostatka.¹⁰

2.2.3. Izračun

Za vrijeme destilacije uglavnom se bilježi temperatura pri zadanom % (v/v) destilata, a na kraju destilacije bilježi se ovisno o zahtjevu % (v/v) predestiliranog (kondenzat u menzuri od 100 mL), mL ostatka u tikvici (prelije se u menzuru od 5 ml) i % (v/v) gubitka (100% - % predestiliranog – mL ostatka).

Očitane temperature treba korigirati na tlak 101,3 kPa (760 mm Hg). Korekcija se provodi pomoću tablice 11.

Tablica 11. Parametri za korekciju temperature pri atmosferskoj destilaciji¹⁰

Temperaturno područje, °C	Ispravak °C/ kPa	Temperaturno područje, °C	Ispravak °C/ kPa
10,00 - 29,50	0,27	210,00 - 229,50	0,45
30,00 - 49,50	0,29	230,00 - 249,50	0,48
50,00 - 69,50	0,31	250,00 - 269,50	0,49
70,00 - 89,50	0,32	270,00 - 289,50	0,51
90,00 - 109,50	0,35	290,00 - 309,50	0,53
110,00 - 129,50	0,36	310,00 - 329,50	0,55
130,00 - 149,50	0,38	330,00 - 349,50	0,57
150,00 - 169,50	0,40	350,00 - 369,50	0,58
170,00 - 189,50	0,42	370,00 - 389,50	0,60
190,00 - 209,50	0,44	390,00 - 410,00	0,62

Apsolutna vrijednost ispravka temperature se na očitano vrijednost:

- dodaje ako je atmosferski tlak manji od 101,3 kPa,
- oduzima ako je atmosferski tlak veći od 101,3 kPa.

Korekcija se može napraviti i pomoću izraza:

$$T_c = 0,0009 * (101,3 - P_k) / (273 - t) \quad (10)$$

gdje je:

T_c - korekcija koja se dodaje na očitane vrijednosti temperatura,

P_k - atmosferski tlak u trenutku destilacije, kPa,

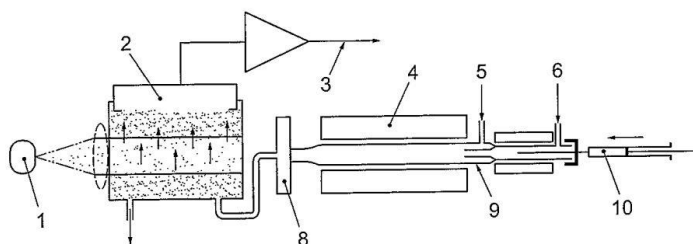
t - očitana temperatura, °C.

2.3. Određivanje količine sumpora reformat benzina

Određivanje ukupne količine sumpora provodi se metodom ultraljubičaste fluorescencije prema HRN EN ISO 20846 i ASTM D 5453 normama. Ova metoda se koristi za ispitivanje uzoraka vrelišta od 20 do 400 °C te viskoznosti od 0,2 do 20 cSt (mm²/s) pri sobnoj temperaturi. Ovo područje vrelišta i viskoznosti obuhvaća benzine, biobenzine (E-85), etanol (E100), mlazno gorivo, dizelsko gorivo, biodizel (FAME), smjese dizelskog goriva i biodizela te motornih ulja. Određivanje ukupne količine sumpora bitno je zbog procesnih katalizatora koji se mogu deaktivirati uz prisutnost sumpora.¹¹

2.3.1. Aparatura

Aparatura potrebna za provedbu ove metode obuhvaća pirolitičku peć, kvarcnu cijev za spaljivanje, cijev za sušenje, UV fluorescencijski detektor i štrcaljku (mikrolitarska). Pirolitička peć ili električna peć radi na minimalnoj temperaturi od 1050 °C pa do maksimalne temperature od 1150 °C. Ona ima sposobnost spaliti sav uzorak i oksidirati sumpor u sumporov dioksid (SO₂). Kvarcna cijev za spaljivanje napravljena je tako da omogući direktno injektiranje uzorka uz zagrijanu oksidacijsku zonu peći. Također, ona mora imati jednu ili više priključenih cjevčica kroz koje se uvode plin nosioc ili zrak. Cijev za sušenje služi za izdvajanje vodene pare nastale reakcijom prije dolaska plinova na detektor. UV fluorescencijski detektor je kvalitativni i kvantitativni detektor koji mjeri svjetlost emitiranu fluorescencijom SO₂ UV zračenjem. Pomoću mikrolitarske štrcaljke precizno se injektira 5 - 90 μL uzorka.¹¹ Shema opisanog instrumenta prikazana je na slici 19,



Slika 19. Shema instrumenta za UV fluorescencijsku detekciju sumpora¹¹

gdje je: 1 – izvor i detektor UV zračenja, 2 - fotomultiplikator, 3 - izlazni signal, 4 - pirolitička peć, 5 - ulaz kisika, 6 - ulaz inertnog plina, 7 - izlaz plinova nastalih sagorjevanjem (vodene pare), 8 - cijev za sušenje, 9 - kvarcna cijev za spaljivanje, 10 - mikrolitarska štrcaljka.

Laboratorijska izvedba instrumenta za uspješnu provedbu ove metode prikazana je na slici 20.



Slika 20. Laboratorijski prikaz instrumenta za UV fluorescencijsku detekciju sumpora

2.3.2. Reagensi i kemikalije

Plin nosioc je inertni plin (argon ili helij), visoke čistoće uz maksimalnu vlažnost 5 mg/kg ili zrak uz iste uvjete čistoće i vlažnosti. Otopala su toluen, ksilen ili izooktan. Sumporni spojevi, prema potrebi dibenzotiofen (DBT), koji sadrži 17,339 % (m/m) S, dibutilsulfid (DBS) koji sadrži 21,92 % (m/m) S, tionaften (TNA) koji sadrži 23,90 % (m/m) S. U RNR koriste se gotovi kalibracijski standardi, a u slučaju da nisu dostupni otopina se pripremi od gore navedenih sumporovih spojeva prema normama HRN EN ISO 20846 i ASTM D 5453. Radni standard je tekući naftni proizvod sličan uzorku koji se analizira.¹¹

2.3.3. Mjerenje

Uzorak se direktno injektira u kvarcnu cijev za spaljivanje temperature 1000 - 1100 °C. U cijevi se odvija oksidacija sumpora iz uzorka u sumporov dioksid u atmosferi bogatoj kisikom. Voda nastala izgaranjem uzorka se izdvaja, a plinovi nastali oksidacijom uzorka ulaze u UV detektor gdje se izlažu UV svjetlosti. Sumporov dioksid (SO₂) apsorbira UV zračenje i prelazi u pobuđeno stanje SO₂*.¹¹ Prilikom vraćanja u osnovno stanje dolazi do emisije apsorbirane količine energije što se naziva fluorescencija. Emitirana energija se detektira u fotomultiplikatorskoj cijevi (detektor), a kao rezultat metode bilježi se signal koji daje ukupnu količinu sumpora u uzorku. Za kalibraciju instrumenta koriste se gotovi kalibracijski standardi. Kalibracijska krivulja se bira na način da koncentracija

sumpora u uzorku bude unutar raspona te krivulje. Postoji mogućnost da izmjereni uzorak ispada izvan kalibracijskog raspona te je potrebno ponoviti mjerenje s krivuljom odgovarajućeg raspona. Ukoliko je uzorak iznad najveće vrijednosti standarda u krivulji, uzorak je potrebno razrijediti prema uputi u normi. Napunjena vijala se stavi na *autosampler* (automatski uzorkivač) i analiza se pokrene prema uputi za rad na aparatu. Iz odziva detektora, preko kalibracijske krivulje, dobije se koncentracija sumpora u uzorku. Svaki uzorak se mjeri tri puta, a kao rezultat uzima se srednja vrijednost.¹¹

Prema HRN EN ISO 20846 količina sumpora u uzorku se izražava u mg/kg na najbližih 1 mg/kg za koncentraciju veću od 60 mg/kg te na najbližih 0,1 mg/kg za vrijednosti manje od 60 mg/kg. Prema ASTM D 5453 količina sumpora se izražava na najbližih 1 mg/kg za koncentracije veće ili jednake 10 mg/kg, a za koncentracije manje od 10 mg/kg količina sumpora se izražava na najbližih 0,1 mg/kg.¹¹

2.4. Određivanje dušika metodom oksidativnog spaljivanja i kemiluminescencije

Određivanje dušika metodom oksidativnog spaljivanja i kemiluminescencije primjenjuje se za područja dušika od 0,3 do 10 000 mg/kg dušika. U RNR ova metoda se koristi uz propisane norme ASTM D 4629 i ASTM D 5762.¹²

2.4.1. Aparatura

Aparatura se sastoji od automatskog uređaja za uzorkovanje (*PAL 50 Antek System*) i *MultiTec* analizatora koji se sastoji od kvarcne pirolitičke cijevi, cijevi za odvlaživanje, električne peći (radna temperatura 1050 °C) i detektora s generatorom ozona, hladnjakom, odvlaživačem i fotomultiplikatorom. Opisana aparatura prikazana je na slici 21.



Slika 21. Aparatura za određivanje dušika metodom oksidativnog spaljivanja i kemiluminescencije

2.4.2. Reagensi i kemikalije

Reagensi moraju biti analitički čisti. U ovoj metodi potrebni su piridin (C_5H_5N), izo-oktan, toluen, helij i kisik. Otopina osnovnog standarda (1000 mg/L) priprema se na način da se odvaže 0,5647 g piridina u tariranu tikvicu od 100 mL i nadopuni se tikvica izo-oktanom do oznake. Potom je potrebno izračunati koncentraciju dušika u otopini koja je stabilna 3 mjeseca. Volumetrijskim razrijeđivanjem otopine osnovnog standarda pripreme se kalibracijski standardi koncentracije 1, 5, 10, 50 i 100 mg N_2/L toluena. Postoje i komercijalno dostupni standardi koji se mogu koristiti.¹²

2.4.3. Mjerenje

Uzorak ugljikovodika stavi se u posudicu za uzorak, pri sobnoj temperaturi. Pomoću automatskog uređaja za uzorkovanje uzorak se uvodi u pirolitičku cijev uređaja. U pirolitičkoj cijevi vrši se visokotemperaturno spaljivanje kisikom. Spaljivanjem se dušik oksidira u dušikov oksid (NO). Dušikov oksid u kontaktu s ozonom prelazi u pobuđeni dušikov dioksid NO_2^* koji je nestabilan. Zbog nestabilnosti on se raspada i pri tom emitira svjetlo koje se detektira na fotomultiplikatoru. Nastali signal se mjeri kao sadržaj dušika u uzorku.¹²

Analiza uzorka provodi se u nekoliko koraka:

- odvaga,
- odabir razrjeđenja i razrjeđenje uzorka,
- unos alikvota u vialicu (uzorci benzina analiziraju se direktno, a uzorci ulja se razrijeđuju toluenom ovisno o očekivanoj koncentraciji dušika),
- odabir metode, tj. kalibracije po kojoj će se izvoditi mjerenje, a ista je pohranjena u računalu,
- upisivanje u računalo svih uzoraka koji će se mjeriti zajedno s faktorima razrjeđenja,
- pokretanje analize,
- očitavanje rezultata,
- isključivanje računala i
- zatvaranje plina.¹²

2.4.4. Izračun

Izračun rezultata obavlja se softverski, jer uređaj ima ugrađen prikladan programski paket. Ukoliko je uzorak razrijeđen, rezultate treba pomnožiti s faktorom razrjeđenja, a ako je uzorak mjeren direktno, tada se rezultat dijeli s gustoćom.¹²

2.5. Određivanje vode metodom *Karl Fischerove* kolumetrijske titracije

Određivanje vode metodom *Karl Fischerove* kolumetrijske titracije provodi se u naftnim proizvodima s vrelištem manjim od 390 °C. U Rafineriji nafte Rijeka ova metoda se provodi prema HRN EN ISO 12937 normama. Područje određivanja je od 0,003 % (m/m) do 0,100 % (m/m).¹³ Uzorak se vizualno ispituje promatrajući njegovu bistrinu i mogućnost postojanja vodenih kapljica i mehaničkog onečišćenja. Posuda za titraciju napuni se (oko 1/3 volumena) smjesom KF reagensa. Potom se izvagani alikvot uzorka sa suhom injekcijom injektira u posudu za titraciju, gdje se jod iz KF reagensa kulometrijski generira na elektrodi, anodi. Kada je voda istitirana, suvišak joda se prepoznaje na detektoru i titracija je gotova.¹³

2.5.1. Priprema uzorka

U odmjernu tikvicu doda se alikvot uzorka od oko 100 mL. Uzorak se promućka oko 30 sekundi radi uklanjanja mjehurića. Nakon toga se tikvica s uzorkom podigne prema svjetlu kako bi se provjerila zamućenost uzorka. Uz navedeno, provjeri se ima li na dnu tikvice kapljica vode ili krutih čestica. Ukoliko je uzorak bistar i proziran bez krutih čestica i kapljica vode slijedi analiza.¹³ U slučaju da je uzorak zamućen, dodaje mu se emulgator, 1 mL otopine natrij dioktisosulfosukcinata. Za injektiranje se koristi suha injekcija od 10 mL. Izmjeri se i zabilježi temperatura uzorka u °C, te se uzorak homogenizira 15 minuta u ultrazvučnoj kupelji. Nakon homogenizacije temperatura se ponovo izmjeri i zabilježi. Porast temperature uzorka nakon homogenizacije ne smije biti veći od 2 °C, jer inače može doći do gubitka uzorka ili vode.¹³

2.5.2. Aparatura

Aparatura korištena pri ovoj metodi prikazana je na slici 22.



Slika 22. Aparature za određivanje vode metodom Karl Fischerove kolumetrijske titracije

Priprema aparature odvija se u više koraka. Prvo se svi priključci i spojevi spoje na titracijskoj ćeliji kako bi se spriječio ulaz atmosfere vlage. Potom je potrebno pratiti upute proizvođača za pripremu i postupak rada na instrumentu. KF reagens se dodaje u ćeliju i uključuje se titrator i miješalo. Ukoliko je posuda prethodno zagađena uzorcima, ona se mora očistiti ksilenom.

2.5.3. Mjerenje

Za uspješnu provedbu eksperimenta, potrebno je:

- primijeniti čistu suhu injekciju i isprati je najmanje 3 puta uzorkom,
- dozirati 1-2 mL uzorka, potom očistiti iglu papirom i izvagati je na najbližih 0,1 mg,
- umetnuti iglu kroz ulaznu septu i pokrenuti titraciju, uzorak se injektira odmah ispod površine tekućine,
- injekcija se potom izvuče, obriše te ponovo izvaže na najbližih 0,1 mg,
- upisati točnu odvaguzorka te pokrenuti titraciju,
- nakon postignute točke ekvivalencije, rezultati se prikazuju na ekranu titratora te ispisuju na lokalnom pisaču.¹³

2.5.4. Izračun

Maseni udio vode računa se preko sljedećeg izraza:

$$w = \frac{100 * m_2}{m_1 * 10^6} = \frac{m_2}{m_1 * 10^4} \quad (11)$$

gdje je: m_1 - odvaga uzorka, a m_2 - količina vode prikazana na titratoru (μg)

Rezultati se izražavaju automatski, pomoću računalnog programa aparata. U taj program se upisuje odvaga uzorka i željene jedinice.

2.6. Određivanje olova u lakim naftnim destilatima metodom ekstrakcije s ditizonom i kolorimetrije

Metoda ekstrakcije s ditizonom i kolorimetrijom koristi se za određivanje tragova olova u naftnim proizvodima u rasponu od 0,003-25 mg/L. Ova metoda koristi se za određivanje tragova olova u reformat benzinu, a u RNR-u propisana je normom IP224.

2.6.1. Aparatura i reagensi

Svo posuđe koje se koristi mora biti od borosilikatnog stakla. Za provođenje ovog eksperimenta potrebne su Elenmeyerove tikvice, tikvica za destilaciju, razdjelni lijevak, UV/VIS spektrofotometar s mogućnošću mjerenja apsorpcije na 520 nm.

Svi reagensi i voda su visoke čistoće. Potrebni reagensi su jod-monoklorid, amonijak, pufer i ditizon.¹⁴

2.6.2. Mjerenje

Poznati volumen uzorka (reformat benzina) zajedno s vodenom otopinom jod-monoklorida mućka se 3 minute kao što je prikazano na slici 23.



Slika 23. Mućkanje reformat benzina i jod-monoklorida

Mučkanjem se olovne komponente prenose u vodenu fazu. Organo-olovne komponente prevode se u anorganski oblik kuhanjem otopine nakon mućkanja. Prisutnost olova u otopini, za vrijeme kuhanja uočava se razvijanjem para koje su blago roze do crvene boje (slika 24).



Slika 24. Dokaz postojanja olova u reformat benzinu

Kad je kuhanje završeno, otopina se ohladi, a suvišak reagensa razgrađuje se natrijevim sulfitom. U otopinu se još dodaju amonijak, pufer i ditizon koji na sebe veže jod, slika 25.



Slika 25. Otopina nakon dodavanja ostalih reagensa

Sadržaj tikvice promućka se oko 30 sekundi kako bi se nastali talog otopio. Nakon toga, sadržaj se prespe u lijevak za odjeljivanje i ostavi par sekunda kako bi se otopina razdvojila u dva sloja. Olovo se ekstrahira kao ditizonat. Donji sloj u lijevku čine ditizon i olovo, a taj sloj se ispušta u kivetu i ide na UV/VIS spektrofotometar. Osim uzorka, na spektrofotometar ide i slijepa proba. Slijepu probu čine voda (ne sadrži olovo) i svi ostali reagensi koji su dodani u uzorak reformata. Spektrofotometrijskom analizom mjeri se apsorpcija otopine pri valnoj duljini 250 nm, a iz kalibracijske krivulje očita se koncentracija olova.¹⁴

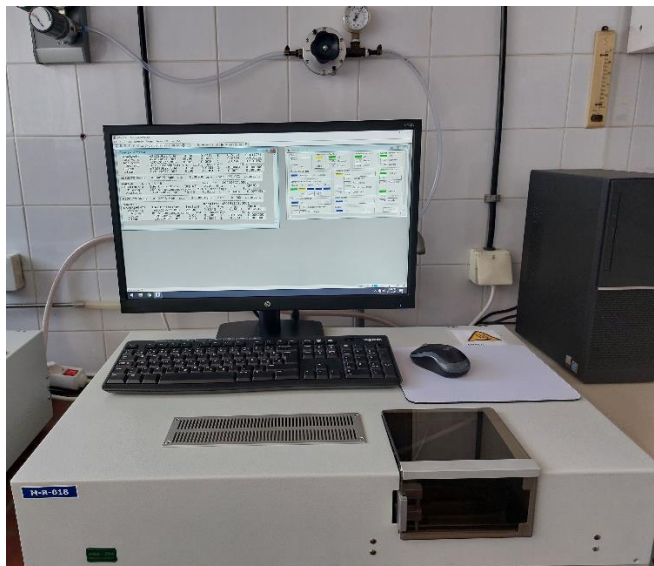
2.6.3. Izračun

Rezultat se prikazuje s dvije značajne znamenke i to na način:

$\text{Pb, mg/L} = \text{mikrogrami olova u uzorku} / \text{volumen uzorka, mL.}^{14}$

2.7. Određivanje žive pomoću AMA 254

Prisutnost žive u naftnim uzorcima u Rafineriji nafte Rijeka određuje se pomoću uređaja *Advanced Mercury Analyser 254 (AMA 254)*, slika 26. *AMA 254* uređaj može se koristiti za ispitivanje prisutnost žive u vodenim i ugljikovodičnim uzorcima.



Slika 26. Uređaj za određivanje žive, *AMA 254*

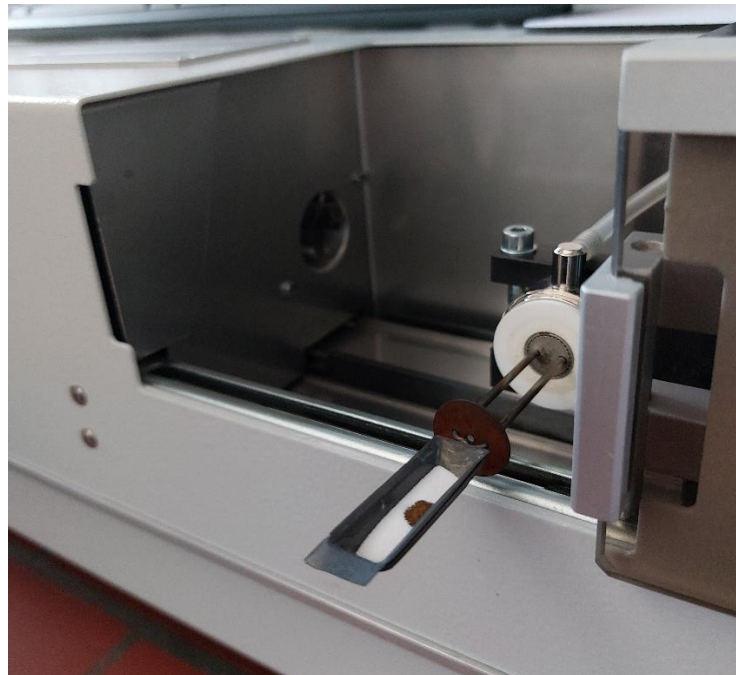
2.7.1. Priprema uređaja za ispitivanje

Prije provedbe eksperimenta potrebno je očistiti uređaj. Pomoću računala omogući se izlazak lađice iz instrumenta. Ukoliko se procjeni da je instrument onečišćen, u lađicu se može dodati 100 μL ultračiste vode koja je zakiseljena s HNO_3 . Lađica se nakon dodatka vode vraća u instrument. Pročišćavanje je potrebno provesti 3-6 puta. Nakon pripreme instrumenta, slijedi slijepa proba. Pošto se ispituju ugljikovodični uzorci za slijepu probu se koristi aluminijev oksid (Al_2O_3).¹⁵

2.7.2. Mjerenje

Stakleno posuđe koje se koristi pri određivanju žive je potrebno oprati u svježe pripremljenoj 10 % otopini HNO_3 , potom isprati vodom i osušiti. Vialice su napravljene od stakla s čepom koji ima PTFE septu. U staklenu vialicu se ulije uzorak tako da u njoj ostane slobodnog prostora za 1 mL uzorka. Nakon toga, ona se začepi i ide na homogeniziranje u ultrazvučnoj kupelji neposredno prije ispitivanja. Homogenizacija se

provodi 15 minuta pri temperaturi vode koja odgovara sobnoj temperaturi. Za ispitivanje se iz vialice uzima 30 mg uzorka. Lađica koja se nalazi u instrumentu mora biti posebno pripremljena.¹⁵ Ona se žari u mufolnoj peći na 750 °C najmanje 4 sata, nakon čega se čuva u eksikatoru. Aluminijev oksid se također žari 4 sata, hladi i sprema u staklenu posudu. Kod ugljikovodičnih uzoraka na dno lađice stavlja se sloj aluminijeva oksida, slika 27. Uzorak se stavlja na sredinu lađice, a postupak vaganja prije mjerenja mora biti što kraći kako bi se smanjili gubici.¹⁵



Slika 27. Lađice s podlogom od Al_2O_3 i uzorkom, prije mjerenja

2.7.3. Izračun

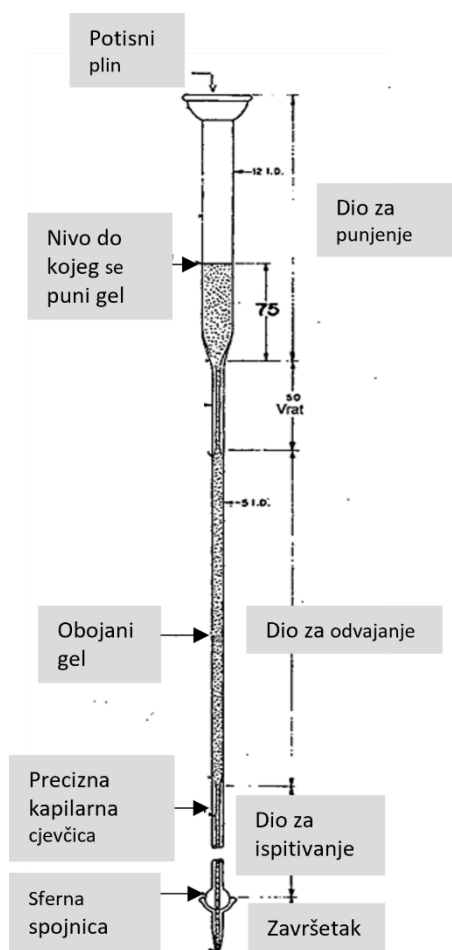
Prihvatljivi rezultati za slijepu probu su oni do 0,05 ng. Ukoliko se rezultati slijepog mjerenja veći od 1 ng javlja se pogreška i rezultat se ne pohranjuje. Prosječna vrijednost slijepih proba oduzima se od vrijednosti rezultata uzorka i prikazuje se rezultat umanjen za slijepu probu i podijeljen s količinom uzorka.¹⁵

2.8. Određivanje količine parafina, olefina, aromata i naftena

Metoda određivanja količine parafina, olefina, naftena i aromata naziva se još i PONA analiza, a u Rafineriji nafte Rijeka provodi se adsorpcijom fluorescentnog indikatora, prema ASTM D 1319 i HRN ISO 3837 normama. Adsorpcijom fluorescentnog indikatora (FIA) opisuje se ispitivanje različitih tipova ugljikovodika u tekućim naftnim proizvodima. Norma ASTM D 1319 propisuje određivanje različitih tipova ugljikovodika u određenim koncentracijskim područjima. Koncentracijsko područje za aromate je 5–99 % (v/v) , za olefine 0,3-55 % (v/v) i za zasićene ugljikovodike 1–95 % (v/v).¹⁶

2.8.1. Aparatura

Aparatura potrebna za provedbu FIA analize čini adsorpcijska kolona unutar koje se nalazi kapilarna cjevčica kao što je vidljivo na slici 28. Adsorpcijska kolona je od stakla i čine je tri glavna dijela, a to su vrat, kolona za separaciju i dio kolone za analizu.



Slika 28. Skica adsorpcijske kolone kod FIA analize¹⁶

Navedeni dijelovi adsorpcijske kolone imaju različite duljine i promjere koji su prikazani u tablici 12.

Tablica 12. Dimenzije adsorpcijske kolone kod FIA analize¹⁶

Dimenzije kolone s preciznom kapilarnom cjevčicom
Dio kolone za punjenje: Unutarnji promjer= 12+/- 2 mm Nivo pakiranja gela= otprilike 75 mm Ukupna duljina= 150 +/- 5 mm
Vrat kolone: Unutarnji promjer= 2 +/-0,5 mm Ukupna duljina= 50+/- 5 mm
Dio kolone za separaciju: Unutarnji promjer= 5+/-0,5 mm Ukupna duljina= 190+/- 5 mm
Dio kolone za analizu: Unutarnji promjer= 1,60-1,65 mm Ukupna duljina= 1200+/- 30 mm
Završetak kolone: Ukupna duljina= 30 +/- 5 mm

Osim adsorpcijske kolone potrebna je naprava za mjerenje duljine (ravnalo) zona koje se označavaju flomasterom. Ravnalo je pričvršćeno na nosač uz kolonu, a na sebi ima skalu u horizontalnom položaju. Od dodatne opreme potreban je izvor ultraljubičastog zračenja (365 nm), električni vibrator za vibriranje kolone, šprica i regulator tlaka plina. Navedena aparatura postavi se u prostoriju u kojoj je mrak, radi lakšeg promatranja granica zona.¹⁶

2.8.2. Reagensi

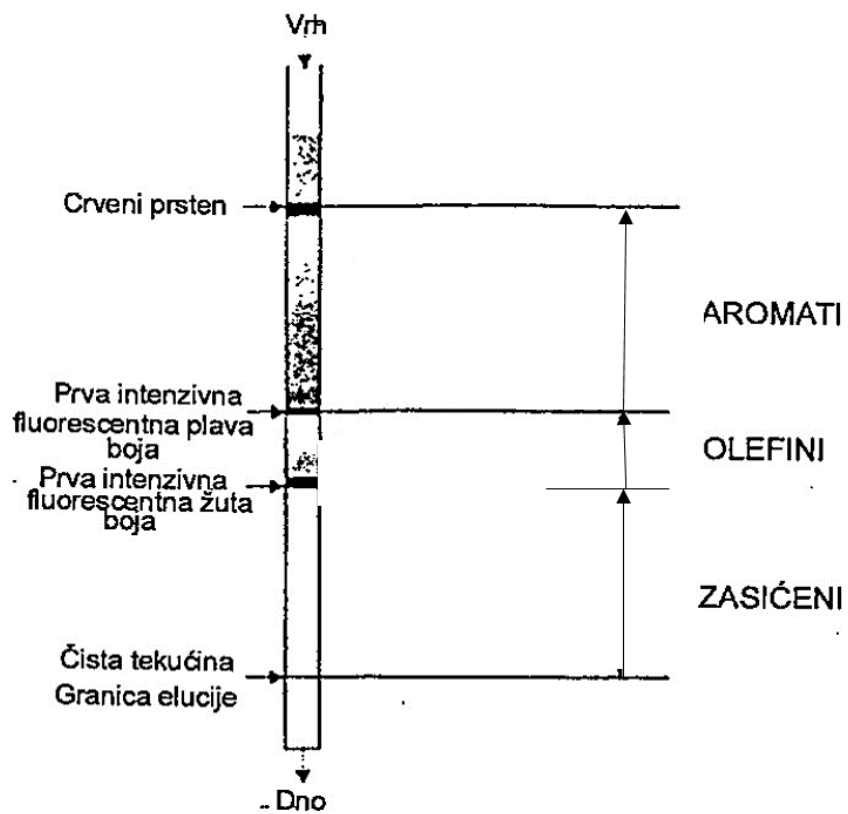
Adsorpcijska kolona puni se silikagelom koji mora zadovoljiti određene specifikacije kao što su aktivna površina (430-530 m²/g) i količina željeza u obliku Fe₂O₃ ≤ 50. Prije upotrebe silikagela mora se odrediti pH koji treba biti u rasponu od 5,5 do 7,0. On se određuje na način da se pripremi otopina silikagela tako što se na 5 g uzorka doda 100 mL vode i magnet za miješanje. Miješanje se provodi na magnetskoj miješalici u vremenu od 20 minuta nakon čega se pH-metrom izmjeri pH. Silikagel se 3 sata suši na 175 °C i skladišti u eksikatoru kako bi se zaštitio od utjecaja atmosfere.¹⁶

Osim silikagela potreban je i obojani gel (fluorescentni indikator) koji je smjesa rekristaliziranog *Petrol Red AB4* i pročišćenih dijelova olefinakih i aromatskih boja.

Protočni plin pod tlakom (dušik) dovodi se na vrh kolone i kontrolira se u području od 0 do 103 kPa . Pufer otopina se koristi za kalibraciju pH-metra.

2.8.3. Mjerenje

Oko 0,75 mL uzorka dodaje se u staklenu adsorpcijsku kolonu napunjenu aktivnim silikagelom koji sadrži i tanak sloj fluorescentnih boja. Vibrator se upali prilikom dodavanja silikagela u dio za separaciju, kako bi se omogućilo njegovo gusto pakiranje. Kada je dio za separaciju na pola pun zaustavi se vibrator i doda se sloj obojanog gela. Nakon dodavanja obojanog gela, vibrator se ponovo upali i nastavi se dodavanje silikagela do 75 mm visine u dijelu za punjenje. Statički elektricitet uklanja se tako da se mokrom krpom prebriše kolona. Kad je kolona napunjena vibriranje se nastavlja još 4 minute.¹⁶ Uzorak se ubrizgava pomoću šprice otprilike 30 mm ispod površine gela u dijelu za punjenje. Kada je adsorbiran sav uzorak na gelu, dodaje se alkohol (izopropanol) koji desorbira uzorak i nosi ga niz kolonu. Kolona se spoji na sustav s protočnim plinom i nakon $2,5 \pm 0,5$ minuta pušta se plin pod tlakom od 14 ± 2 kPa i tako se pokreće tekućina niz kolonu. U iduće $2,5 \pm 0,5$ minute tlak se poveća na 34 ± 2 kPa i nakon toga se prilagodi tlak koji je potreban za prijenos tekućine u vremenu od jednog sata. Nakon što crvena, alkoholno-aromatska granica dođe do 350 mm u dijelu kolone za separaciju, napravi se set očitavanja označavanjem zona ugljikovodika uz pomoć UV-lampe polazeći od dna kolone. Za nefluorescentnu zonu zasićenih ugljikovodika zabilježi se prva zona od dna do pojave prve točke žute fluorescentne boje maksimalnog inteziteta. Za gornji kraj druge vrpce, tj. olefina uzima se točka pojave prve intezivne fluorescentne plave boje, a za gornji kraj treće vrpce, gdje se nalaze aromati uzima se kraj prve crvene ili smeđe zone. Ove tri zone prikazane su na slici 29 i 30.¹⁶



Slika 29. Skica kromatografskih vrpca¹⁶



Slika 30. Prikaz kromatografskih vrpca dobivenih u laboratoriju

Drugi set očitavanja pravi se kad uzorak prođe narednih 55 mm i tada se zone označavaju obrnutim redoslijedom kako bi se smanjile pogreške tijekom očitavanja. Kada završe očitavanja, zaustavi se dovod plina i odvoji od kolone. Kolona se postavi iznad sudopera i u nju se ugura žica koja je na svom drugom kraju preko bakrene cijevi uz gumeni nastavak spojena na dovod vode. Ispiranje se odvija uz snažni mlaz vode, a zatim pomoću acetona. Adsorpcijska kolona se suši vakuumom.¹⁶

2.8.4. Izračun

Rezultat mjerenja duljina zona je srednja vrijednost dva očitavanja. Udjeli ugljikovodika računaju se na sljedeći način:

aromati:

$$\% (v/v) = \left(\frac{L_a}{L}\right) * 100 \quad (12)$$

olefini:

$$\% (v/v) = \left(\frac{L_o}{L}\right) * 100 \quad (13)$$

zasićeni ugljikovodici:

$$\% (v/v) = \left(\frac{L_z}{L}\right) * 100 \quad (14)$$

gdje su:

L_a - duljina aromatske zone, mm,

L_o - duljina olefinske zone, mm,

L_z - duljina zasićene zone, mm.¹⁶

2.9. Određivanje oktanskog broja reformat benzina

Oktanski broj je mjera otpornosti benzina samozapaljenju gdje je težnja da se smjesa zraka i goriva ne zapali, tj. eksplodira prije nego što je kontrolirano zapali električna iskra svjećice motora. Oktanski broj je mjera za antidetonatorsko svojstvo i kvalitetu benzina. Njegova vrijednost ovisi o vrsti goriva, a može se povećati dodatkom odgovarajućih aditiva. Određivanje oktanskog broja predstavlja primarnu specifikaciju goriva i motora. Postoje dva oblika oktanskog broja, a to su:

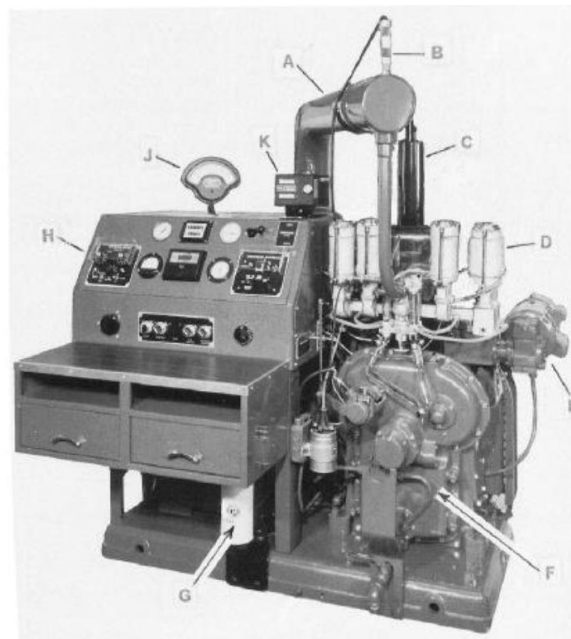
- istraživački oktanski broj (IOB),
- motorni oktanski broj (MOB).

Karakteristika detonantnog izgaranja motornih i avionskih goriva u Rafineriji nafte Rijeka određuju se prema HRN EN ISO 5163 i ASTM D 2700 normama. Ovom metodom propisuje se način kvantitativnog određivanja karakteristika izgaranja benzinskih goriva, tj. motornog oktanskog broja (MOB), uključujući i goriva koja sadrže do 25 % (v/v) etanola i do 4 % (m/m) kisika. Istraživački oktanski broj predstavlja mjerenje značajke lupanja motornog goriva, pod uvjetima maksimalnog opterećenja.¹⁷ Uzorci reformat benzina se ispituju u standardiziranim cilindrima, četvero-taktnim ciklusom, primjenom režima kompresija – stlačivanje, rasplinjavanje, dok CFR motor radi ne propisanim zadanim parametrima. Skala oktanskog broja (engl. *O. N. – octane number*) zadaje se volumetrijskom sastavom smjesa primarnog referentnog goriva, PRG (engl. *PRF – primary reference fuels*). Intezitet lupanja, odnosno detonantnog izgaranja, IL (engl. *K.I. – knock intensity*) uzorka goriva uspoređuje se s dvije smjese PRG.¹⁷ Stoga, MOB smjese PRG odgovara IL uzorka goriva, izraženog kao motorni oktanski broj (MOB). Radno područje oktanskog broja ove metode je od 40 do 120. Motorni oktanski broj reformat benzina određuje se primjenom standardnog motora (*CFR - motor*) i radnih uvjeta, postupkom kojim se uspoređuje značajka lupanja uzorka s značajkama lupanja dvaju referentnih goriva (PRG) poznatih oktanskih brojeva. Omjer kompresije (*C.R – O.K.*) i omjer gorivo – zrak se mijenjaju u standardnim intervalima sve dok se ne dobiju maksimalni inteziteti lupanja za referentne smjese (PRG) i ispitivani uzorak. Njihovo mjerenje provodi se u posebnim elektroničkim sustavima za mjerenje detonacija.¹⁷

2.9.1. Aparatura

Jedinica *CFR* motora za mjerenje oktanskog broja s jednim cilindrom sastoji se od postroja, sklopa cilindra (stezaljke), koji služi podešavanje omjera kompresije u radu

motora, rashladnog sustava, sustava za spremnike goriva i sustava s ventilima za slanje goriva, Venturi rasplinjača, sustava za usis zraka s opremom za kontrolu temperature i vlažnosti, električnih kontrolera i ispušnih cijevi. Zamašnjak motora je remenom povezan na poseban električno – naponsko apsorpcijski motor koje se koristi radi boljeg pokretanja motora i za apsorpciju napona kod konstante brzine kada se uoči sagorijevanje (paljenje motora). Intezitet detonantnog izgaranja pri sagorijevanju mjeri se preko elektroničkog detonacijskog senzora i potrebne mjerne instrumentacije. Navedena instrumentacija prikazana je na slici 31.



Slika 31. Motor za određivanje oktanskog broja reformat benzina¹⁷

gdje su: A - cijev odvlaživača zraka, B - grijač usisnog zraka, C – rashladni kondenzator, D – rasplinjač, E – motor za izmjenu omjera kompresije, F – postroj *CFR 48*, G – uljni filter, H – mjerac detonacije paljenja, J – analogni mjerac lupanja, K – digitalni mjerac omjera kompresije.¹⁷

Instrumentacija je sastavljena od elektronskog dijela za mjerenje detonacija, a uključuje sakupljač detonacija i mjerac lupanja za mjerenje i prikaz inteziteta udarca pri izgaranju. Od pomoćne opreme potreban je alat za održavanje motora i ispitne opreme te digestori i/ili nape zbog rukovanja referentnim i standardnim gorivima kao i uzorcima. Pošto ova metoda zahtjeva namješavanje referentnih i standardnih goriva potrebne su kalibrirane birete i volumetrijski uređaji.¹⁷

2.9.2. Reagensi i kemikalije

U prijenosnim cilindrima nalazi se rashladna tekućina, tj. voda s antifrizom na bazi glikola, zbog potrebe za održavanjem temperature vrelišta od $100 \pm 1,5$ °C u laboratorijskim prostorima. Za podmazivanje kućišta radilice motora primjenjuje se mazivo ulje koje sadrži deterdžente kao aditive uz viskoznost 9,3 do 12,5 mm²/s na 100 °C. Primarna referentna goriva su izooktan i heptan uz odgovarajuće specifikacije. Izooktan mora imati volumetrijsku čistoću $\geq 99,75$ % sa sadržajem heptana $\leq 0,10$ % i olova $\leq 0,5$ mg/L. Heptan zahtijeva iste volumetrijske udjele kao i izooktan. Razrijeđeno tetraetilolovo (TEO) je otopina pripremljena kao avionska smjesa tetraetilolovne antidetonatorske komponente i ugljikovodičnog otapala od 70 % (v/v) ksilena i 30 % (v/v) n-heptana. Razrijeđeni TEO se dodaje u 400 mL izooktana, radi pripreme PRF, koja se primjenjuje za mjerenje oktanskog broja preko 100. Toluen, kao referentno gorivo mora biti čistoće najmanje 99,5 % (v/v), peroksidni broj ne smije prelaziti 5 mg/kg, a sadržaj vode mora biti do 200 mg/kg. Provjera motora provodi se pomoću referentne smjese na bazi toluena.¹⁷

2.9.3. Postavke motora i standardni uvjeti instrumenta

Pravilan rad na CFR motoru zahtijeva sklop određenog broja komponenti te podešavanje niza parametara, koji su propisani određenim specifikacijama. Uvjeti rada motora su:

- radna brzina motora – 900 ± 9 rpm,
- vremena otvaranja ventila – ulazni ventil se treba otvoriti kod pozicija $10,0 \pm 2,5^\circ$ nakon gornjeg mrtvog centra, sa zatvaranjem na 34° nakon donjeg mrtvog centra, izlazni ventil otvara se kod pozicije od 40° prije donjeg mrtvog centra, kod drugog okreta radilice i zamašnjaka, sa zatvaranjem na $15 \pm 2,5^\circ$ kod sljedećeg okretanja radilice i zamašnjaka,
- Venturijeva cijev rasplinjača – promjera je od 14,3 mm.¹⁷

Radni uvjeti:

- pritisak ulja: od 172 do 207 kPa,
- temperatura ulja: 57 ± 8 °C,
- temperatura rashladne tekućine: $100 \pm 1,5$ °C,
- temperatura ulaznog zraka: $38 \pm 2,8$ °C (propisana za rad pri standardnom barometarskom tlaku od 101,3 kPa),

- temperatura ulazne smjese – 149 ± 1 °C, mora biti stabilna unutar 1 °C za vrijeme mjerenja C.R. svih uzoraka goriva,
- vlažnost usisnog zraka – 0,00356 do 0,00712 kg vode / kg suhog zraka,
- nivo rashladne tekućine ili vode - dodaje se u rashladni toranj do nivoa koji se može pratiti preko indikatorskog stakla na dnu cilindra,
- nivo ulja za podmazivanje – dodaje se u kućište radilice tako da je nivo blizu vrha indikatorskog stakla,
- tlak u unutrašnjosti sklopa zupčanika – ispod nule, vakuum, ne smije prelaziti 255 mm vodenog stupca,
- izlazni povratni tlak – statički tlak treba biti što niži, ali ne da stvara vakuum koji prelazi 255 mm vodenog stupca, u odnosu na atmosferski tlak,
- podešavanje nosača, tj. klackalice ventila – razmak između površine motora i unutarnje strane vilice 31 mm,
- podešavanje klackalice ventila – razmak između unutrašnjosti cilindra i otvora prstena, oko 16 mm,
- korekcija visine cilindra – pomoću tablica iz priručnika,
- automatsko podešavanje vremena paljenja - visina cilindra podešava se za vrijeme određivanja O. N., vrijeme paljenja se automatski mijenja,
- omjer gorivo zrak – udjeli u smjesi gorivo – zrak, za svaki uzorak goriva i svaki PFR, koji su uključeni u određivanje oktanskog broja moraju biti takvi da će kao posljedicu dati maksimalni indeks lupanja (*K.I.*),
- rashladna tekućina – smjesa vode i antifrizna, zahtijeva temperaturu dovoljno nisku kako bi spriječila prekomjerno isparavanje, ali ona ne može biti ispod 0,6 °C i ne iznad 10 °C,
- granice očitavanja mjerača lupanja, detonantnog izgaranja - radno područje za *K.I.* treba biti od 20 do 80, jer u području ispod 20 i iznad 80 nema linearnosti.¹⁷

2.9.4. Mjerenje

Uzorak mora biti rashlađen na temperaturu od 2 do 10 °C. On se čuva u neprozirnim posudama radi što manje izloženosti UV zračenju. Gorivo se uvodi u rasplinjač i pokreće se motor. Potrebno je provjeriti jesu li prisutni mjehurići zraka, ako ih ima tada se nekoliko puta otvori i zatvori drenažni ventil. Podesi se visina cilindra, koja odgovara položaju kazaljke mjerača lupanja te se odredi nivo goriva koji odgovara maksimalnom indeksu lupanja. Krene se od niske razine goriva (sklop plovka spremnika), a zatim se

poveća u malim prirastima, dok položaj kazaljke na mjeracu lupanja ne počne padati. Potom se ponovno postavi plovak spremnika na razinu goriva koja proizvodi maksimalno očitavanje mjeraca lupanja.¹⁷

Podesiti omjer gorivo – zrak te ponovno odrediti maksimalno očitavanje mjeraca lupanja. Za analogni mjerac detonacija, kada se ispituju standardne smjese (za svaku standardnu smjesu se postavlja visina cilindra iz priručnih tablica u odnosu na barometarski tlak smjese) potrebno je podešavati podjelu mjeraca lupanja na otklon kazaljke razdjelnika 50 ± 2 .

Zabilježi se očitavanje mjeraca detonantnog izgaranja. Prije očitavanja visine cilindra, korigiranu na barometarski tlak, primijeniti odgovarajuću priručnu tablicu za određivanje procijenjenog MOB – a za uzorak goriva.¹⁷

Istraživački oktanski broj (IOB) i motorni oktanski broj (MOB) mjere se na istoj vrsti motora, ali uz druge testne uvjete. IOB se analizira pri 600 o/min, ulazne temperature zraka od 25 do 52 °C. MOB se analizira pri strožim uvjetima što uključuje predgrijavanje smjese na usisu na 150 °C. Prema propisanim normama, HRN EN ISO 5163 i ASTM D 2700 istraživački oktanski broj prema svim gorivima varira između 83 i 95, a vrijednosti motornog oktanskog broja se u većini slučajeva manje za 5 do 10 jedinica.

2.9.5. Izračun

Rezultati se prikazuju prema tablici 13.

Tablica 13. Način izvještavanja MOB - a¹⁷

Područje MOB - a	Izvijestiti na:
Ispod 72,0	Najbliži cijeli broj
72,0 – 103,5	Najbliža desetinka
Iznad 103,5	Najbliži cijeli broj

2.10. Dijagram cjevovoda i instrumentacije u Rafineriji nafte Rijeka

Unifining 2 i *Platforming 2* procesi u RNR prate se preko procesnih shema, tj. dijagrama cjevovoda i instrumentacije. Dijagram cjevovoda i instrumentacije, engl. *Piping and Instrumentation Diagram* ili PID je dijagram koji se koristi u procesnoj industriji, a prikazuje procesne tokove, pripadajuća osjetila, mjerne pretvornike i izvršne sprave.¹⁸ U poglavljima 1.5. i 1.6. na slikama 10-13 prikazane su procesne sheme za praćenje i automatsku regulaciju *Unifining 2* i *Platforming 2* postrojenja. Glavni ciljevi modeliranja i optimizacije procesa su povećavanje proizvodnje, kvalitete proizvoda, smanjenje utroška materijala i energije.

U ovom dijelu eksperimentalnog rada bilo je potrebno zabilježiti početne vrijednosti određenih procesnih parametara, koji su se za vrijeme čitavog procesa bilježile i pohranjivale u računalnom programu *Synthesis* u RNR. Procesni parametri koji su kontrolirani tijekom proizvodnje prikazan su:

- kapacitet postrojenja – FC 2062,
- temperatura ulaska pojne smjese u reaktor – TC: 2603/2605/2607/2609,
- tlak u visokotlačnoj sekciji – PC 2073A,
- omjer vodika i sirovine,
- čistoća recirkulirajućeg vodika,
- iscrpci - FI 2075/FI 742, FI 745/FI 742, FI 743/FI 742,
- kapacitet recirkulirajućeg kompresora (313-TK-2) – FI-2061, FI-301,
- kvaliteta reformata - RON, MON, PONA analiza,
- količina vlage - AI 2147,

gdje su:

FC – regulator protoka, TC – regulator temperature, PC – regulator tlaka, FI – indikator protoka, RON – istraživački oktanski broj, MON – motorni oktanski broj.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Kako bi optimizacija procesnih parametara *Platforming 2* procesa bila uspješna potrebno je svakodnevno analizirati svojstva i sastav niskooktanskog benzina i reformat benzina. U laboratorijima Rafinerije nafte Rijeka provedene su određene analize u vremenskom razdoblju od 15. 6. 2022 do 30. 6. 2022 u 9 sati. Laboratorijska mjerenja provode se svakodnevno, ovisno o potrebama inženjera na postrojenjima.

U laboratorijima su analizirane: gustoća, destilacijske krivulje, sadržaj sumpora, dušika, vode, olova, žive, parafina, olefina, naftena, aromata i oktanski brojevi. Rezultati navedenih analiza prikazani su u tablicama 14-21

Rezultati analize gustoće niskooktanskog benzina prikazani su u tablici 14. Gustoća sirovine za *Platforming 2* proces u periodu od 15. 6. 2022 do 30. 6. 2022. nije se značajno mijenjala. Najmanja vrijednost od 722,3 kg/m³ bila je 19. 6. 2022. dok je najveća vrijednost od 750,1 kg/m³ bila zadnja dva dana u kojima je analiza provedena.

Tablica 14. Rezultati gustoće niskooktanskog benzina pri 15 °C u promatranom razdoblju

Datum	Gustoća, kg/m³
15. 6. 2022.	749,2
16. 6. 2022.	749,3
17. 6. 2022.	749,8
18. 6. 2022.	749,0
19. 6. 2022.	722,3
20. 6. 2022.	747,9
21. 6. 2022.	748,5
22. 6. 2022.	748,1
23. 6. 2022.	749,1
24. 6. 2022.	748,6
25. 6. 2022.	749,7
26. 6. 2022.	749,0
27. 6. 2022.	749,8
28. 6. 2022.	748,7
29. 6. 2022.	750,1
30. 6. 2022.	750,1

U tablici 15 prikazani su rezultati destilacije niskooktanskog benzina. Temperaturu početka destilacije sirovine za *Platforming 2* proces bilo je potrebno održavati u rasponu od 80 °C do 85 °C. Samo se dana 30. 6. 2022. dogodilo odstupanje kada je temperatura početka destilacije iznosila 86,0 °C.

Tablica 15. Rezultati destilacijskih krivulja niskooktanskog benzina u promatranom razdoblju

Datum	Destilacija, početak, °C	Destilacija, 5 % (v/v) prodestiliranog, °C	Destilacija, 50 % (v/v) prodestiliranog, °C	Destilacija, kraj, °C
15. 6. 2022.	83,0	94,0	119,0	161,0
16. 6. 2022.	83,0	94,0	118,0	159,0
17. 6. 2022.	81,0	94,0	117,0	160,0
18. 6. 2022.	80,0	93,0	117,0	160,0
19. 6. 2022.	80,0	93,0	117,0	164,0
20. 6. 2022.	80,0	95,0	115,0	165,5
21. 6. 2022.	82,0	96,0	115,0	162,5
22. 6. 2022.	82,0	95,0	115,0	160,5
23. 6. 2022.	80,0	92,0	115,0	160,0
24. 6. 2022.	84,5	93,5	115,5	160,5
25. 6. 2022.	82,0	94,0	117,0	160,5
26. 6. 2022.	83,0	92,0	115,0	158,0
27. 6. 2022.	83,0	93,0	116,0	159,0
28. 6. 2022.	82,0	94,0	116,0	158,0
29. 6. 2022.	84,5	96,5	115,5	157,5
30. 6. 2022.	86,0	94,0	111,0	155,0

Tablica 16 prikazuje rezultate analize ukupne količine sumpora u niskooktanskom benzinu koja se određuje normama HRN EN ISO 20846 i ASTM D 5453. Uklanjanje sumpora iz benzinskih sirovina provodi se relativno lako s tim da u hidroobrađenom benzinu ne smije biti više od 0,5 mg/kg. Količina sumpora od 0,5 mg/kg dopuštena je zbog zaštite katalizatora. Iz prikazane tablice može se vidjeti da nema odstupanja od tražene kvalitete, te da je svaki dan količina sumpora bila 0,1 mg/kg, osim dana 27. 6. 2022. kada je udio sumpora bio 0,2 mg/kg što je i dalje u granicama propisanih normi.

Tablica 16. Rezultati ukupne količine sumpora u niskooktanskom benzinu u promatranom razdoblju

Datum	Količina ukupnog sumpora, mg/kg
15. 6. 2022.	0,1
16. 6. 2022.	0,1
17. 6. 2022.	0,1
18. 6. 2022.	0,1
19. 6. 2022.	0,1
20. 6. 2022.	0,1
21. 6. 2022.	0,1
22. 6. 2022.	0,1
23. 6. 2022.	0,1
24. 6. 2022.	0,1
25. 6. 2022.	0,1
26. 6. 2022.	0,1
27. 6. 2022.	0,2
28. 6. 2022.	0,1
29. 6. 2022.	0,1
30. 6. 2022.	0,1

Količina dušika određuje se normama ASTM D 4629 i ASTM D 5762. Dopuštena količina dušika u niskooktanskom benzinu je 0,5 mg/kg. Tablica 17 prikazuje rezultate analiza koja su provedene 23. 6. 2022. i 30. 6. 2022. Rezultati prikazani u tablicu su u granicama propisanih normi.

Tablica 17. Rezultati količine dušika u niskooktanskom benzinu u promatranom razdoblju

Datum	Količina dušika, mg/kg
23. 6. 2022.	0,12
30. 6. 2022.	0,37

Benzinska frakcija prije hidrobrade ima zaostalu količinu vode u tragovima. Kod *Unifining 2* procesa, točnije pri uklanjanju kisika koji je organski vezan na molekule dolazi do stvaranja vode i odgovarajućih aromatskih molekula što pogoduje većem oktanskom broju reformat benzina. Udio vode u niskooktanskom benzinu prikazan je u tablici 18. Ova analiza je provedena samo dva dana, 23. 6. 2022. i 30. 6. 2022.

Tablica 18. Rezultati količine vode u niskooktanskom benzinu u promatranom razdoblju

Datum	Količina vode, % (m/m)
23. 6. 2022.	0,002
30. 6. 2022.	0,004

U tablicama 19 i 20 prikazani su udjeli olova i žive. Njihove udjele je potrebno kontrolirati zbog mogućeg negativnog utjecaja na aktivnost katalizatora. Ponavljanjem procesa hidrobrade dolazi do zasićenja katalizatora s raznim metalima, uključujući olovo i živu što može rezultirati zamjenom katalizatora. Količine olova i žive su u dopuštenim granicama s obzirom na propisane norme.

Tablica 19. Rezultati količine olova u niskooktanskom benzinu u promatranom razdoblju

Datum	Količina olova, µg/kg
23. 6. 2022.	<3
30. 6. 2022.	<3

Tablica 20. Rezultati količine žive u niskooktanskom benzinu u promatranom razdoblju

Datum	Količina žive, µg/kg
20. 6. 2022.	1
27. 6. 2022.	<1

PONA analizom određeni su volumni udjeli parafina, olefina, naftena i aromata u niskooktanskom benzinu, tablica 21. S obzirom na nisku vrijednost olefina može se pretpostaviti da je sirovina za proces hidroobrade benzina (*Unifining 2*) došla s postrojenja za atmosfersku destilaciju.

Tablica 21. Rezultati količine parafina, olefina, naftena i aromata u niskooktanskom benzinu u promatranom razdoblju

Datum	Količina parafina % (v/v)	Količina olefina % (v/v)	Količina naftena % (v/v)	Količina aromata % (v/v)
23. 6. 2022.	50,9	0,0	38,7	10,4
30. 6. 2022.	50,7	0,1	38,3	10,9

Laboratorijske analize za reformat benzin provedene su na isti način kao i za niskooktanski benzin. Ove analize obuhvaćaju prethodno provedene analize za hidroobrađeni benzin, osim analiza za sumpor i dušik, ali uz još jednu dodatnu analizu, a to je analiza određivanja motornog oktanskog broja (MOB) i istraživačkog oktanskog broja (IOB).

U tablici 22 prikazani su rezultati analize gustoće areometrom u razdoblju od 15. 6. 2022. do 30.6. 2022 za reformat benzin. Kao i kod niskooktanskog benzina nema značajnih odstupanja. Najveća vrijednost gustoće bila je 17. 6. 2022., a iznosi 791,3 kg/m³ dok je najniža vrijednost od 768,7 kg/m³ bila 19. 6. 2022. Ako se usporede vrijednosti gustoće niskooktanskog benzina i reformat benzina vidi se da rasponi tih vrijednosti nisu isti. Kod niskooktanskog benzina raspon je od 722,3 do 750,1 kg/m³, a kod reformat benzina raspon ide od 768,7 do 791,3 kg/m³. Razlike u gustoći kod hidroobrađenog benzina i reformata rezultat su različitog sastava. U reformat benzinu veći je udio težih ugljikovodika, tj, aromata koji su i uzrok veće gustoće reformat benzina u odnosu na niskooktanski benzin što je vidljivo u tablicama 21 i 25. Npr. 23. 6. 2022 udio aromata u reformat benzinu je 59,4 % (v/v), a istog dana udio aromata u niskooktanskom benzinu bio je 10,4 % (v/v).

Tablica 22. Rezultati gustoće reformat benzina pri 15 °C u promatranom razdoblju

Datum	Gustoća, kg/m³
15. 6. 2022.	786,3
16. 6. 2022.	786,5
17. 6. 2022.	791,3
18. 6. 2022.	775,6
19. 6. 2022.	768,7
20. 6. 2022.	789,0
21. 6. 2022.	788,7
22. 6. 2022.	789,3
23. 6. 2022.	787,6
24. 6. 2022.	786,4
25. 6. 2022.	785,8
26. 6. 2022.	788,9
27. 6. 2022.	785,2
28. 6. 2022.	788,2
29. 6. 2022.	785,5
30. 6. 2022.	783,8

U tablici 23 prikaza je temperatura početka destilacije, temperatura destilacije nakon 5 i 50 % (v/v) prodestiliranog i temperatura kraja destilacije.

Tablica 23. Rezultati destilacijskih krivulja reformat benzina u promatranom razdoblju

Datum	Destilacija, početak, °C	Destilacija, 5 % (v/v) prodestiliranog, °C	Destilacija, 50 % (v/v) prodestiliranog, °C	Destilacija, kraj, °C
15. 6. 2022.	38,0	56,0	120,0	188,0
16. 6. 2022.	41,0	55,0	116,0	196,0
17. 6. 2022.	40,0	56,0	118,0	192,0
18. 6. 2022.	35,0	51,0	118,0	189,0
19. 6. 2022.	40,0	56,0	114,0	189,0
20. 6. 2022.	38,0	57,0	114,0	188,5
21. 6. 2022.	38,0	56,0	116,0	190,5
22. 6. 2022.	40,0	56,0	114,0	190,5
23. 6. 2022.	40,0	56,0	115,0	191,0
24. 6. 2022.	39,0	58,5	115,5	187,0
25. 6. 2022.	37,0	53,0	115,0	187,5
26. 6. 2022.	37,0	52,0	115,0	189,0
27. 6. 2022.	38,0	55,0	115,0	180,0
28. 6. 2022.	39,0	59,0	119,0	186,0
29. 6. 2022.	35,5	51,0	118,0	188,0
30. 6. 2022.	35,0	51,0	110,0	195,5

Količina vode u reformt benzinu nije se značajno mijenjala u odnosu na količinu vode u niskooktanskom benzinu, tablica 24.

Tablica 24. Rezultati količine vode u reformat benzinu u promatranom razdoblju

Datum	Količina vode, % (m/m)
24. 6. 2022.	0,002

Tablica 25. Rezultati količine parafina, olefina, naftena i aromata u reformat benzinu u promatranom razdoblju

Datum	Količina parafina % (v/v)	Količina olefina % (v/v)	Količina naftena % (v/v)	Količina aromata % (v/v)
23. 6. 2022.	37,6	1,2	1,8	59,4
30. 6. 2022.	38,8	1,2	2,2	57,8

Usporedbom s podacima iz tablice 21, očekivano, nakon *Platforming 2* procesa porastao je udio aromata u reformat benzinu s 10,4 na 59,4 % (v/v) za dan 23. 6. 2022. Isto vrijedi dana 30. 6. 2022. kada je udio aromata porasta s 10,9 na 57,8 % (v/v), tablica 25. Razlog navedenog su reakcije dehidrogenacije naftena i dehidrociklizacije parafina koje potiču povećavanje udjela aromata. Nafteni su najpoželjniji spojevi u *unifinatu 2* jer reakcijom dehidrogenacije stvaraju aromate i vodik koji se koristi za procese hidroobrade (*Unifining 2*). Udio naftena je najznačajnije pao s 38,7 % (v/v) na 1,8 % (v/v) dana 23. 6. 2022. i s 38,3 % (v/v) na 2,2 % (v/v) dana 30. 6. 2022. Osim naftena, smanjio je se i udio parafina s 50,9 2 % (v/v) na 37,6 2 % (v/v) dana 23. 6. 2022. i s 50,7 % (v/v) na 38,8 % (v/v) dana 30. 6. 2022. Pad udjela parafina je manji u odnosu na pad udjela naftena jer su reakcije dehidrociklizacije parafina teže izvedive u odnosu na reakcije dehidrogenacije naftena.

U tablici 26 prikazani su rezultati analize određivanja istraživačkog i motornog oktanskog broja koji su nositelji kvalitete reformat benzina. U promatranom razdoblju nisu svaki dan određivani oktanski brojevi.

Tablica 26. Rezultati IOB-a i MOB-a za reformat benzin u promatranom razdoblju

Datum	Istraživački oktanski broj, IOB	Motorni oktanski broj, MOB
15. 6. 2022.	98,5	87,3
16. 6. 2022.	98,4	87,4
17. 6. 2022.	-	-
18. 6. 2022.	97,9	86,8
19. 6. 2022.	-	-
20. 6. 2022.	98,2	87,2
21. 6. 2022.	98,2	87,2
22. 6. 2022.	-	-
23. 6. 2022.	98,6	87,6
24. 6. 2022.	98,5	87,5
25. 6. 2022.	-	-
26. 6. 2022.	-	-
27. 6. 2022.	98,1	87,0
28. 6. 2022.	97,9	86,8
29. 6. 2022.	98,4	87,4
30. 6. 2022.	98,4	87,3

Osim laboratorijskih analiza u Rafineriji nafte Rijeka na postrojenjima *Unifining 2* i *Platforming 2* praćeni su i kontrolirani procesni parametri prikazani u tablicama 27-30. Kapacitet postrojenja, temperatura, tlak i iscrpci vodika i reformata praćeni su u razdoblju od 15. 6. 2022. do 30. 6. 2022. Iscrpci vodika i reformat benzina i istraživački oktanski broj mijenjaju se s promjenom iznosa procesnih varijabla, npr. promjenom tlaka u visokotlačnoj sekciji ili temperature na ulazu u reaktor. Ovi parametri prate se neprestano, ali kako za ostale laboratorijske analize postoje svakodnevni rezultati dobiveni u 9 h u daljnjoj raspravi promatrat će se svi podaci dobiveni u 9 h.

U tablici 27 prikazan je kapacitet postrojenja u razdoblju od 15. 6. 2022. do 30. 6. 2022. Maksimalni kapacitet postrojenja u navedenom periodu iznosio je 66,74 t/h dana 30. 6. 2022., a minimalni kapacitet u iznosu od 61,69 t/h bio je dana 24. 6. 2022. Kapacitet postrojenja se traži na osnovu zahtjeva drugih službi, a ovisi o potrebi tržišta.

Tablica 27. Kapaciteta postrojenja kod *Platforming 2* postrojenja u promatranom razdoblju

Datum	Kapacitet t/h
15. 6. 2022.	66,67
16. 6. 2022.	66,40
17. 6. 2022.	66,58
18. 6. 2022.	66,67
19. 6. 2022.	66,46
20. 6. 2022.	66,45
21. 6. 2022.	66,52
22. 6. 2022.	62,13
23. 6. 2022.	62,19
24. 6. 2022.	61,69
25. 6. 2022.	62,01
26. 6. 2022.	61,96
27. 6. 2022.	62,20
28. 6. 2022.	65,00
29. 6. 2022.	65,00
30. 6. 2022.	66,74

U tablici 28 prikazane su ulazne temperature u reaktore kod *Platforming 2* procesa. Vrijednosti ovih temperatura postignute se pomoću peći. Minimalna vrijednost temperature na ulazu bila je 514,71 °C kod R-2 reaktora, a maksimalna 516,57 °C kod R-3 reaktora. U sva tri reaktora rasponi temperatura približno su istih vrijednosti.

Tablica 28. Ulazne temperature procesne smjese u reaktore kod *Platforming 2* procesa u promatranom razdoblju

Datum	Ulaz R-1, °C	Ulaz R-2, °C	Ulaz R-2, °C	Ulaz R-3, °C
15. 6. 2022.	515,98	515,99	516,02	516,02
16. 6. 2022.	516,02	515,96	515,95	515,95
17. 6. 2022.	516,12	516,11	516,04	516,15
18. 6. 2022.	516,00	515,74	515,84	515,85
19. 6. 2022.	516,02	515,95	515,66	515,85
20. 6. 2022.	516,00	516,10	516,10	516,60
21. 6. 2022.	515,80	515,90	515,80	515,80
22. 6. 2022.	515,20	515,20	515,00	515,20
23. 6. 2022.	514,90	514,90	514,90	514,90
24. 6. 2022.	515,10	515,00	515,00	515,00
25. 6. 2022.	515,20	515,20	515,40	515,50
26. 6. 2022.	515,00	515,00	514,90	514,90
27. 6. 2022.	515,00	515,00	514,90	515,10
28. 6. 2022.	514,80	514,90	514,70	514,90
29. 6. 2022.	515,70	515,70	515,5	515,80
30. 6. 2022.	515,90	516,00	516,00	516,00

U tablici 29 prikazane su vrijednosti tlakova u vremenskom razdoblju od 15. 6. 2022. do 30. 6. 2022. Na početku praćenja procesa tlak u visokotlačnoj sekciji smanjio je se 20,635 bara na 20,593 bara te je potom njegova vrijednost postepeno podizana do 20,753 bara, nakon čega se vrijednost ponovo počela smanjivat tako da je dana 30. 6. 2022. godine njegova vrijednost bila najmanja, 20,510 bar.

Tablica 29. Prikaz tlakova u visokotlačnoj sekciji promatranom razdoblju

Datum	Tlak, bar
15. 6. 2022.	20,635
16. 6. 2022.	20,633
17. 6. 2022.	20,652
18. 6. 2022.	20,647
19. 6. 2022.	20,616
20. 6. 2022.	20,645
21. 6. 2022.	20,626
22. 6. 2022.	20,581
23. 6. 2022.	20,578
24. 6. 2022.	20,579
25. 6. 2022.	20,593
26. 6. 2022.	20,599
27. 6. 2022.	20,614
28. 6. 2022.	20,753
29. 6. 2022.	20,553
30. 6. 2022.	20,510

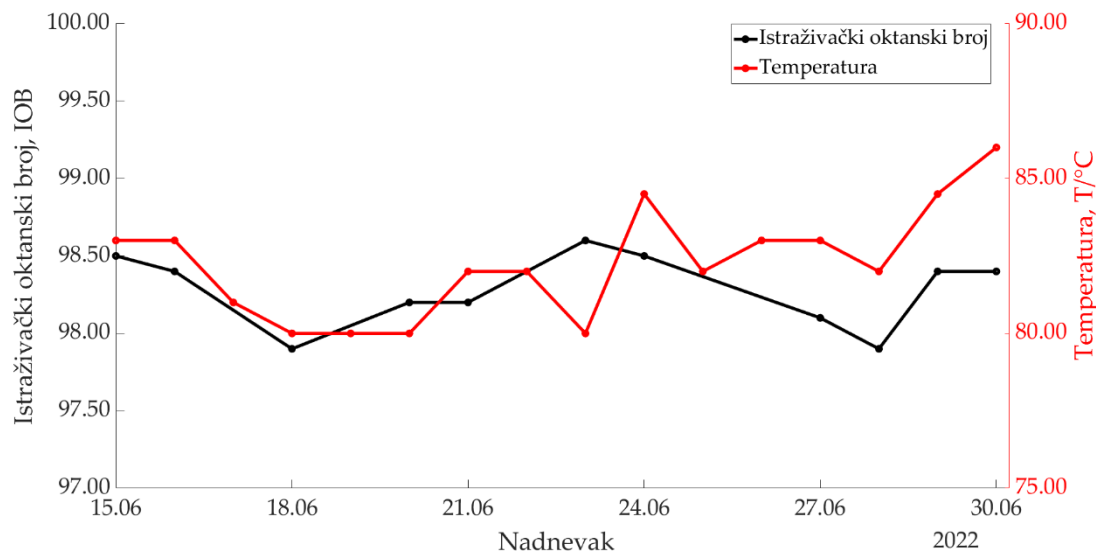
U tablici 30 prikazani su omjeri H₂/CH te iscrpak reformata i vodika. Njihove vrijednosti su se svakodnevno mijenjale s obzirom na optimizaciju procesnih parametara. Na iznose iscrpaka, kao i na OB najviše su utjecale promjene tlaka u visokotlačnoj sekciji kao i promjene temperature na ulazu u reaktore.

Omjer H₂/CH održavan je u rasponu od 5,48 do 5,98. Čistoća vodika regulira se tlakom u visokotlačnom separatoru 313-V-006, slika 12. Što je tlak viši, veća je čistoća vodika, jer molekule koje nisu vodik zaostaju u tekućoj fazi i idu dalje u niskotlačnu sekciju (NTS).

Tablica 30. Prikaz omjera vodika i ugljikovodika i iscrpka reformata i vodika kod *Platforming 2* procesa promatranom razdoblju

Datum	H₂/CH	Iscrpak reformata, %	Iscrpak vodika, %
15. 6. 2022.	5,95	83,37	2,26
16. 6. 2022.	5,98	82,48	2,27
17. 6. 2022.	5,99	83,38	2,28
18. 6. 2022.	5,95	83,89	2,26
19. 6. 2022.	5,48	81,74	2,25
20. 6. 2022.	5,48	83,14	2,26
21. 6. 2022.	5,48	82,09	2,26
22. 6. 2022.	5,60	82,20	2,30
23. 6. 2022.	5,59	82,86	2,29
24. 6. 2022.	5,63	84,06	2,31
25. 6. 2022.	5,68	83,42	2,31
26. 6. 2022.	5,65	83,16	2,27
27. 6. 2022.	5,54	84,10	2,28
28. 6. 2022.	5,53	84,19	2,28
29. 6. 2022.	5,55	85,15	2,33
30. 6. 2022.	5,52	84,46	2,30

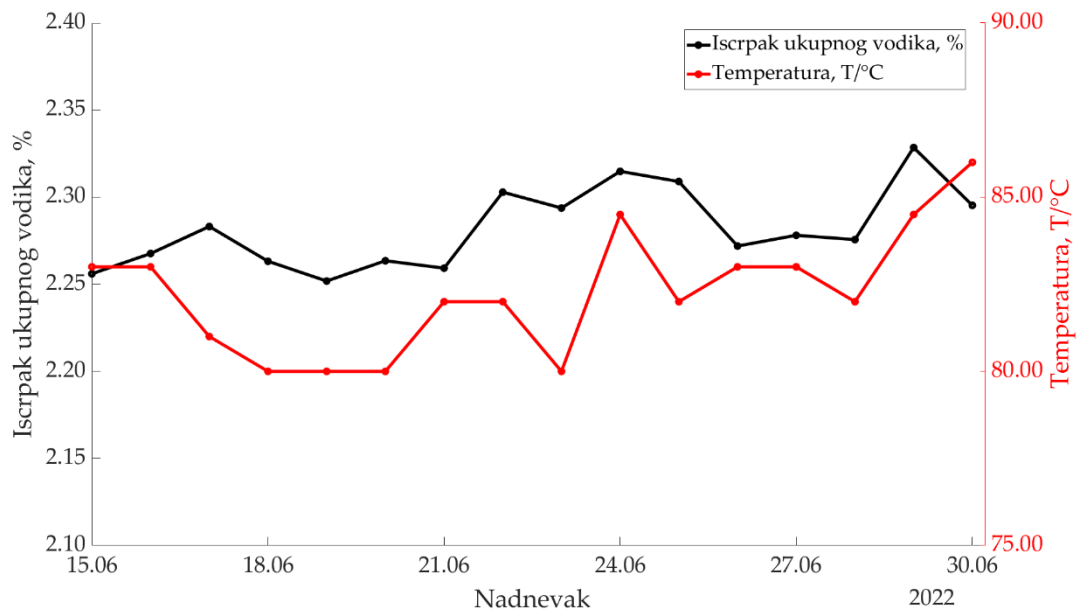
Slika 32 prikazuje promjenu temperature početka destilacije niskooktanskog benzina i IOB-a u razdoblju od 15. 6. 2022 do 30. 6. 2022. Crvena krivulja prikazuje početnu temperaturu destilacije sirovine za *Platforming 2* proces, a crna krivulja prikazuje vrijednosti oktanskog broja za dane kada je on ispitivan. Na lijevoj y osi prikazane su vrijednosti za IOB, na desnoj y osi su vrijednosti za temperaturu početka destilacije niskooktanskog benzina, a x os prikazuje datume praćenja procesa. Iz prikazanih rezultata je uočljivo da za razdoblje od 16. 6. 2022. do 19. 6. 2022. uočava se kako s padom početne temperature destilacije opada i istraživački oktanski broj te se tu govori o proporcionalnosti između dane temperature i oktanskog broja. Porast oktanskog broja dogodio je se u razdoblju od 28. 6. 2022. do 29. 6. 2022., kada se njegova vrijednost povećala s 97,9 na 98,4. Nagli porast oktanskog broja u tom razdoblju posljedica je porasta početne temperature destilacije s 84,5 °C na 86 °C. U ovom razdoblju također je vidljiva proporcionalnost između temperature i IOB-a. Dakle, porastom temperature porastao je i IOB, odnosno snižavanjem temperature, smanjio se IOB. Navedena proporcionalnost nije uočljiva u više različitih perioda. Na samom početku praćenja procesa temperatura destilacije je prva dva dana bila jednaka, iznosila je 83,0 °C dok je vrijednost IOB-a blago opala s 98,5 na 98,4. Temperatura početka destilacije u periodu od 18. 6. 2022. do 20. 6. 2022. bila je konstantna i iznosila je 82,0 °C, a u tom periodu IOB je porastao s 97,9 na 98,2 i zadržao je svoju vrijednost do 23. 6. 2022. Sa slike je uočljiv pad IOB-a u vremenu od 24. 6. 2022. do 28. 6. 2022., što isključuje datum 25. 6. i 26. 6. kada vrijednosti IOB-a nisu mjerene, ali se može pretpostaviti da su vrijednosti IOB-a za navedene datume iste kao i prethodnog dana. U tom periodu vrijednost temperature destilacije se mijenjala na način da joj je vrijednost opala s 84,5 °C na 82,0 °C. Ponovna proporcionalnost uočljiva je u razdoblju od 27. 6. 2022. do 28. 6. 2022. kada se vrijednost IOB-a smanjila s 98,1 na 97,9, a temperatura je pri tom također smanjila svoju vrijednost s 83,0 °C na 82,0 °C.



Slika 32. Prikaz promjena IOB-a i početne temperature destilacije niskooktanskog benzina u promatranom razdoblju

Na slici 33 prikazana je promjena početne temperature destilacije niskooktanskog benzina i promjena iscrpka vodika u ispitivanom periodu. Crvena krivulja prikazuje temperaturu početka destilacije niskooktanskog benzina, a crna krivulja prikazuje iscrpak vodika u %. Na lijevoj y osi prikazan je iscrpak vodika, na desnoj temperatura početka destilacije niskooktanskog benzina. U početnom periodu promatranja parametara uočljiv je blagi porast iscrpka vodika pri konstantnoj temperaturi destilacije (83,0 °C). Promatrajući rezultate za cijelo razdoblje vidljiva je djelomična proporcionalnost i obrnuta proporcionalnost između iscrpka vodika i početne temperature destilacije. Proporcionalnost se javlja u više vremenskih razdoblja. Proporcionalnost pada uočljiva je u razdoblju od 22. 6. 2022. do 23. 6. 2022. kada je temperatura opala s 82,0 °C na 80,0 °C, a količina iscrpka vodika smanjila se s 82,0 % na 80,0 %. Proporcionalni rast javlja se u vremenu od 23. 6. 2022. do 24. 6. 2022. kada je temperatura početka destilacije porasla s 80,0 °C na 84,5 °C, a kao rezultat navedenog je povećanje iscrpka vodika s 2,29 % na 2,31 %. Konstantna temperatura početka destilacije od 80,0 °C bila je od 18. 6. 2022. do 20. 6. 2022. i tada se količina iscrpka smanjila na 2,25 %, a potom porasla pri konstantnoj temperaturi na 2,26 %. Obrnuta proporcionalnost uočljiva je od 16. 9. 2022. do 17. 9. 2022. kada je s padom temperature (83,0-81,0 °C) porastao iscrpak vodika (2,27-2,28 %). Također, ista ovisnost se javlja u vremenu od 24. 6. 2022. do 27. 6. 2022. U

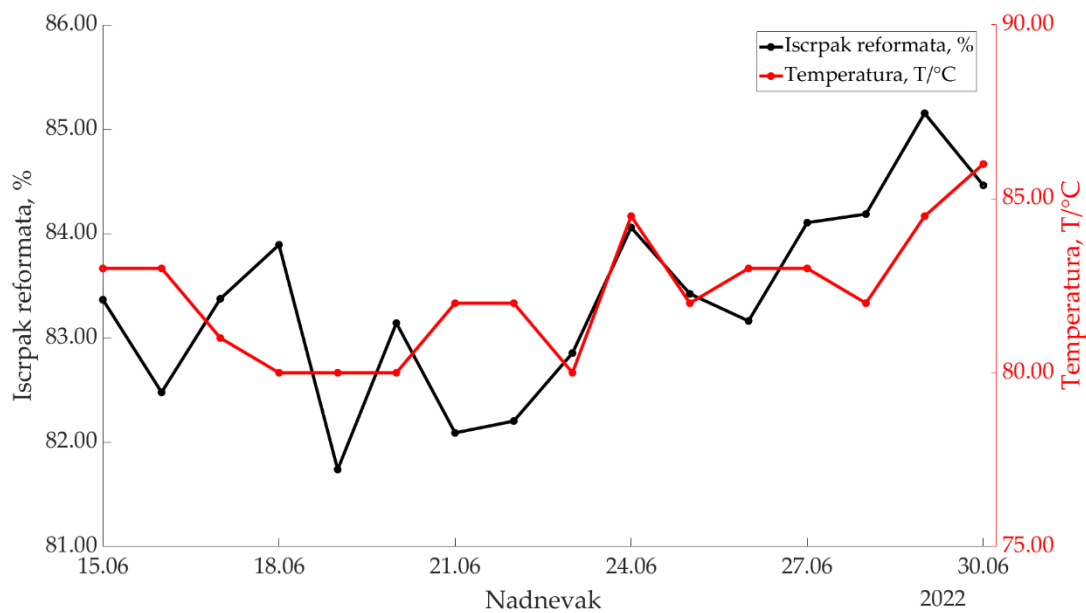
periodu od 24. 6. 2022. do 25. 6. 2022. javlja se blagi porast iscrpka, a temperatura se smanjila (84,5-82,0 °C). Porast temperature s 82,0 °C, 25. 6. 2022. na 83,0 °C dana 26. 6. 2022. obrnuto je proporcionalan porastu iscrpka za taj period (2,31-2,27 %). Pri daljnjoj konstantnoj temperaturi destilacije (83,0 °C) količina iscrpka se povećavala na 2,28 %. Također, najizraženija proporcionalnost uočljiva je u vremenu od 28. 6. 2022. do 29. 6. 2022. kada je temperatura destilacije porasla s 82,0 °C na 84,5 °C, a ishodno tomu porastao je i iscrpak vodika s 2,28 % na 2,33 %, što je ujedno i maksimalna vrijednost iscrpka vodika. Na kraju promatranog razdoblja, temperatura početka destilacije niskooktanskog benzina povećala se do maksimalne vrijednosti od 86,0 °C, a iscrpak vodika se smanjio na 2,30 %.



Slika 33. Prikaz promjena iscrpka vodika i početne temperature destilacije niskooktanskog benzina u promatranom razdoblju

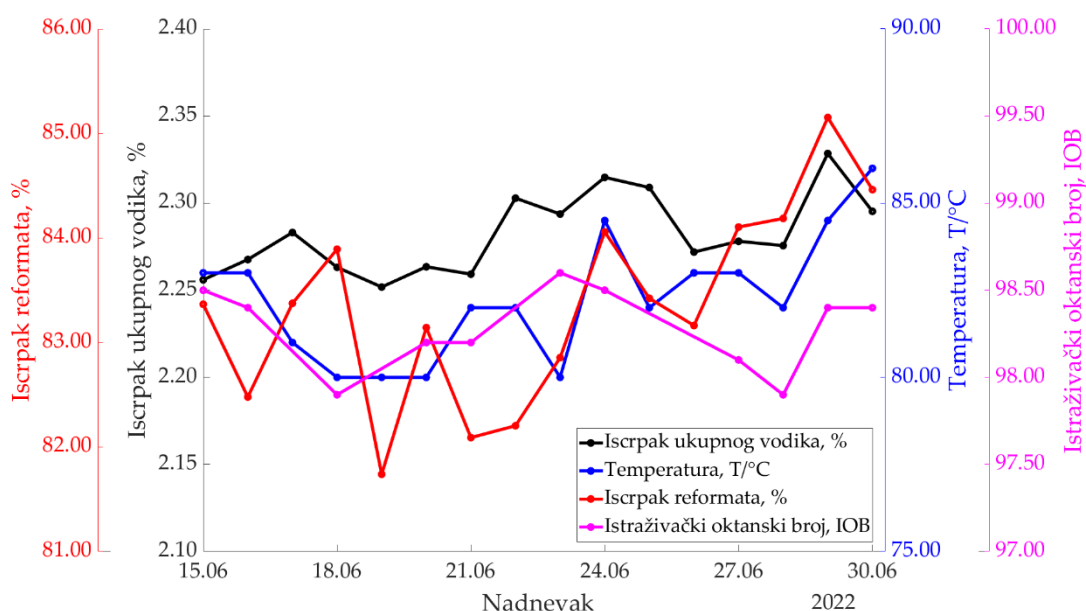
Slika 34 prikazuje promjenu početne temperature destilacije niskooktanskog benzina i promjenu iscrpka reformata u ispitivanom periodu. Crvena krivulja prikazuje temperaturu početka destilacije niskooktanskog benzina, a crna krivulja prikazuje iscrpak reformata. Na lijevoj y osi prikazan je iscrpak reformata, a na desnoj temperatura početka destilacije. Na početku praćenja procesa, pri konstantnoj početnoj temperaturi destilacije (83,0 °C)

količina reformata se smanjuje s 83,37 % na 82,48 %, dok je se u tom periodu količina vodika blago povećavala kao što je prikazano na slici 33. Nakon konstantne temperature, ona se blago smanjiva, a u tom periodu iscrpak reformata se povećava na vrijednost 83,89 %, dana 18. 6. 2022. Potom, opet slijedi period konstantne temperature (80,0 °C) i tada se iscrpak reformata smanjuje naglo na 81,74 %. Pri toj temperaturi, 19. 6. 2022. dolazi do porasta iscrpka na 83,14 %. Nakon 20. 6. 2022. javlja se obrnuta proporcionalnost, gdje se povećava temperatura početka destilacije niskooktanskog benzina do konstantne vrijednosti (82,0 °C), a iscrpak reformata naglo opada s 83,14 % na 82,09 %. Pri temperaturi od 82,0 °C, dana 22. 6. 2022. dolazi do porasta iscrpka reformata na 82,20 %. U periodu od 23. 6. 2022. do 24. 6. 2022. vidi se proporcionalnost između temperature početka destilacije i iscrpka reformata, porastom temperature povećao se iscrpak reformata (84,06 %). Proporcionalnost se i dalje nastavlja sve do 25. 6. 2022., ali u ovom slučaju se iscrpak reformata smanjuje sa smanjenjem temperature početka destilacije. Nakon navedenog perioda iscrpak se i dalje smanjuje, ali temperatura počinje rasti do konstante vrijednosti od 83,0 °C. Pri toj konstantnoj temperaturi iscrpak reformata raste sve do 29. 6. 2022., a temperatura nakon posljednjeg snižavanja (82,0 °C) proporcionalno raste sa iscrpkom reformata do 29. 6. 2022, a nakon tog perioda temperatura nastavlja rasti do 86,0 °C dok se iscrpak reformata smanjuje na 84,46 % . Maksimalni iscrpak vodika postignut je dana 29. 6. 2022 i iznosi 85,15 % uz početnu temperaturu destilacije niskooktanskog benzina od 84,5 °C.



Slika 34. Prikaz promjena iscrpka reformata i početne temperature destilacije niskooktanskog benzina u promatranom razdoblju

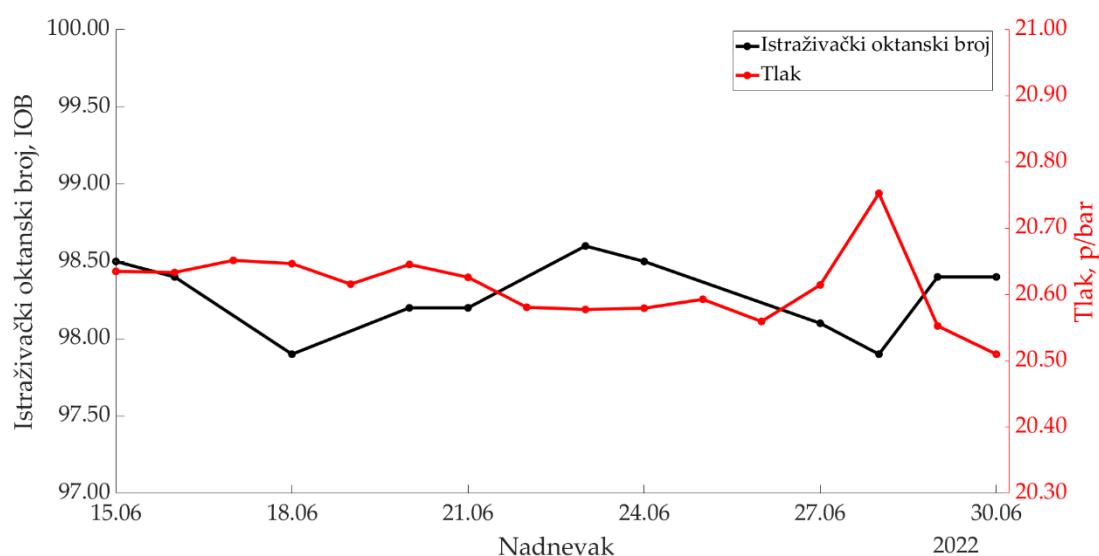
Na slici 35 prikazan je vremenska promjena svih praćenih veličina. Ukoliko se promotre periodi konstantnih početnih temperatura destilacije, može se uvidjeti kako se iscrpak vodika i reformata jednako ponašaju. Npr. u periodu od 18. 6. 2022. do 19. 6. 2022. smanjuje se iscrpka vodika i reformata, a pri toj istoj temperaturi od 80,0 °C, od dana 19. 6. 2022. do 20. 6. 2022. iscrpak reformata i vodika se povećava kao i IOB. Proporcionalnost između prikazanih veličina vidljiva je u razdoblju od 27. 6. 2022. do 28. 6. 2022., kada s porastom početne temperature destilacije raste IOB te iscrpak vodika i reformata.



Slika 35. Promjena IOB-a, iscrpka vodika, iscrpka reformata i početne temperature destilacije niskooktanskog benzina u promatranom razdoblju

Omjer H_2/CH održavan je u rasponu od 5,48 do 5,98 u periodu od 15. 6. 2022 do 30. 6. 2022 to je vidljivo u tablici 30. Čistoća vodika regulira se tlakom u visokotlačnom separatoru 313-V-006. Što je tlak viši, veća je čistoća vodika, jer molekule koje nisu vodik zaostaju u kapljevitom fazi i idu dalje u niskotlačnu sekciju (NTS). Viša čistoća vodika uz isti omjer H_2/CH znači manje stvaranje koksa uz zadržavanje iscrpaka te kvalitete proizvoda.

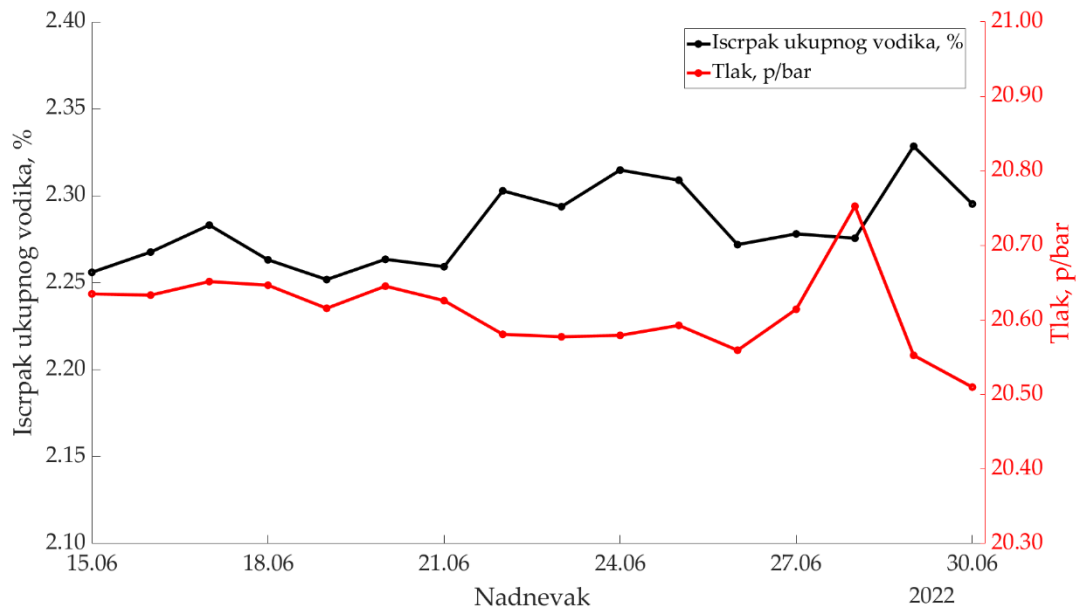
Na slici 36 prikazana je promjena tlaka u visokotlačnoj sekciji *Platforming 2* postrojenja i promjena istraživačkog oktanskog broja reformata u promatranom periodu. Crvena krivulja prikazuje promjenu tlaka, a crna krivulja prikazuje promjenu IOB.-a. Na lijevoj y osi prikazan je IOB, a na desnoj tlak u visokotlačnoj sekciji s obzirom na promatrane dane. Tlak u visokotlačnom separatoru 313-V-006 utječe na vodik koji cirkulira u ovom procesu. Njegov utjecaj izražen je kroz čistoću vodika, koja je veća uz viši tlak u visokotlačnom separatoru. On nema direktan utjecaj na oktane, tj. IOB, iako su na slici 36 vidljive promjene IOB-a.



Slika 36. Promjena IOB-a i tlaka u visokotlačnoj sekciji u promatranom razdoblju

Slika 37 prikazuje promjenu tlaka u visokotlačnoj sekciji *Reforming 2* procesa i promjenu iscrpka vodika u promatranom periodu. Crvena krivulja prikazuje promjenu tlaka, a crna krivulja prikazuje promjenu iscrpka vodika. Na lijevoj y osi prikazan je iscrpak vodika, a na desnoj tlak u visokotlačnoj sekciji s obzirom na promatrane dane. Ako se uzme u obzir blagi pad tlaka na samom početku promatranog razdoblja uočava se mali porast iscrpka s 2,26 % na 2,27 % što upućuje na obrnutu proporcionalnost. Nakon 16. 6. 2022. pa do 21. 6. 2022. uočava se proporcionalnost između promatranih veličina. Npr. tlak je dana 18. 6. 2022. iznosio 20,647 bar i smanjio se na 10,616 bar, dana 19. 6. 2022., a iscrpak vodika se također smanjio s 2,26 % na 2,25 %. Nakon ovoga razdoblja proporcionalnosti 21. 6. 2022. iscrpak reformata se obrnuto proporcionalno mijenja s tlakom. Ponovo se proporcionalnost pada javlja od 22. 6. 2022. do 23. 6. 2022. U periodu od 23. 6. 2022. pa do 25. 6. 2022. s porastom tlaka na 20,592 bar raste i iscrpak vodika do 2,31 %. Potom se 26. 6. 2022. iscrpak vodika smanjio na 2,27 % i s porastom tlaka (20,753 bar) proporcionalno narastao na 2,28 %. Maksimalna vrijednost iscrpka vodika bila je 29. 6. 2022. i iznosila je 2,33 % nakon čega je se proporcionalno smanjila s tlakom na 2,30 %.

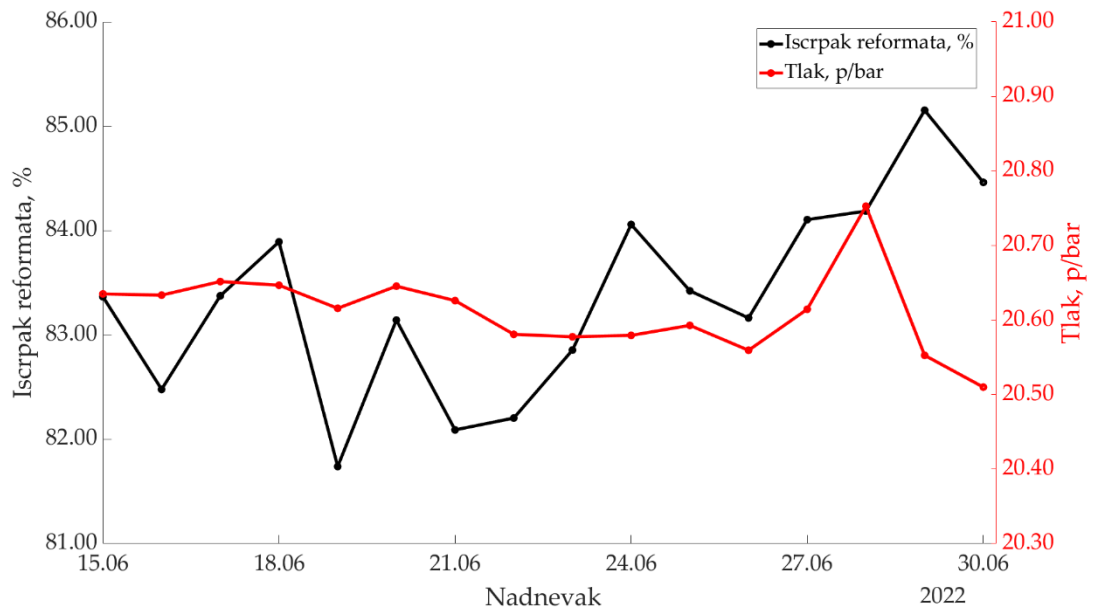
Viši tlak u visokotlačnom separatoru uzrokovat će veću čistoću vodika, jer ostale molekule koje nisu vodik zaostaju u tekućoj fazi i idu na daljnju obradu. U razdoblju od 15. 6. 2022. do 18. 6. 2022. tlak je bio oko 20,6 bar, a uz približno isti omjer H_2/CH od cca 5,9 zadržava se vrijednost iscrpka vodika (2,26 - 2,28 %). U tom razdoblju najviša količina vodika bila je 2,28 %, dana 17. 6. 2022. uz omjer H_2/CH od 5,99. U periodu od 19. 6. 2022. do 21. 6. 2022. omjer H_2/CH za sva tri dana bio je 5,48, a uz približno isti tlak od 20,6 bara kao u prethodno promatranom razdoblju iscrpak vodika zadržao je svoju vrijednost (2,25-2,26 %). Približno iste vrijednosti iscrpka vodika javljaju se i u daljnjem razdoblju za približno istu vrijednost omjera H_2/CH .



Slika 37. Promjena iscrpka vodika i tlaka u visokotlačnoj sekciji u promatranom razdoblju

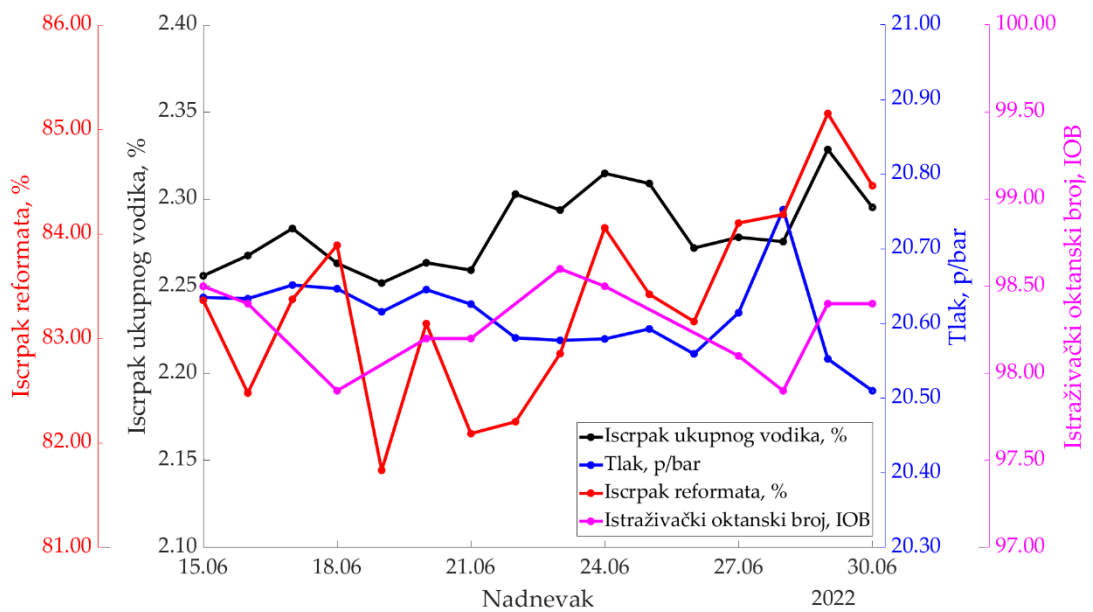
Slika 38 prikazuje promjenu tlaka u visokotlačnoj sekciji *Reforming 2* procesa i promjenu iscrpka reformata u promatranom periodu. Crvena krivulja prikazuje promjenu tlaka, a crna krivulja prikazuje promjenu iscrpka reformata. Na lijevoj y osi prikazan je iscrpak reformata, a na desnoj tlak u visokotlačnoj sekciji s obzirom na promatrane dane. Iscrpak reformata se na početku promatranja procesa smanjio s 83,37 na 82,48 % uz blagi pad tlaka s 20,635 bar na 20,633 bar. Nakon toga iscrpak reformata raste zajedno s porastom tlaka do 83,38 %. Dana 18. 6. 2022. iscrpak reformata bio je 83,89 %, a tlak se snizio u odnosu na prethodni dan na 20,647 bar. Proporcionalnost je uočljiva do 21. 6. 2022. kada iscrpak reformata opada do 82,09 % uz smanjenje tlaka na 20,626 bara. Dana, 22. 6. 2022. iscrpak je narastao na 82,20 %, a tlak se smanjio na 20,581 bara, te je potom iscrpak ponovno narastao na 82,86 % uz pad tlaka od 20,578 bara. Proporcionalnost rasta se nastavila do dana, 24. 6. 2022. kada je iscrpak iznosio 84,06 %. Potom je se uz daljnji rast tlaka na 20,599 bara smanjio iscrpak vodika na 83,16 %. Dana, 26. 6. 2022. iscrpak vodika se povećavao s porastom tlaka do vrijednosti od 84,19 %. Potom je se tlak smanjio na 20,533 bar uz maksimalan iscrpak vodika od 85,0 %, 29.06.2022. Zadnji dan promatranja procesa smanjenjem tlaka s 20,553 bara na 20,510 bar smanjio se i udio iscrpka reformata sa 85,15 % na 84,46 %.

U razdoblju od 15. 6. 2022. do 18. 6. 2022. tlak je bio oko 20,6 bar, a uz približno isti omjer H_2/CH od cca 5,9 zadržava se vrijednost iscrpka reformata (82,48 – 83,89 %). U periodu od 19. 6. 2022. do 21. 6. 2022. omjer H_2/CH za sva tri dana bio je 5,48, a uz približno isti tlak od 20,6 bara kao u prethodno promatranom razdoblju iscrpak reformata je zadržao svoju približnu vrijednost (81,74 – 83,14 %). Približna vrijednost iscrpka reformata javljaju se i u daljnjem razdoblju za približno istu vrijednost omjera H_2/CH .



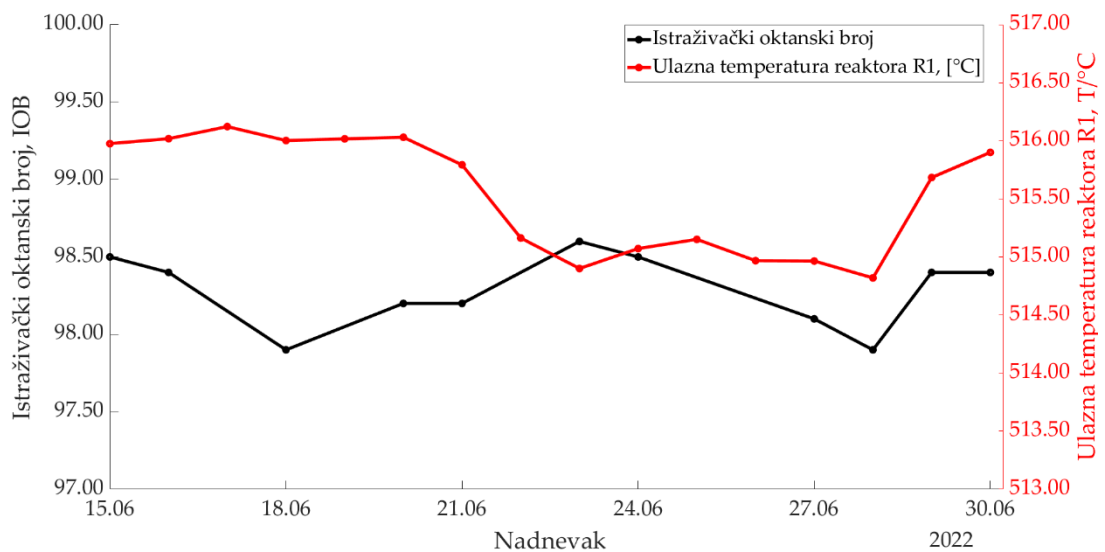
Slika 38. Promjena iscrpka reformata i tlaka u visokotlačnoj sekciji u promatranom razdoblju

Na slici 39 prikazan je vremenska promjena svih praćenih veličina. Promatrajući sliku može se uvidjeti kako se iscrpci u većini slučajeva prate, tamo gdje raste iscrpak vodika uglavnom raste i iscrpak reformata i obrnuto. Tlak u visokotlačnom separatoru nema utjecaja na oktane, nego on utječe na čistoću vodika. Višim tlakom postiže se viša čistoća vodika, a uz isti omjer H_2/CH smanjuje se mogućnost stvaranja koksa na katalizatorima uz zadržavanje iscrpaka reformata i vodika.



Slika 39. Promjena IOB-a, iscrpka vodika, iscrpka reformata i tlaka u visokotlačnoj sekciji u promatranom razdoblju

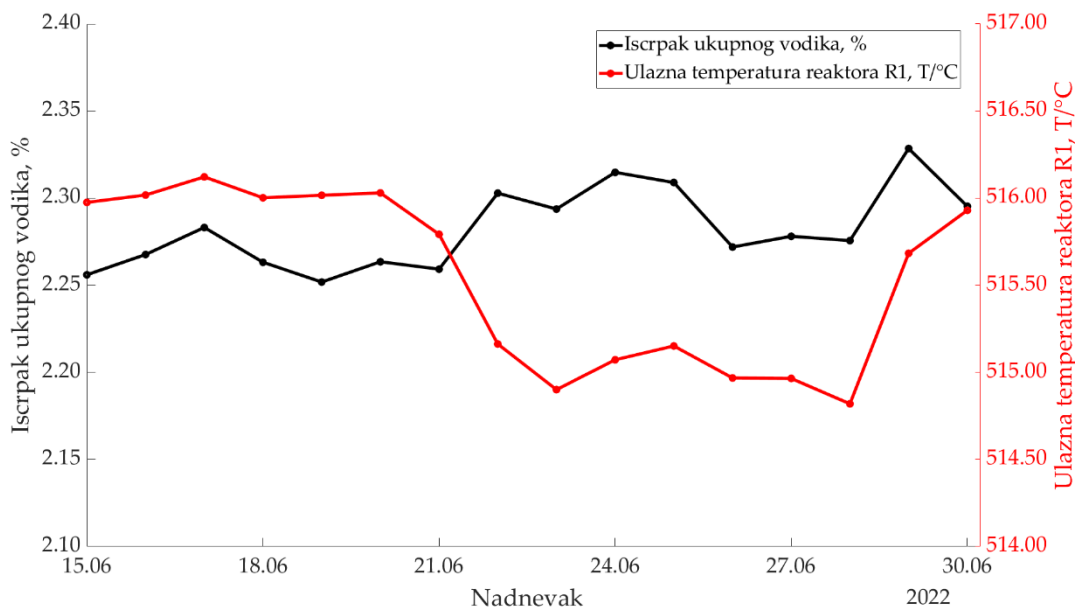
Slika 40 prikazuje promjenu ulazne temperature procesne smjese u reaktor R-1 kod *Reforming 2* procesa i promjenu istraživačkog oktanskog broja u promatranom periodu. Crvena krivulja prikazuje promjenu temperature na ulazu u R-1, a crna krivulja prikazuje promjenu istraživačkog oktanskog broja. Na lijevoj y osi prikazan je IOB, a na desnoj ulazna temperatura reaktora R-1. Pošto su temperature na ulazu u reaktore približnih vrijednosti za grafičko promatranje ponašanja korištene su temperature na ulazu u R-1 reaktor. Promatrajući početak procesa uočava se blagi porast temperature s 515,98 °C na 516,02 °C, dok se IOB smanjuje s 98,5 na 98,4. U području od 16. 6. 2022. do 20. 6. 2022. nema dovoljno podataka o IOB-u. U periodu od 20. 6. 2022. do 21. 6. 2022. IOB je konstantan, a temperatura opada s 516,0 °C na 515,8 °C. Obrnuta proporcionalnost se nastavlja od 23. 6. 2022. do 24. 6. 2022., gdje temperatura na ulazu raste s 514,9 °C na 515,1 °C, a IOB opada s 98,6 na 98,5. Od 27. 6. 2022. do 30. 6. 2022. javlja se proporcionalnost, s padom temperature opada IOB i obrnuto. Reformat benzin maksimalni istraživački oktanski broj postiže pri 514,9 °C



Slika 40. Promjena IOB-a i ulazne temperature procesne smjese u R-1 u promatranom razdoblju

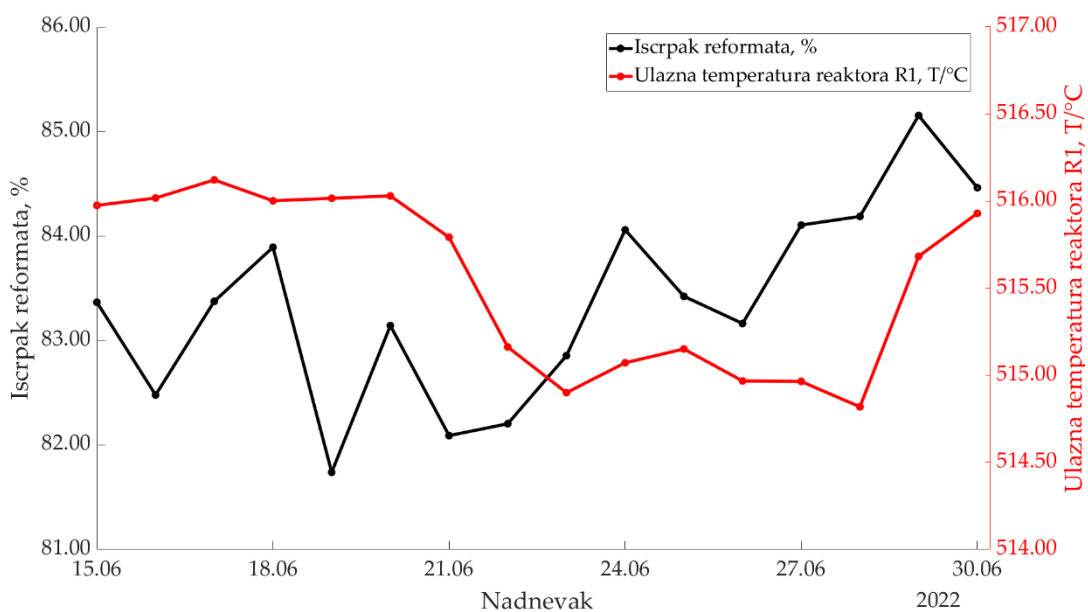
Slika 41 prikazuje promjenu ulazne temperature procesne smjese u reaktor R-1 kod *Reforming 2* procesa i promjenu iscrpka vodika u promatranom periodu. Crvena krivulja prikazuje promjenu temperature na ulazu u R-1, a crna krivulja prikazuje promjenu iscrpka vodika. Na lijevoj y osi prikazan je iscrpka vodika, a na desnoj ulazna temperatura

reaktora R-1. U razdoblju od 15. 6. 2022. do 17. 6. 2022. s porastom temperature raste i iscrpak vodika do vrijednosti od 2,28 %. Nakon tog perioda javlja se obrnuta proporcionalnost, gdje se temperatura na ulazu u R-1 mijenja od 516,0 °C do 516,02 °C, a iscrpak vodika se smanjuje s 2,28 % na 2,25 %, dana 19. 6. 2022. Kroz preostalo razdoblje izmjenjuju se proporcionalne i obrnuto proporcionalne vrijednosti. Velika proporcionalnost iscrpka vodika o temperaturi na ulazu u R-1 prikazana je u periodu od 22. 6. 2022. do 29. 6. 2022. U tom periodu iscrpak vodika postiže maksimalnu vrijednost od 2,33 %. Nakon ovog perioda iscrpak vodika se smanjio s 2,33 % na 2,30 %, a temperatura se povećala s 515,7 °C na 515,9 °C.



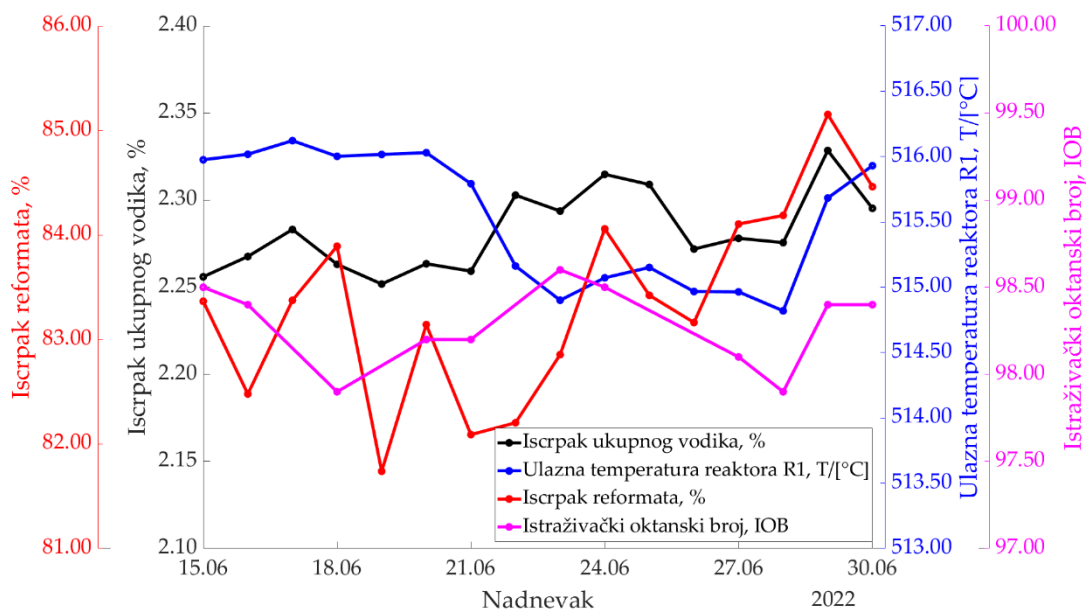
Slika 41. Promjena iscrpka vodika i ulazne temperature procesne smjese u R-1 u promatranom razdoblju

Iz slike 42 koja prikazuje promjenu ulazne temperature procesne smjese u reaktor R-1 kod *Reforming 2* procesa i promjenu iscrpka reformata u promatranom periodu. Crvena krivulja prikazuje promjenu temperature na ulazu u R-1, a crna krivulja prikazuje promjenu iscrpka reformata. Na lijevoj y osi prikazan je iscrpak reformata, a na desnoj ulazna temperatura reaktora R-1. Obrnuta proporcionalnost se u ovom slučaju javlja odmah na početku promatranog perioda kada se povećavanjem temperature na 516,02 °C smanjuje iscrpak reformata na 82,48 %. Potom slijedi proporcionalnost između ulazne temperature i reformata do 17. 6. 2022. Od tog dana pa do 20. 6. 2022. iscrpak reformata se obrnuto proporcionalno mijenja s temperaturom ulaza u reaktor. Potom iscrpak reformata opada na vrijednost 82,09 % s padom temperature na 515,8 °C. Do 23. 6. 2022. vrijednost iscrpka reformata se obrnuto proporcionalno mijenja s temperaturom ulaza i tog dana iscrpak reformata bio je 82,86 %, a temperatura je iznosila 514,9 °C. Dana, 24. 6. 2022. iscrpak reformata porastao je do 84,06 % te se nakon toga smanjio na vrijednost od 83,16 % pri temperaturi od 515,0 °C. Pri toj istoj temperaturi iscrpak vodika se povećao na 84,10 % i nastavio je rasti do maksimalne vrijednosti 85,15 % pri temperaturi 515,7 °C. I zadnjeg dana praćenja procesa vidljiva je obrnuta proporcionalnost između iscrpka reformata i temperature ulaska u reaktor. Iscrpak reformata smanjio se s 85,15 % na 84,46 %, a temperatura je porasla s 515,7 °C na 515,9 °C.



Slika 42. Pomjena iscrpka reformata i ulazne temperature procesne smjese u R-1 u promatranom razdoblju

Na slici 43 prikazana je vremenska promjena svih praćenih veličina. Ukoliko se promotri ovisnost iscrpaka vodika i reformata o temperaturi na ulazu u reaktor uočava se jednaka ovisnost. Međutim, utjecaj na iscrpke vezan je za tlak u visokotlačnoj sekciji, dok prikazana temperatura ulaza u reaktor R-1 utječe na oktanski broj, a sama ovisi o kapacitetu postrojenja.



Slika 43. Promjena IOB-A, iscrpka vodika, iscrpka reformata i temperature procesne smjese na ulazu u reaktor R-1 u promatranom razdoblju

4. ZAKLJUČAK

1. S obzirom na nisku vrijednost olefina (0,1 % v/v) može se pretpostaviti da je sirovina za proces hidroobrade benzina došla s postrojenja za atmosfersku destilaciju.
2. Procesom katalitičkog reformiranja dolazi do kemijske pretvorbe ugljikovodika, odnosno promjene sastava benzina. Ta promjena određena je PONA analizom i upućuje na veći udio aromata u reformatu benzina (57,8 % v/v) u odnosu na niskooktanski benzin (10,9 % v/v), što se očituje kroz porast IOB-a.
3. Temperatura početka destilacije niskooktanskog benzina održavana je u rasponu od 80 °C do 86 °C. Viša temperatura početka destilacije utječe na viši IOB, veći iscrpak vodika i reformata. Također, viša temperatura omogućava manje stvaranje koksa u reaktorima.
4. Omjer H₂/CH održavan je u rasponu od 5,48 do 5,98. Čistoća vodika održava se tlakom u visokotlačnom separatoru, 313-V-006. Viši tlak znači veća čistoća, a uz isti omjer H₂/CH stvaranje koksa bit će smanjeno, pri čemu kvaliteta proizvoda i iscrpka ostaju nepromijenjene. Da bi se navedeno moglo dokazati potreban je duži vremenski period, minimalno godinu dana.
5. Tlak u visokotlačnoj sekciji kod *Platforming 2* postrojenja nema direktan utjecaj na oktane, tj. oktanski broj reformat benzina, nego on utječe na čistoću vodika. Višim tlakom postiže se veća čistoća vodika, a uz isti omjer H₂/CH smanjuje se mogućnost stvaranja koksa na katalizatorima uz zadržavanje iscrpaka reformata i vodika.
6. Na oktanski broj benzina utječe temperatura na ulazu u reaktore kao i kapacitet postrojenja, odnosno kvaliteta ulazne sirovine.
7. Viša ulazna temperatura u reaktore uz niži tlak u visokotlačnoj sekciji pogoduje stvaranju aromata uz izražene reakcije dehidrociklizacije, ali uz navedeno se javlja ograničenost katalizatora, gdje niži tlak potiče stvaranje koksa na katalizatoru.
8. U promatranom periodu spuštanjem i podizanjem temperature ulaska pojne smjese u jedinicu za *Platforming 2* proces, tlaka u visokotlačnoj sekciji i održavanjem početne temperature destilacije niskooktanskog benzina (80-85 °C) dobiven je najveći iscrpak reformata (85,15 %) dana 29. 6. 2022., a najveća vrijednost istraživačkog oktanskog broja (98,60) postignuta je dana 23. 6. 2022.

5. LITERATURA

1. Z. Janović, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011, str. 49-135.
2. I. Klarić, Tehnološki procesi organske industrije, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018, str. 50-110.
3. N. Stipanelov Vrandečić, Tehnološki procesi organske industrije, nastavni materijali, PPT prezentacije, 2021.
4. E. Cerić, Nafta, procesi i proizvodi, IBC d.o.o., Sarajevo 2012, str. 40-213.
5. URL: <https://tehnika.lzmk.hr/rafinerija-nafte-rijeka/> (9. 8. 2022.)
6. URL: <https://hrcak.srce.hr/file/122737> (9. 8. 2022.)
7. URL: <https://www.fiuman.hr/wp-content/uploads/2020/05/rafinerija.jpg> (12. 8. 2022.)
8. Tehnološki priručnik za kontrolirani rad postrojenja, 312 - *Unifining 2*, 313 - *Platforming 2*, INA Rafinerija nafte Rijeka.
9. Određivanje gustoće nafte i tekućih naftnih proizvoda metodom areometra (prema HRN EN ISO 3675 i ASTM D 1298), radna uputa, INA Rafinerija nafte Rijeka.
10. Određivanje karakteristika destilacije kod atmosferskog tlak (prema EN ISO 3405 i ASTM D 86), radna uputa, INA Rafinerija nafte Rijeka.
11. Određivanje količine sumpora metodom ultraljubičaste fluorescencije (HRN EN ISO 20846 i ASTM D 5453), radna uputa, INA Rafinerija nafte Rijeka.
12. Određivanje dušika metodom oksidativnog spaljivanja i kemiluminescencije (prema ASTM D 4629 i ASTM D 5762), radna uputa, INA Rafinerija nafte Rijeka.
13. Radna uputa: Određivanje vode metodom Karl Fischerove kulometrijske titracije (prema HRN EN ISO 12937), radna uputa, INA Rafinerija nafte Rijeka.
14. Određivanje olova u lakim naftnim destilatima metodom ekstrakcije (prema IP224), radna uputa, INA Rafinerija nafte Rijeka.
15. Određivanje žive pomoću AMA 254 uređaja, radna uputa, INA Rafinerija nafte Rijeka.

16. Ispitivanje tipova ugljikovodika u tekućim naftnim proizvodima adsorpcijom fluorescentnog indikatora (prema ASTM D 1319 I HRN ISO 3837), radna uputa, INA Rafinerija nafte Rijeka.

17. Određivanje karakteristika detonantnog izgaranja motornih i avionskih goriva, motorna metoda (prema HRN EN ISO 5163 i ASTM D 2700), radna uputa, INA Rafinerija nafte Rijeka.

18. Engineering symbology, prints, and drawings, Vol. 1, US Department of Energy, Washington, 1993, str. 120.