

# Utjecaj procesnih parametara hidrokrekiranja na kvalitetu dizelskog goriva

---

**Buntić, Karla**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2024**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:578678>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-26**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA HIDROKREKIRANJA NA  
KVALITETU DIZELSKOG GORIVA  
DIPLOMSKI RAD**

**KARLA BUNTIĆ**

**Matični broj: 358**

**Split, ožujak 2024.**



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

**UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA HIDROKREKIRANJA NA**  
**KVALITETU DIZELSKOG GORIVA**  
**DIPLOMSKI RAD**

**KARLA BUNTIĆ**

**Matični broj: 358**

**Split, ožujak 2024.**

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

**THE INFLUENCE OF HYDROCRACKING PROCESS  
PARAMETERS ON THE QUALITY OF DIESEL FUEL  
DIPLOMA THESIS**

**KARLA BUNTIĆ**

**Parent number: 358**

**Split, March 2024**

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu  
Diplomski studij Kemijska tehnologija, smjer Materijali

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti  
**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo  
**Mentor:** prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić  
**Komentor:** Petra Čerdić, mag. ing. cheming.

**UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA HIDROKREKIRANJA NA KVALITETU  
DIZELSKOG GORIVA**

**Karla Buntić, broj indeksa 358**

**Sažetak:**

Hidrokreiranje je jedan od najznačajnijih sekundarnih procesa prerade nafte. Predstavlja katalitički proces temeljen na kreiranju i hidrogenaciji, a ključan je za pretvaranje teških naftnih frakcija u lakše, ekonomičnije proizvode. Proces donosi brojne prednosti, uključujući povećanje proizvodnje lakših ugljikovodika, poboljšanje kvalitete goriva te smanjenje emisije štetnih plinova. U Rafineriji nafte Rijeka (RNR) nalazi se postrojenje za hidrokreiranje koje kontinuirano proizvodi teški i laki benzin, dizel te nekonvertirano ulje (engl. *Unconverted Oil*, UCO). Dizel, kao ključan proizvod ovog procesa, ima široku primjenu u motorima s unutarnjim sagorijevanjem.

U svrhu ovog diplomskog rada, u lipnju 2023. godine u RNR pratio se proces hidrokreiranja te su tijekom procesa bilježeni najvažniji procesni parametri. Također, tijekom proizvodnog procesa praćeni su i rezultati laboratorijskih analiza dizel goriva: početak destilacije,  $T_{95}$ , plamište, količina ukupnog sumpora te količina pare za stripiranje UCO-a. Cilj rada je bio ispitati kako procesni parametri hidrokreiranja utječu na kvalitetu dizelskog goriva.

**Ključne riječi:** Rafinerija nafte Rijeka, hidrokreiranje, dizel, procesni parametri, značajke kvalitete

**Rad sadrži:** 59 stranica, 20 slika, 10 tablica i 11 referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

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

**Datum obrane:**

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

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

**Scientific area:** Technical Sciences  
**Scientific field:** Chemical Engineering  
**Supervisor:** Full professor, Ph.D. Nataša Stipanelov Vrandečić  
**Co-supervisor:** Petra Čerdić, mag. ing. cheming.

**THE INFLUENCE OF HYDROCRACKING PROCESS PARAMETERS ON THE QUALITY OF  
DIESEL FUEL**

**Karla Buntić, index number 358**

**Abstract:**

Hydrocracking is one of the most important secondary processes in oil refining. It represents a catalytic process based on cracking and hydrogenation, crucial for converting heavy oil fractions into lighter, more economical products. The process brings numerous benefits, including increased production of lighter hydrocarbons, improved fuel quality and reduced emission of harmful gases. The Rijeka Oil Refinery (RNR) owns a hydrocracking plant that continuously produces heavy and light gasoline, diesel and unconverted oil (UCO). Diesel, a key product of this process, finds wide application in internal combustion engines.

For the purpose of this thesis, in June 2023, the hydrocracking process was monitored in RNR, and the most important process parameters were recorded during the process. Also, at the same time, the results of laboratory analyzes of diesel fuel were documented: initial boiling point,  $T_{95}$ , flash point, amount of total sulfur and amount of steam for UCO stripping. The aim of the work was to investigate how the process parameters of hydrocracking affect the quality of diesel fuel.

**Keywords:** Rijeka Oil Refinery, hydrocracking, diesel, process parameters, quality characteristics

**Thesis contains:** 59 pages, 20 figures, 10 tables and 11 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Branka Andričić, Full professor, Ph.D.- chair person
2. Marija Čosić, 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, Rudera Boškovića 35.**

*Diplomski rad je izrađen na Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Nataše Stipanelov Vrandečić i u Rafineriji nafte Rijeka pod komentorstvom mag. ing. cheming. Petre Čerdić, u razdoblju od 12. lipnja do 21. lipnja 2023. godine.*



## ZAHVALA

*Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Nataši Stipanelov Vrandečić i komentorici Petri Čerdić mag. ing. cheming. na svom prenesenom znanju, savjetima i pomoći prilikom izrade ovog diplomskog rada.*

*Zahvaljujem se svim profesoricama i profesorima Kemijsko-tehnološkog fakulteta kao i kolegicama i kolegama. Od svakog sam naučila nešto i zbog vas će fakultetski dani zauvijek ostati urezani u mom srcu.*

*Dragi moji prijatelji... Hvala što ste bili neizmjerena podrška na mom puta ka ostvarenju snova. Vaša ljubav, motivacija i zajednički koraci kroz izazove ojačali su moju posvećenost i vjeru u sebe. Bez vas sigurno ne bih uspjela!*

*I za kraj, kao zahvalu za sve što su mi pružili i omogućili, mojoj obitelji posvećujem ovaj rad.*

*„Tko ostaje u meni i ja u njemu, taj donosi mnogo roda. Uistinu, bez mene ne možete učiniti ništa.”  
(Iv 15, 5)*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Opisati proces hidrokrekiranja u INA rafineriji Rijeka.
2. Tijekom proizvodnog procesa bilježiti kapacitet postrojenja, konverziju te količinu nastalog proizvoda.
3. Tijekom proizvodnog procesa bilježiti najvažnije procesne parametre koji utječu na kvalitetu goriva:
  - prosječnu temperaturu katalizatora (engl. *Catalyst Average Temperature*, CAT) u reaktorima 376-R-001 (*I-IV* sloj i *V* sloj) i 376-R-002 (*I-II* sloj)
  - ulaznu temperaturu pojne smjese
  - temperaturu na izlazu iz kolone
  - tlak na vrhu kolone
  - količinu pare za stripiranje (protok pare)
  - ulaznu temperaturu pojne smjese u *striper* kolonu dizela
  - ulaznu temperaturu pojne smjese u *rebojler* dizela i temperatura na izlazu iz *rebojler* dizela.
4. Tijekom proizvodnog procesa bilježiti rezultate laboratorijskih analiza dizel goriva (početak destilacije,  $T_{95}$ , plamište/točka paljenja, količinu ukupnog sumpora te količinu pare za stripiranje nekonvertiranog ulja (engl. *Unconverted Oil*, UCO).
5. Objasniti kako pojedina značajka utječe na kvalitetu dizel goriva.

## SAŽETAK

Hidrokreiranje je jedan od najznačajnijih sekundarnih procesa prerade nafte. Predstavlja katalitički proces temeljen na kreiranju i hidrogenaciji, a ključan je za pretvaranje teških naftnih frakcija u lakše, ekonomičnije proizvode. Proces donosi brojne prednosti, uključujući povećanje proizvodnje lakših ugljikovodika, poboljšanje kvalitete goriva te smanjenje emisije štetnih plinova. U Rafineriji nafte Rijeka (RNR) nalazi se postrojenje za hidrokreiranje koje kontinuirano proizvodi teški i laki benzin, dizel te nekonvertirano ulje (engl. *Unconverted Oil*, UCO). Dizel, kao ključan proizvod ovog procesa, ima široku primjenu u motorima s unutarnjim sagorijevanjem.

U svrhu ovog diplomskog rada, u lipnju 2023. godine u RNR pratio se proces hidrokreiranja te su tijekom procesa bilježeni najvažniji procesni parametri. Također, tijekom proizvodnog procesa praćeni su i rezultati laboratorijskih analiza dizel goriva: početak destilacije,  $T_{95}$ , plamište, količina ukupnog sumpora te količina pare za stripiranje UCO-a. Cilj rada je bio ispitati kako procesni parametri hidrokreiranja utječu na kvalitetu dizelskog goriva.

Ključne riječi: Rafinerija nafte Rijeka, hidrokreiranje, dizel, procesni parametri, značajke kvalitete

## ABSTRACT

Hydrocracking is one of the most important secondary processes in oil refining. It represents a catalytic process based on cracking and hydrogenation, crucial for converting heavy oil fractions into lighter, more economical products. The process brings numerous benefits, including increased production of lighter hydrocarbons, improved fuel quality and reduced emission of harmful gases. The Rijeka Oil Refinery (RNR) owns a hydrocracking plant that continuously produces heavy and light gasoline, diesel and unconverted oil (UCO). Diesel, a key product of this process, finds wide application in internal combustion engines.

For the purpose of this thesis, in June 2023, the hydrocracking process was monitored in RNR, and the most important process parameters were recorded during the process. Also, at the same time, the results of laboratory analyzes of diesel fuel were documented: initial boiling point,  $T_{95}$ , flash point, amount of total sulfur and amount of steam for UCO stripping. The aim of the work was to investigate how the process parameters of hydrocracking affect the quality of diesel fuel.

Keywords: Rijeka Oil Refinery, hydrocracking, diesel, process parameters, quality characteristics

# SADRŽAJ

1. OPĆI DIO .....	1
1.1. Nafta .....	1
1.2. Od ležišta do rafinerije.....	2
1.3. Rafinerije nafte i rafinerijski procesi .....	4
1.3.1. INA Rafinerija nafte Rijeka .....	5
1.4. Hidrorekiranje .....	11
1.4.1. Reakcijski mehanizmi hidrorekiranja .....	12
1.4.2. Procesne varijable hidrorekiranja .....	15
1.5. Postrojenje za hidrorekiranje .....	19
1.5.1. Reaktorska sekcija .....	23
1.5.2. Visokotlačna separacija .....	25
1.5.3. Niskotlačna separacija .....	27
1.5.4. Frakcionacijska sekcija/Striper produkta i Frakcionator .....	28
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	32
3. REZULTATI I RASPRAVA .....	33
3.1. Početak destilacije dizela .....	35
3.2. $T_{95}$ /Kraj destilacije .....	42
3.3. Plamište.....	46
3.4. Količina ukupnog sumpora .....	51
3.5. Para za stripiranje UCO-a.....	55
4. ZAKLJUČAK.....	58
5. LITERATURA .....	59

## UVOD

Zbog svog raznovrsnog sastava odnosno zbog velikog broja ugljikovodika i drugih spojeva koji se razlikuju u svojstvima, nafta se ne može upotrebljavati u obliku u kojem se pridobiva iz Zemljine kore. Stoga je potrebno naftu podvrgnuti nizu procesa primarne i sekundarne prerade. Hidrokreiranje predstavlja katalitički proces temeljen na krekiranju i hidrogenaciji čiji je glavni cilj pretvorba teških naftnih frakcija u „lake”, vrijednije proizvode (proizvode koji su najtraženiji na tržištu) kao i za dobivanje sirovine za proces katalitičkog krekiranja – FCC proces (engl. *Fluid Catalytic Cracking*). Prednosti procesa hidrokreiranja očituju se kroz povećanje proizvodnje lakših i ekonomičnijih ugljikovodika, poboljšanje kvalitete goriva, smanjenje viskoznosti i smanjenje emisije štetnih plinova. Uklanjanje sumporovih i dušikovih spojeva iz naftnih derivata smanjuje emisiju štetnih spojeva u atmosferu. Bitno je naglasiti kako proces zahtjeva velike investicijske i procesne troškove te nosi izazove i rizike za okoliš. Stoga je ključno s oprezom balansirati između očuvanja okoliša i zahtjeva tržišta prilikom primjene ovog procesa. Tehnološki napredak odnosno istraživanja i razvoj te promjene u vidu zahtjeva tržišta predstavljaju odlučujući faktor koji će nadograditi proces hidrokreiranja u budućnosti.

Postrojenje za hidrokreiranje u Rafineriji nafte Rijeka radi kontinuirano, a uz visoke temperature i tlakove te na nepomičnom sloju katalizatora nastaju teški i laki benzin, dizel i nekonvertirano ulje.

Dizel je smjesa petroleja i lakog plinskog ulja. Sadrži ugljikovodike  $C_{15}\cdots C_{25}$ , a vrelište mu je u rasponu od  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Koristi se za motore s unutarnjim sagorijevanjem u kojima do paljenja dolazi samozapaljenjem stlačene smjese zraka i goriva. Faktor koji ukazuje na sklonost goriva zapaljenju označen je cetanskim brojem, CB. Cetanski je broj pokazatelj kakvoće, a ovisi o kemijskom sastavu odnosno vrsti ugljikovodika.

# 1. OPĆIDIO

## 1.1. Nafta

Nafta je kapljevita do polučvrsta prirodna tvar, smeđe-zelene do smeđe-crne boje, sastavljena od brojnih ugljikovodika uz spojeve kisika, dušika i sumpora dok je teških metala u manjim količinama. Ovisno o podrijetlu i nalazištu, sastav nafte se mijenja o čemu ovisi njena uporabna vrijednost.<sup>1</sup>

Unatoč činjenici da sastav nafte uključuje tisuće različitih vrsta ugljikovodičnih molekula, svaka od njih će imati jednu od tri molekularne strukture: parafinsku, naftensku ili aromatsku. Nafta ne sadrži četvrtu strukturu, olefinsku, ali olefini nastaju u sekundarnim procesima prerade. Ugljikovodici sa sličnim rasporedom ugljikovih i vodikovih atoma imaju slična fizikalna svojstva.

Jedan atom ugljika se prema svojoj prirodi nastoji poveži s četiri druga atoma, u ovom slučaju s četiri atoma vodika. Ukoliko nema dovoljno atoma za povezivanje, u strukturi nastaju nestabilne dvostruke ili trostruke veze. Ako su sve ugljikove veze zadovoljene, odnosno ako je atom ugljika vezan jednostrukim vezama s četiri atoma vodika, tada govorimo o zasićenim ugljikovodicima. Alkani (parafini) i nafteni (cikloalkani) su zasićeni, dok su aromati i olefini (alkeni) nezasićeni ugljikovodici.<sup>2</sup>

Zbog velikog broja ugljikovodika i drugih spojeva koji se uvelike razlikuju u svojstvima, nafta se ne može prvotno upotrebljavati. Upravo zbog toga ona podliježe procesima prerade koji se odvijaju u rafinerijama, složenim tehnološkim cjelinama koje sadrže veći broj procesnih jedinica. Proizvodi prerade, destilati ili rafinati, mogu se koristiti odmah ili se pak koriste kao sirovine za druge procese.<sup>1</sup>

## 1.2. Od ležišta do rafinerije

Ležište nafte je dio Zemljine kore u kojem je akumulirana nafta. Više ležišta nafte formira naftno polje.

Kako bi se ustanovilo je li neko područje potencijalni izvor nafte, potrebno je provesti određena istraživanja koja predstavljaju osnovu za donošenje odluke o izradi naftne bušotine.<sup>3</sup>

Razlikujemo:

- geološko istraživanje - daje uvid u vrstu površinskih stijena, porijeklo stijena, njihovu strukturu, sastav i svojstva
- geofizičko istraživanje - proučava razlike u svojstvima stijena koje se nalaze ispod Zemljine kore; magnetometrija, gravimetrija, seizmičke metode
- geokemijsko istraživanje - daje uvid u sadržaj organskih tvari unutar stijena te ispituje karakteristike stijena.<sup>3</sup>

Prilikom istraživanja naftnog polja, posebno se traže tri značajke koju su potrebne za formiranje ležišta sirove nafte: matična stijena, ležišna stijena i pokrovna stijena.

Matična stijena je stijena puna kerogena. Kerogen je sastavljen od organskih tvari, biljnog i životinjskog podrijetla (alge, plankton), koje su se godinama taložile. Sadrži elemente poput ugljika, vodika, dušika, sumpora i kisika. Ugljik i vodik se vežu tijekom vremena kako bi nastale velike, složene molekule ugljikovodika. Ako se matična stijena nalazi duboko u Zemljinoj kori (s dubinom raste temperatura i tlak), pod utjecajem visokih temperatura i tlaka složene molekule ugljikovodika razgrađuju se u manje molekule koje čine naftu i prirodni plin (organska teorija o postanku nafte).<sup>2</sup>

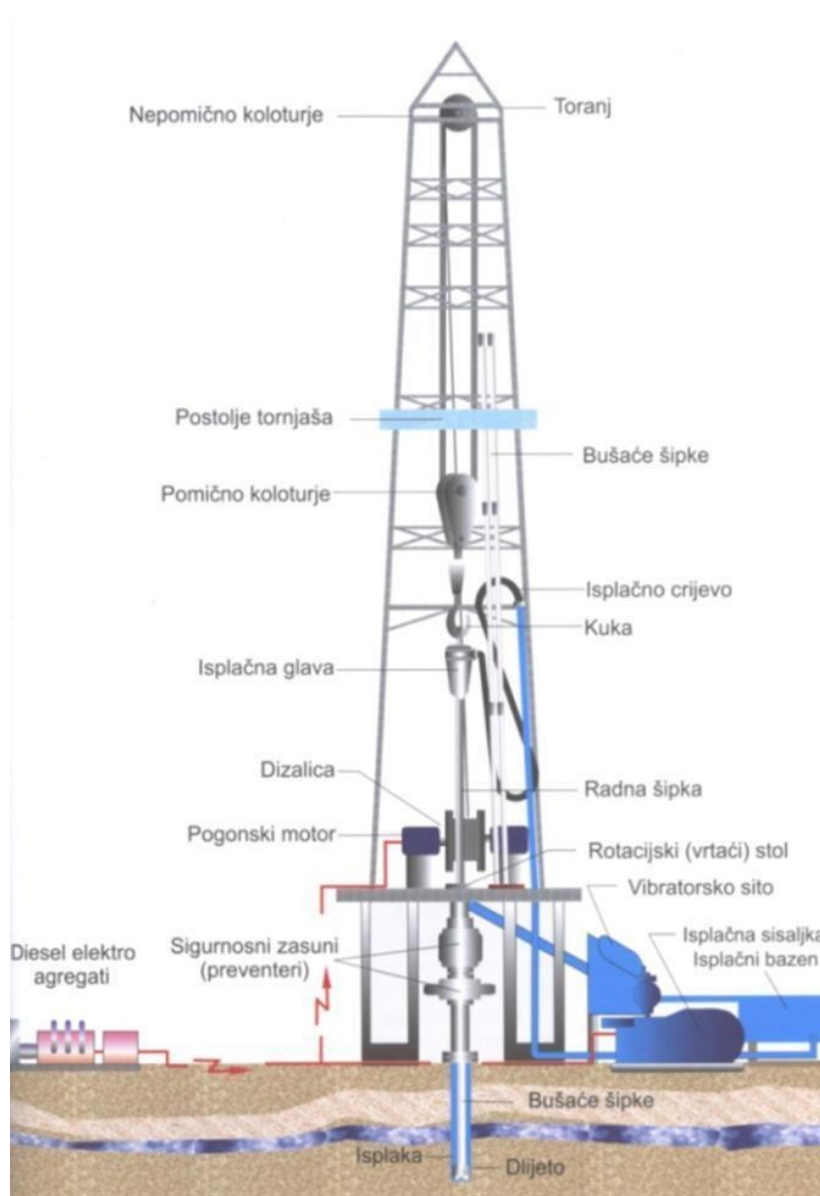
Nakon toga, nafta i prirodni plin migriraju prema površini. Ukoliko ne postoji ležišna stijena koja je pokrivena prikladnom pokrovnom stijenom, nafta i prirodni plin migriraju sve do površine. Sedimentna stijena je primjer dobre ležišne stijene. Sedimentne stijene su poroznije i propusnije u odnosu na metamorfne i magmatske te mogu u sebi zadržati naftu i omogućiti joj da putuje kroz stijenu.<sup>2</sup>

Uloga pokrovne stijene je spriječiti migraciju nafte do površine. Da ne bi došlo do navedenog, pokrovna stijena mora biti u obliku koji će to spriječiti (najčešće je riječ o antiklinalnim izbočinama ili rasjednim linijama na površini).

Ukoliko se, nakon niza provedenih istraživanja, ustanovi da je određeno područje zapravo ležište nafte – na tom se području izrađuje bušotina.<sup>2</sup>



Prvo se grade istražne bušotine, a kasnije, svaka od njih može poslužiti kao proizvodna bušotina. Na slici 1 shematski je prikazana naftna bušotina.<sup>3</sup>



**Slika 1.** Shematski prikaz naftne bušotine<sup>3</sup>

Nafta i prirodni plin naftovodom odlaze u sabirne stanice. Sabirna stanica sastoji se od spremnika i separatora. Separatori odvajaju kapljevitu fazu (nafta + voda) od plinovite. Plin odlazi u kompresorsku stanicu, a kapljevita faza u spremnike kako bi se uklonili zaostali plin i voda.<sup>3</sup>

### 1.3. Rafinerije nafte i rafinerijski procesi

Razlikuju se tri osnovne vrste rafinerija: jednostavne, kompleksne i rafinerije duboke konverzije. Jednostavna rafinerija je rafinerija koja u svom sastavu ima navedene procese: atmosfersku destilaciju, katalitičko reformiranje, hidrodosulfurizaciju plinskih ulja te obradu plinova i benzina. Ovakav tip rafinerije postojao je do 1973. godine.

Kompleksna rafinerija u svom sastavu ima procese kao i jednostavna uz dodatak postrojenja za vakuum destilaciju, katalitičko krekiranje s alkilacijom, toplinsko krekiranje i hidrodosulfurizaciju vakuum plinskih ulja. Umjesto procesa katalitičkog krekiranja i alkilacije, kompleksna rafinerija može u svom sastavu imati procese hidrokrekiranja i izomerizacije. Ovaj tip rafinerije pogodan je za europske uvjete koji bilježe porast potrošnje dizela, benzina i mlaznog goriva. Početkom 2000. godine razvijaju se rafinerije duboke konverzije. Ovaj tip rafinerije razvio se s ciljem smanjenja sadržaja sumpora u naftnim proizvodima kao i emisije štetnih spojeva. Rafinerije duboke konverzije uvode nove procese poput hidrokrekiranja i deasfaltacije.<sup>4</sup>

U tablici 1 prikazani su procesi prerade nafte, glavna obilježja procesa te proizvodi prerade.

**Tablica 1.** Procesi prerade nafte i njihove karakteristike<sup>1</sup>

PROCESI PRERADE NAFTE		KARAKTERISTIKE PROCESA	PRODUKTI
<b>PRIMARNI PROCESI</b>	destilacija (atmosferska, vakuumska, ekstraktivna, azeotropna, destilacija vodenom parom), apsorpcija, adsorpcija, ekstrakcija, kristalizacija	Nema promjena u strukturi molekula ugljikovodika	<i>plin, laki i teški benzin, lako i teško plinsko ulje, vakuum plinsko ulje, vakuum destilat, ostatak</i>
<b>SEKUNDARNI PROCESI</b>	<p>Konverzijski procesi</p> <p>a) cijepanje većih molekula u manje: parno krekiranje, toplinsko krekiranje (koksiranje i lom viskoznosti), katalitičko krekiranje (FCC), hidrokrekiranje                      b) pregradnja molekula: reformiranje i izomerizacija                      c) povećanje molekulne mase: alkilacija i oligomerizacija/polimerizacija</p>	Promjene u veličini i/ili strukturi molekula ugljikovodika; poboljšava se kvaliteta proizvoda; povećava se udio ekonomičnijih proizvoda	<i>suhi plin, ukapljeni naftni plin, benzin, diesel, mlazno gorivo, petrolej, naftni koks, loživo ulje</i>
	<p>Procesi obrade</p> <p>a) obrada vodikom: hidrodesulfurizacija i hidrogenacija                      b) oksidacija destilacijskih ostataka: pretvorba sumporovodika (Clausov proces), oksidacija tiola, proizvodnja bitumena                      c) procesi dobivanja mineralnih baznih ulja: dearomatizacija, deparafinacija i deasfaltizacija                      d) kemijske metode: sulfonacija (odvajanje aromata), odvajanje aromata kompleksiranjem s pikrinskom kiselinom</p>	Poboljšanje svojstava naftnih proizvoda; poboljšanje oksidacijske stabilnosti; uklanjanje štetnih dušikovih, kisikovih i sumporovih spojeva	<i>maziva ulja, mazive masti, parafinski vosak, bitumen, aromatski ugljikovodici, sumpor</i>

### 1.3.1. INA Rafinerija nafte Rijeka

Rafinerija nafte Rijeka (RNR) službeno je puštena u rad 14. rujna 1883. godine. Godine 1964. udružuje se s Rafinerijom nafte Sisak te Naftaplinom – poduzećem za istraživanje i proizvodnju nafte i plina. Zajednička kompanija se pojavljuje pod imenom INA – Industrija nafte (INA, d.d.). Do 1977. izgrađena su i u rad puštena sljedeća postrojenja: *Topping 1* (postrojenje za atmosfersku destilaciju), *Platforming 1* (postrojenje za katalitičko reformiranje), *Visbreaking* (postrojenje za toplinsko krekiranje), *Topping 2*,

### *Platforming 2, Topping 3...<sup>5</sup>*

Osamdesetih godina prošlog stoljeća INA čini tehnološki iskorak i gradi postrojenja za vakuum destilaciju te katalitičko krekiranje. 1997. *Visbreaking* se rekonstruirao, a izgrađeno je i postrojenje za hidrodesulfurizaciju/blago hidrokrekiranje (HDS/BHK). 2010. godine izgrađeni su i u rad pušteni: postrojenje za hidrokrekiranje/hidrodesulfurizaciju, postrojenje *Claus* (za proizvodnju sumpora), postrojenje za obradu kiselih voda, postrojenje za obradu plina aminom, postrojenje za proizvodnju vodika, razne pomoćne jedinice, centralna kontrolna sala, spremnički prostor itd.<sup>6</sup>

Posljednja modernizacija riječke rafinerije započela je 2020. s izgradnjom postrojenja za obradu teških ostataka, DCU (engl. *Delayed Coker Unit*). Osim novog postrojenja, tu su nova luka i silos kao i rekonstrukcija postojećih postrojenja. Ovim projektom Rafinerija nafte Rijeka postat će moderna, učinkovitija i ekološki prihvatljivija rafinerija u Europi. S novim projektom raste i proizvodnja motornih goriva odnosno proizvodnja dizela i benzina.<sup>7,8</sup> Na slici 2 prikazan je dio RNR.



**Slika 2.** Rafinerija nafte Rijeka<sup>9</sup>

## 1.4. Hidrokreiranje

Proces hidrokreiranja ima važnu ulogu u optimizaciji procesa prerade nafte, posebno u rafinerijama poput RNR. Ovaj katalitički proces omogućava pretvaranje teških naftnih frakcija u lakše, koristeći visoke temperature i visok parcijalni tlak vodika. Pored toga što omogućava proizvodnju lakših i ekonomičnijih proizvoda s nižim vrelištem, koristi se i za dobivanje sirovine za FCC proces. Rafinerije, uključujući i RNR, suočavaju se s pritiskom unaprjeđenja procesa prerade kako bi se smanjile emisije štetnih tvari u okoliš i proizvela ekološki prihvatljiva goriva. Hidrokreiranje je jedan od najvažnijih sekundarnih procesa koji se intenzivno razvija kako bi se postigli visoki standardi čistoće goriva. Navedeno uključuje istraživanje i razvoj novih tehnologija katalizatora s ciljem smanjenja ekološkog rizika i povećanja vrijednosti cetanskog i oktanskog broja goriva. Cilj je proizvesti goriva sa smanjenim udjelom sumpora i aromata što doprinosi praktičnoj primjeni i ekološkoj održivosti.<sup>1,10,11</sup>

Uzimajući u obzir procesne uvjete, razlikujemo „blago hidrokreiranje” i „oštro hidrokreiranje”. „Blago hidrokreiranje” se odvija pri temperaturama 380 °C – 410 °C, a tlak vodika iznosi 60 – 120 bara. Najviše se koristi za dobivanje benzina. „Oštro hidrokreiranje” se odvija pri višim temperaturama i tlakovima u odnosu na „blago”, a najčešće se koristi za dobivanje dizela, loživog ulja i mlaznog goriva.<sup>1</sup>

Postrojenje za hidrokreiranje u RNR (376 HCU, engl. *Hydrocracking Unit*) konstruirano je za preradu lakog i teškog plinskog ulja s postrojenja za atmosfersku destilaciju (321 *Topping 3*) i postrojenja za vakuum destilaciju (323 VDU, engl. *Vacuum Distillation Unit*) te lakog katalitičkog ulja s postrojenja za katalitičko kreiranje (327 FCC, engl. *Fluid Catalytic Cracking*). Osim navedenog, postrojenje je također konstruirano i za buduću preradu teškog i lakog plinskog ulja te benzina s postrojenja za proizvodnju koksa (384 DCU, engl. *Delayed Coker Unit*).<sup>10</sup>

Uz visoke temperature i tlakove i na nepomičnom sloju katalizatora nastaju laki i teški benzin, dizel i nekonvertirano ulje.<sup>10</sup>

### 1.4.1. Reakcijski mehanizmi hidrokrekiranja

Glavne reakcije koje se događaju na postrojenju za hidrokrekiranje su reakcije hidrokrekiranja, desulfurizacije, denitrifikacije, dearomatizacije i reakcije zasićenja olefina. Navedene reakcije su egzotermne.<sup>10</sup>

#### Reakcije hidrokrekiranja

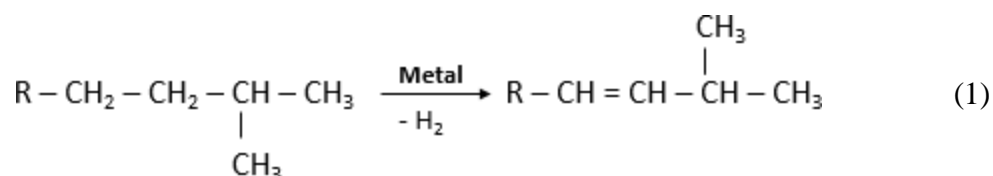
Kao i kod katalitičkog krekiranja, reakcije hidrokrekiranja odvijaju se karbokationskim mehanizmom.

Tijekom reakcija hidrokrekiranja, uz visoki parcijalni tlak vodika, sve velike molekule ugljikovodika cijepaju se na manje. Reakcije započinju kada na metalnim aktivnim centrima katalizatora nastaju olefini ili cikloolefini (1). Nakon toga, kiseli aktivni centri katalizatora (H-kat.) daju proton nastalom olefinu ili cikloolefinu uslijed čega dolazi do nastajanja karbokationa (2), koji se krekira na manji karbokation i na manji olefin – primarni produkti hidrokrekiranja (3).

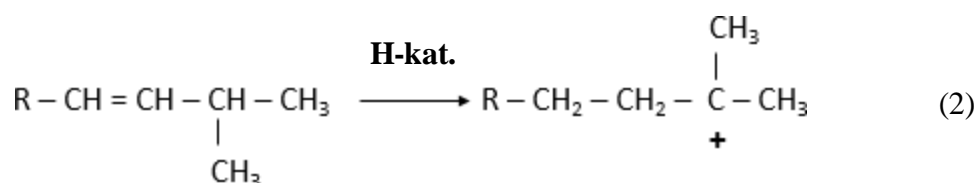
Nastali olefin vrlo brzo reagira s vodikom koji se uvodi u proces te dolazi do adicije vodika na dvostruku vezu i nastajanja parafina (4).

Zbog navedenog proizvod katalitičkog hidrokrekiranja gotovo ne sadrži olefine.<sup>10</sup>

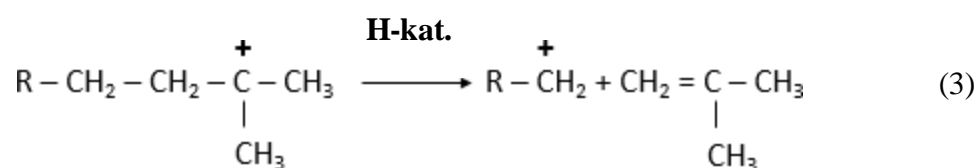
*Reakcija nastajanja olefina:*



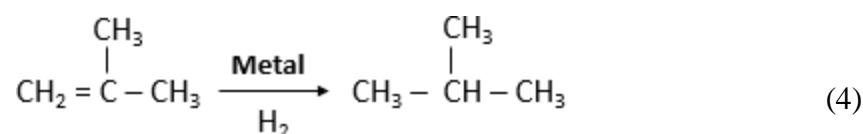
*Reakcija nastajanja tercijarnog karbokationa:*



*Reakcija izomerizacije i krekiranja:*



*Reakcija hidrogenacije olefina:*



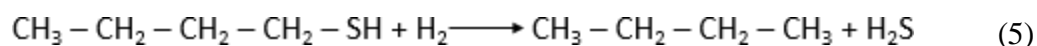
### Reakcije desulfurizacije

Reakcije desulfurizacije odigravaju se u dva stupnja. Prvi stupanj predstavlja uklanjanje sumporovih spojeva uslijed čega nastaje olefin i H<sub>2</sub>S. Drugi stupanj predstavlja zasićenje nastalog olefina pri čemu nastaje parafin. H<sub>2</sub>S se naknadno uklanja pa u proizvodu ostaju samo ugljikovodici.

Najčešće prisutni spojevi koji sadrže sumpor su sumporovodik, sulfidi, disulfidi, merkaptani (tioli), tiofeni, benzotiofeni i dibenzotiofeni.<sup>10</sup>

Neke od reakcija desulfurizacije prikazane su jednadžbama (5) – (7).

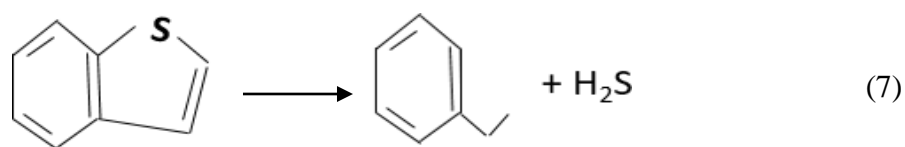
*Reakcija hidrogenolize merkaptana:*



*Reakcija hidrogenolize disulfida:*



*Reakcija desulfurizacije benzotiofena:*

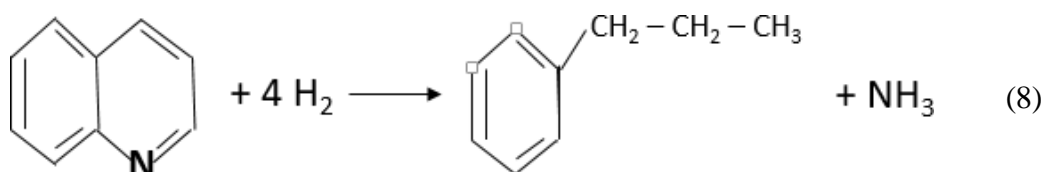


Reakcije denitrifikacije

Reakcije denitrifikacije se odvijaju mehanizmom koji je različit u odnosu na mehanizam reakcija desulfurizacije. Prvi korak predstavlja hidrogenacija aromata, potom slijedi hidrogenoliza i na samom kraju, denitrifikacija.

Dušikovi spojevi mogu biti bazični i neutralni. U bazične spojeve, kojih ima oko 30 %, spadaju piridin i kinolin, dok u neutralne, kojih ima oko 70 %, spadaju pirol i indol. Hidrogenacijom spojeva koji sadrže dušik nastaje  $\text{NH}_3$  i ugljikovodici. Amonijak se naknadno uklanja pa u proizvodu ostaju samo ugljikovodici.<sup>10</sup>

*Reakcija denitrifikacije kinolina:*



Zasićenje aromata i olefina

Zasićenje aromata predstavlja reakciju koja oslobađa najveće količine topline i troši najviše vodika. Također, reakcija zasićenja aromata predstavlja reakciju koja je ograničavajući parametar pri kraju ciklusa katalizatora. Reakcijama hidrogenacije i krekiranja iz aromata nastaju parafina i nafteni (cikloparafina). Olefini ili alkeni nastaju kao produkti reakcija krekiranja. Hidrogenacija olefina predstavlja jednu od najbržih reakcija, pri čemu nastaju parafini (ravnolančani i cikloparafini). S obzirom da su reakcije zasićenja brze i oslobađaju velike količine topline, potrebno je pažljivo kontrolirati temperaturu tijekom proizvodnog procesa.<sup>10</sup>



## 1.4.2. Procesne varijable hidrokrekiranja

Procesne varijable podijeljene su u dvije skupine:

1. *Nezavisne procesne varijable* - tip katalizatora, parcijalni tlak vodika, količina vodika ( $H_2/CH$  omjer), temperatura u reaktoru, prostorna brzina, konverzija i kvaliteta sirovine
2. *Zavisne procesne varijable* - selektivnost, stabilnost i aktivnost katalizatora.<sup>10</sup>

### Tip katalizatora

Katalizatori koji se koriste u procesu hidrokrekiranja su difunkcionalni katalizatori koji istovremeno kataliziraju reakcije krekiranja, izomerizacije i hidrogenacije.

Difunkcionalni katalizatori imaju dva aktivna centra, kiselinski i metalni.

Nosač katalizatora,  $SiO_2 - Al_2O_3$  (zeolit), predstavlja kiselinski aktivni centar koji osigurava kiselinska svojstva potrebna za reakcije krekiranja i izomerizacije.

Metal, metalni oksid, sulfid metala ili pak njihova kombinacija kataliziraju reakcije hidrogenacije i dehidrogenacije. Molibden, volfram, nikal i vanadij predstavljaju najčešće korištene metale (točnije kombinacije sulfida navedenih elemenata).<sup>10</sup>

Vezano za katalizatore općenito, selektivni katalizator ubrzava željene reakcije pa time neželjene reakcije postaju sporije.

Vijek trajanja katalizatora ovisi o njegovoj stabilnosti. Nakon nekog vremena, naslage koksa onemogućavaju kontakt reaktanta i katalizatora te dolazi do deaktivacije katalizatora. Aktivnost katalizatora utječe na ekonomičnost procesa jer povećanjem aktivnosti, povećava se iskorištenje reakcijskog prostora, poboljšavajući efikasnost.<sup>10</sup>

### Parcijalni tlak vodika

Koncentracija vodika u plinskoj smjesi odgovara parcijalnom tlaku vodika,  $p(H_2)$ . Prema Daltonovom zakonu, tlak plinske smjese jednak je sumi parcijalnih tlakova plinova koji se nalaze u smjesi.

Uloga vodika u procesu hidrokrekiranja:

- zasićenje olefina i aromata
- sprječavanje reakcija kondenzacije (da bi se izbjeglo stvaranje koksa na katalizatoru)
- visok parcijalni tlak vodika utječe na bolje odvođenje topline, odvijanje više reakcija hidrokrekiranja i hidrodearomatizacije te sprječavanje toplinskog krekiranja.

Ukoliko reaktor radi s parcijalnim tlakom vodika nižim od projektnog, može doći do brže deaktivacije katalizatora, tj. skraćivanja njegovog životnog vijeka. Smanjenje parcijalnog tlaka vodika, odnosno smanjenje udjela vodika u smjesi ispod 94 % može nastati zbog nagomilavanja metana. U tom slučaju, recirkulirajući plin se ispušta, a vodik se nadoknađuje uvođenjem svježeg vodika.<sup>10</sup>

#### Količina vodika (H<sub>2</sub>/CH omjer)

Kako bi se održao kontakt vodika s ugljikovodicima i katalizatorom, plin recirkulira reaktorskom sekcijom uz pomoć recirkulirajućeg kompresora. Uloga recirkulirajućeg plina je osigurati veliku količinu vodika u odnosu na ugljikovodike kako ne bi došlo do ubrzane deaktivacije katalizatora i kako bi se reguliralo odvođenje topline koja se oslobađa kao entalpija reakcije.

Na smanjenje H<sub>2</sub>/CH omjera utječe pad tlaka kroz reaktor. Omjer je manji što je porast pada tlaka veći.<sup>10</sup>

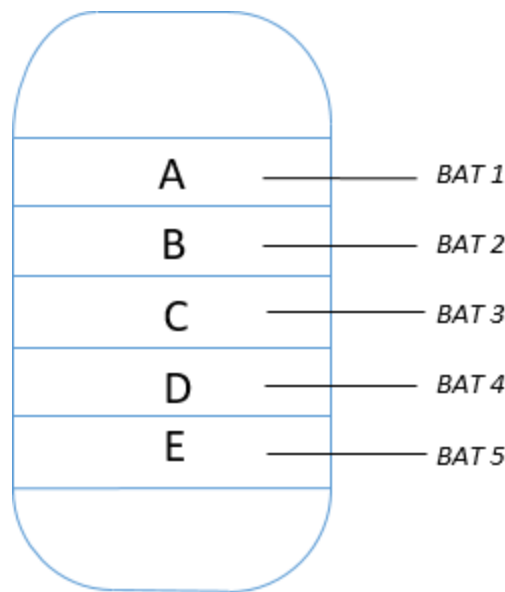
#### Temperatura u reaktoru

Budući da je proces hidrokrekiranja egzoterman, temperatura u reaktoru raste s protokom sirovine i recirkulirajućeg plina kroz slojeve katalizatora.

Temperature katalizatora u reaktoru za hidrokrekiranje prate se pomoću prosječnih temperatura i to: prosječna temperatura elevacije sloja katalizatora, LAT (engl. *Level Average Temperature*), prosječna temperatura pojedinog sloja katalizatora, BAT (engl. *Bed Average Temperature*) i prosječna temperatura katalizatora, CAT (engl. *Catalyst Average Temperature*). Elevacija predstavlja određenu razinu u reaktoru na kojoj se nalaze termoparovi. Termoparovi su smješteni između slojeva, ali i unutar sloja. Dakle, u reaktoru za hidrokrekiranje postoji 9 elevacija, a u reaktoru za hidroobradu 3 elevacije (sveukupno 12 termoparova).

Najznačajnija je CAT temperatura. Utječe na stupanj reakcija, odnosno ukazuje na konverziju i „oštrinu rada” reaktora (može se pratiti pad aktivnosti katalizatora). Računa se kao zbroj prosječnih temperatura pojedinih slojeva katalizatora po volumnom udjelu aktivnog katalizatora u svakom sloju (slika 3), prema izrazu:

$$CAT = \sum BAT(X) \cdot x_{vol}(akt.kat.) \quad (9)$$



**Slika 3.** Shematski prikaz slojeva katalizatora: A, B, C, D, E – volumni udjeli aktivnog katalizatora u prvom, drugom, trećem, četvrtom i petom sloju katalizatora<sup>10</sup>

### Prostorna brzina

Prostorna brzina zapravo predstavlja količinu kapljevine koja prođe kroz sloj katalizatora u jednom satu. Ako su količina kapljevite šarže i katalizatora izražene volumno, tada je riječ o *LHSV* (engl. *Liquid Hourly Space Velocity*), a ako su izražene masenim jedinicama, onda se radi o *WHSV* (engl. *Weight Hourly Space Velocity*).

Općenito se postrojenja za hidrokrekiranje projektiraju za prostorne brzine koje ovise o oštrini procesa. Uz konstantan volumen, s povećanjem kapaciteta prerade povećava se i prostorna brzina. Kako bi se postigla željena konverzija, potrebno je povisiti temperaturu katalizatora.<sup>10</sup>

## Konverzija

Konverzija ovisi o nekoliko parametara:

- prostornoj brzini fluida (*LHSV*)
- parcijalnom tlaku vodika u sloju katalizatora
- temperaturi katalizatora i reaktanata (što je CAT viša, veća je i konverzija)
- vrsti sirovine koja se prerađuje.

Razlikujemo sirovu i stvarnu konverziju. Sirova konverzija se definira kao omjer količine proreagiranoeg reaktanta i količine reaktanta koji je, pri određenim reakcijskim uvjetima, ušao u reaktor. Stvarna konverzija se određuje uz pomoć destilacijske krivulje šarže i destilacijske krivulju ostatka hidrokrekiranja.<sup>10</sup>

## Kvaliteta sirovine

Sirovina za hidrokrekiranje, odnosno njena kvaliteta uvelike utječe na sam proces hidrokrekiranja. O kvaliteti sirovine ovisi, u prvom redu, kvaliteta proizvoda, ali i količina utrošenog vodika, prosječna temperatura reaktora te stupanj deaktivacije katalizatora.

Metali poput vanadija i nikla nepovratno truju katalizator te dolazi do nastajanja neaktivnog sloja, tj. dolazi do smanjenja površine katalizatora na kojoj se odvija reakcija. Takav katalizator se ne može regenerirati.

Povećani sadržaj dušika i sumpora utječu na oštrinu rada postrojenja. Ukoliko je dušik prisutan kao organski spoj, predstavlja otrov za katalizator. Uslijed reakcije s katalizatorom, dolazi do nastajanja amonijaka koji neutralizira kisela aktivna mjesta. Međutim, ova reakcija je reverzibilna i kisela aktivna mjesta se mogu osloboditi.

S povećanjem udjela sumpora u sirovini raste i proizvodnja  $H_2S$ .

S povećanjem udjela nezasićenih ugljikovodika, olefina i aromata, raste potrošnja vodika i oslobađa se više topline.<sup>10</sup>

## 1.5. Postrojenje za hidrokrekiranje

Postrojenje za hidrokrekiranje obuhvaća sljedeće sekcije:

- sekcija dobave sirovine
- reaktorska sekcija
- separacijska sekcija
- frakcionacijska sekcija
- sekcija dobave i komprimiranja vodika
- priprema vode.

Postrojenje za hidrokrekiranje sadrži četiri spremnika, od kojih su dva, oznake SS – 134 i SS – 135, spremnici sirovina za hidrokrekiranje, a druga dva, oznake SS – 136 i SS – 137, spremnici sirovina za hidroobradu. Sirovina za hidrokrekiranje je svježa smjesa sastavljena od uvoznog vakuum plinskog ulja, teškog plinskog ulja dobivenog na postrojenju za proizvodnju koksa te teških plinskih ulja dobivenih primarnom destilacijom. Sirovina, koja ulazi u posudu sirovine za hidrokrekiranje (HCK) – 376-V-001 (slika 4, oznaka 1), prvo se predgrijava pomoću proizvoda petroleja (izmjenjivač topline 376-E-031), a potom pomoću dizela iz frakcionacijske sekcije (izmjenjivač topline 376-E-001A/B). S ciljem uklanjanja čestica iz sirovine koje mogu pridonijeti razvoju pada tlaka na vrhu reaktora, predgrijana sirovina se provodi kroz filter HCK sirovine s automatskim protustrujnim ispiranjem. Nakon filtriranja, sirovina ulazi u 376-V-002 (slika 4, oznaka 2) gdje ju visoko naponske crpke (376-P-002A/B) pumpaju do tlaka reaktorske sekcije.<sup>10</sup>

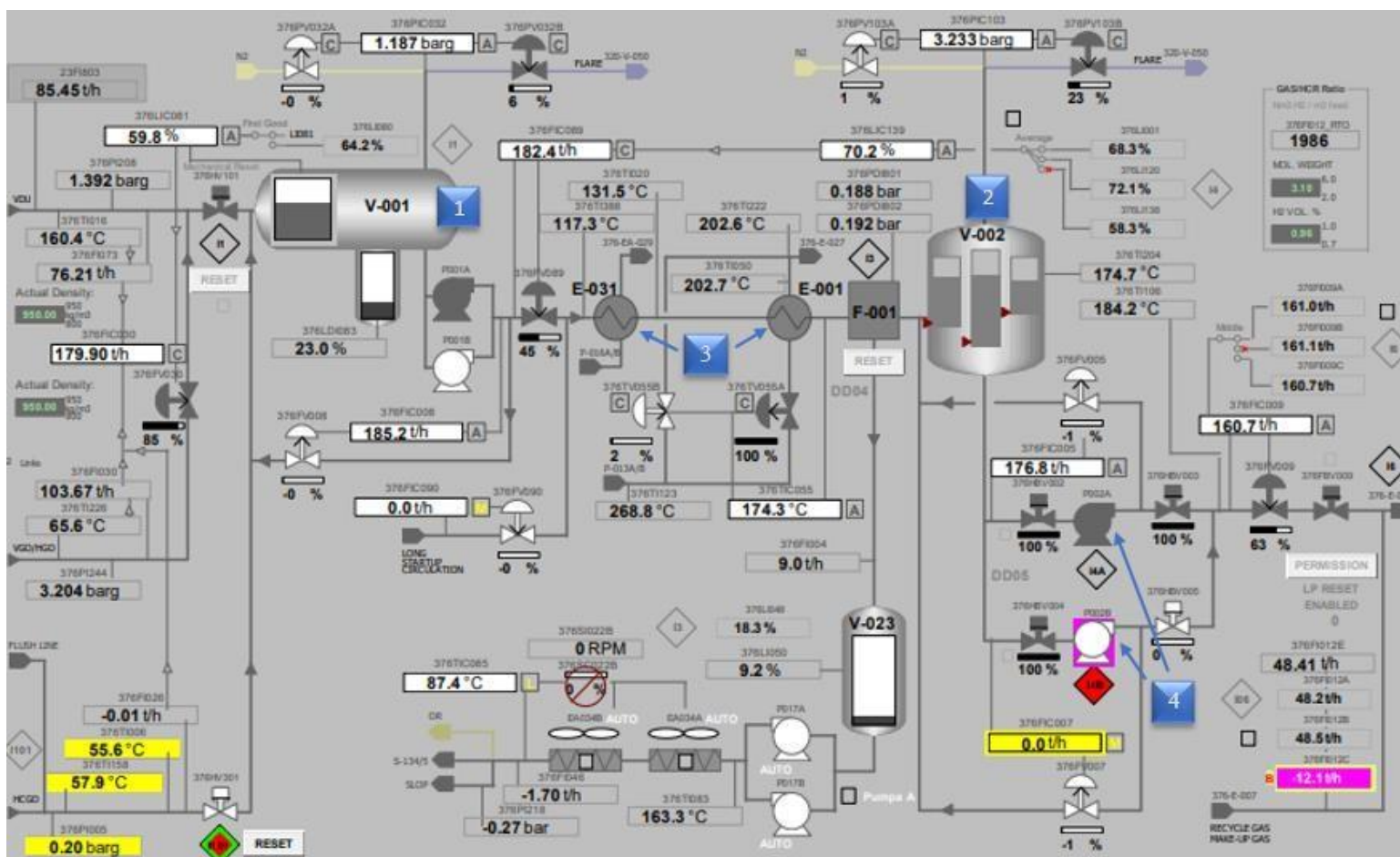
Sirovina reaktora za hidrokrekiranje, 376-R-001, miješa se sa svježim vodikom i recirkulirajućim plinom u omjeru koji je definiran od strane proizvođača katalizatora. Od velike je važnosti održavati dovoljno visok protok plina kako bi se onečišćenje katalizatora svelo na minimum i kako bi se omogućilo odvođenje topline oslobođene egzotermnim reakcijama. Također, definiran protok plina bitan je za poboljšanje distribucije protoka u reaktoru te za održavanje željenog režima protoka u cijevima peći i nizvodnim izmjenjivačima topline. Pri ulazu u reaktor, smjesa plina i ugljikovodika zagrijava se na ulaznu temperaturu pomoću recirkulirajućeg toka vrućeg efluenta reaktora u izmjenjivačima 376-E-005A/B i 376-E-003 i u peći 376-H-001. Ulazna temperatura pojne smjese u peć regulira se zaobilaznim tokom sirovine oko oba izmjenjivača topline ili oko izmjenjivača topline 376-E-003, dok cjeloukupna količina plina ide kroz

izmjenjivače. Na taj se način nastoji onečišćenje izmjenjivača svesti na minimum. Peć 376-H-001 ima 36 plamenika koji mogu raditi na prirodni i loživi plin, sastoji se od dvije sekcije i sadrži samo radijacijsku zonu.<sup>10</sup>

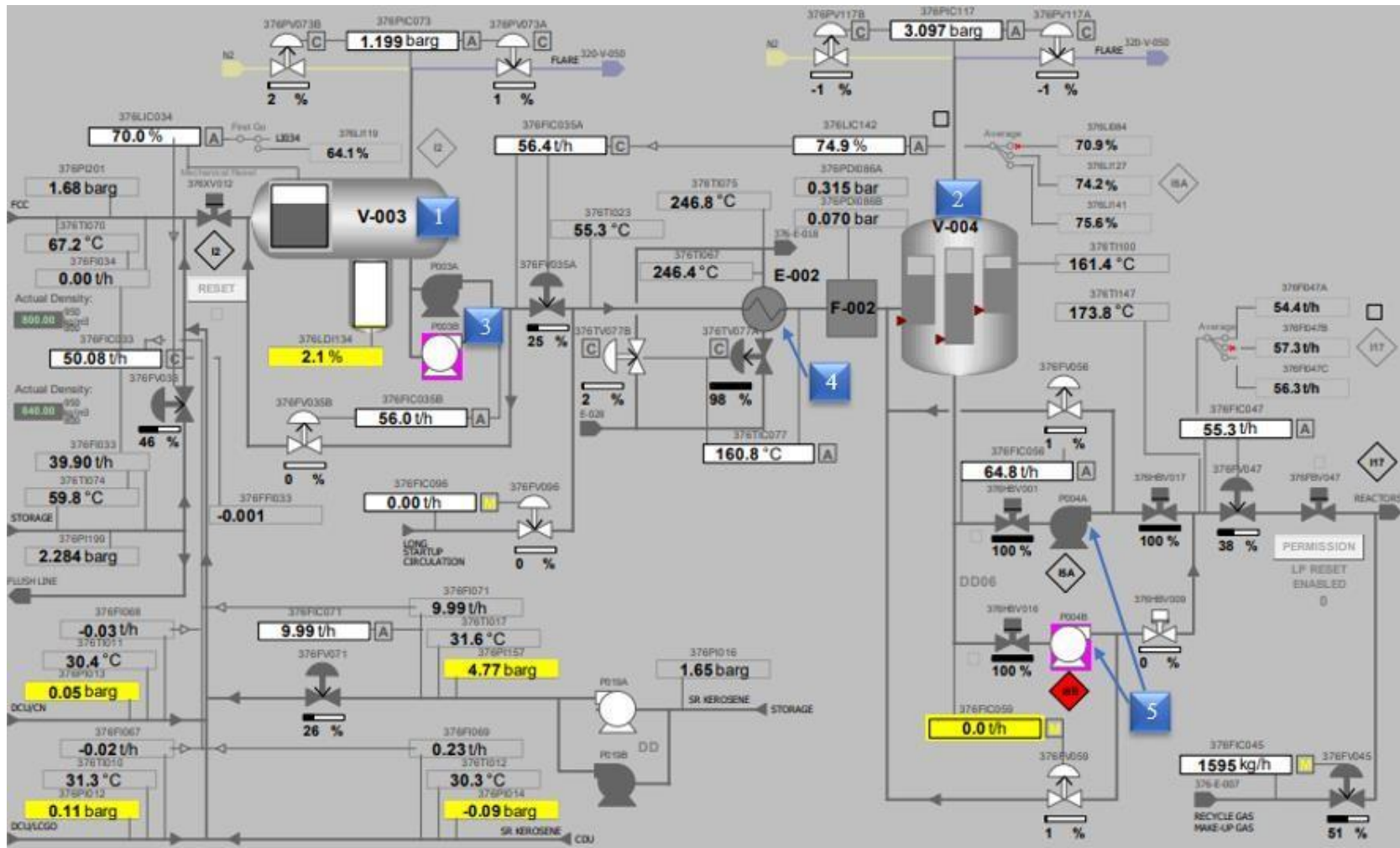
Kombinacija lakog plinskog ulja dobivenog primarnom destilacijom, lakog cikličkog ulja te lakog plinskog ulja i benzina s postrojenja za proizvodnju koksa predstavlja svježu sirovinu (HDT) za reaktor hidroobrade. Sirovina se crpkom 376-P-003A/B šalje iz 376-V-003 (slika 5, oznaka 1) u izmjenjivač 376-E-002 gdje se uz pomoć međurefluksa *frakcionatora* predgrijava na željenu temperaturu. Kako bi se iz sirovine uklonile čestice koje mogu pridonijeti razvoju pada tlaka na vrhu reaktora, sirovina prolazi kroz filtar HDT sirovine. Potom sirovina ulazi u posudu 376-V-004 (slika 5, oznaka 2) gdje ju visoko naponske crpke (376-P-004A/B) pumpaju do tlaka reaktorske sekcije.<sup>10</sup>

Sirovina reaktora za hidroobradu, 376-R-002, miješa se sa smjesom vodika i recirkulirajućeg plina obogaćenog vodikom u omjeru propisanom od strane proizvođača katalizatora. Uloga recirkulirajućeg vodika je osigurati zadovoljavajući režim strujanja u izmjenjivačima topline HDT sirovina/efluent. U izmjenjivaču 376-E-004 zagrijava se kombinirani tok sirovine i plina nakon čega se predgrijana sirovina miješa s efluentom HCK reaktora uslijed čega se dobiva ukupna sirovinska mješavina HDT reaktora.

Ukupni kapacitet postrojenja iznosi 5108 t teške sirovine i 2537 t lake sirovine dnevno.<sup>10</sup>



Slika 4. Procesna shema pripreme sirovine za hidrokreiranje: 1, 2 – posude sirovine za hidrokreiranje, 3 – izmjenjivači toplote, 4 – crpke



Slika 5. Procesna shema pripreme sirovine za hidroobradu: 1, 2 – posude sirovine za hidroobradu, 3, 5 – crpke, 4 – izmjenjivač topline

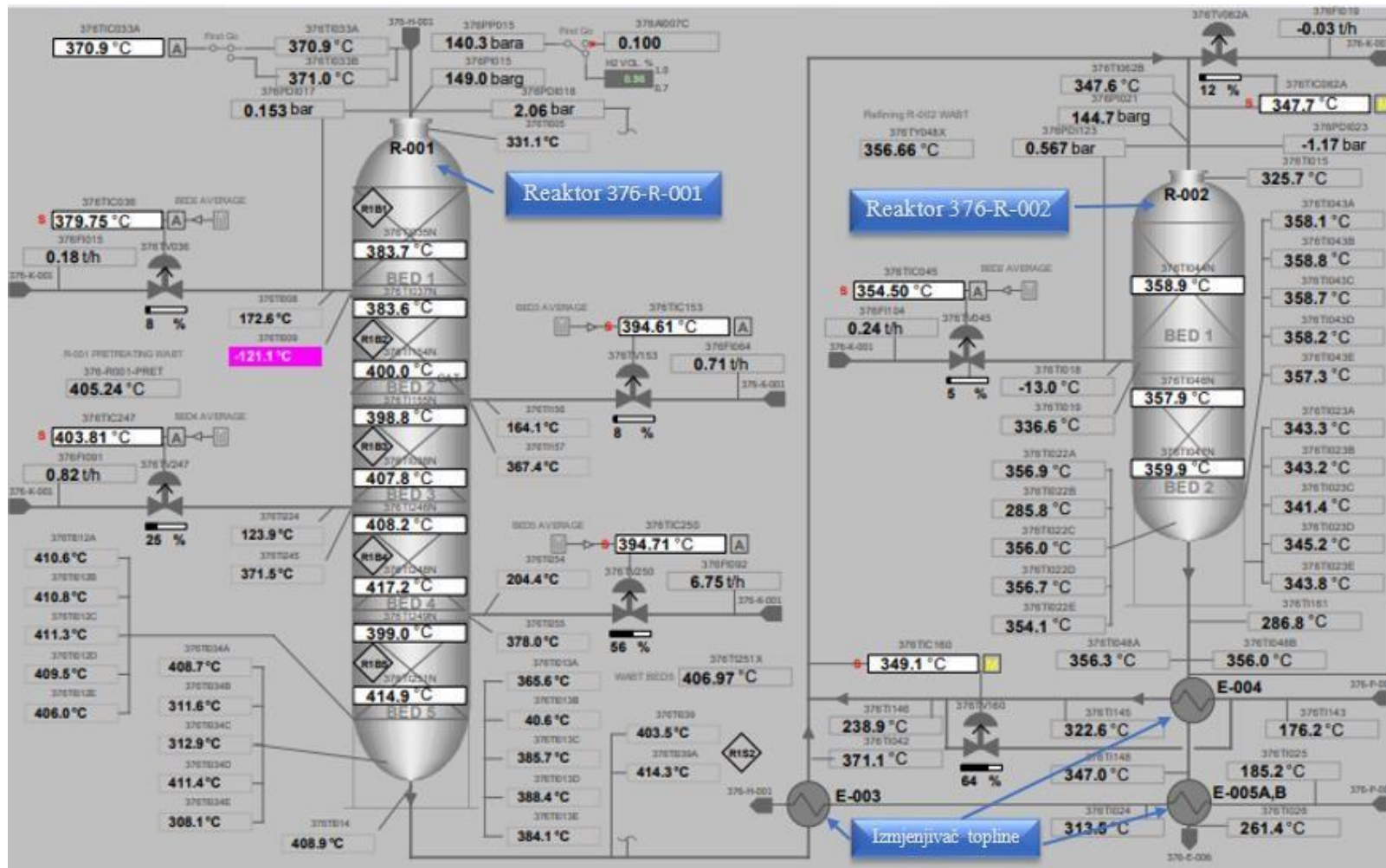


### 1.5.1. Reaktorska sekcija

Postrojenje za hidrokrekiranje sastoji se od dva reaktora, oznake 376-R-001 i 376-R-002. Procesna shema reaktora prikazana je na slici 6.

Reaktor za hidrokrekiranje, 376-R-001, konvertira 60 mas. % sirovine u dizel i lakše proizvode, a dodatno uklanja sumpor, dušik i metale. Reakcije koje se događaju unutar ovog reaktora su egzotermne uslijed čega dolazi do oslobađanja topline koja povećava temperaturu reaktantima i produktima. Povećanje temperature proporcionalno je povećanju stupnja reakcija unutar reaktora. Kako bi se ovaj toplinski proces držao pod kontrolom, katalizator je podijeljen u pet slojeva između kojih se, preko ventila, ubacuje recirkulirajući plin. Recirkulirajući plin snižava temperaturu vrućeg fluida te se na taj način regulira brzina kemijskih reakcija. Nadalje, kako bi se osiguralo temeljito miješanje reaktanata s plinom za hlađenje i dobra distribucija pare i kapljevine, između slojeva katalizatora su instalirani unutarnji funkcionalni dijelovi. Lake komponente ugljikovodika, destilirana ulja, UCO/ostatak te višak vodika, hlade se u izmjenjivaču 376-E-003.<sup>10</sup>

U reaktoru 376-R-002 najčešće dolazi do reakcija uklanjanja dušika i sumpora iz lakog plinskog ulja i petroleja te se kontroliraju merkaptani u proizvodu HCK reaktora. Odvijaju se egzotermne reakcije zasićenja, a kako bi se izbjegla lokalna pregrijavanja i omogućila dobra distribucija pare i kapljevine, reaktor je podijeljen u dva sloja. Između slojeva se uvodi recirkulirajući plin kako bi se vrući fluid hladio na nižu temperaturu te se na taj način održava kontrola nad brzinom reakcije. Produkti su neizreagirani vodik, laki ugljikovodici, benzin, dizel, petrolej i UCO/ostatak.<sup>10</sup>



Slika 6. Shematski prikaz reaktorske sekcije

## 1.5.2. Visokotlačna separacija

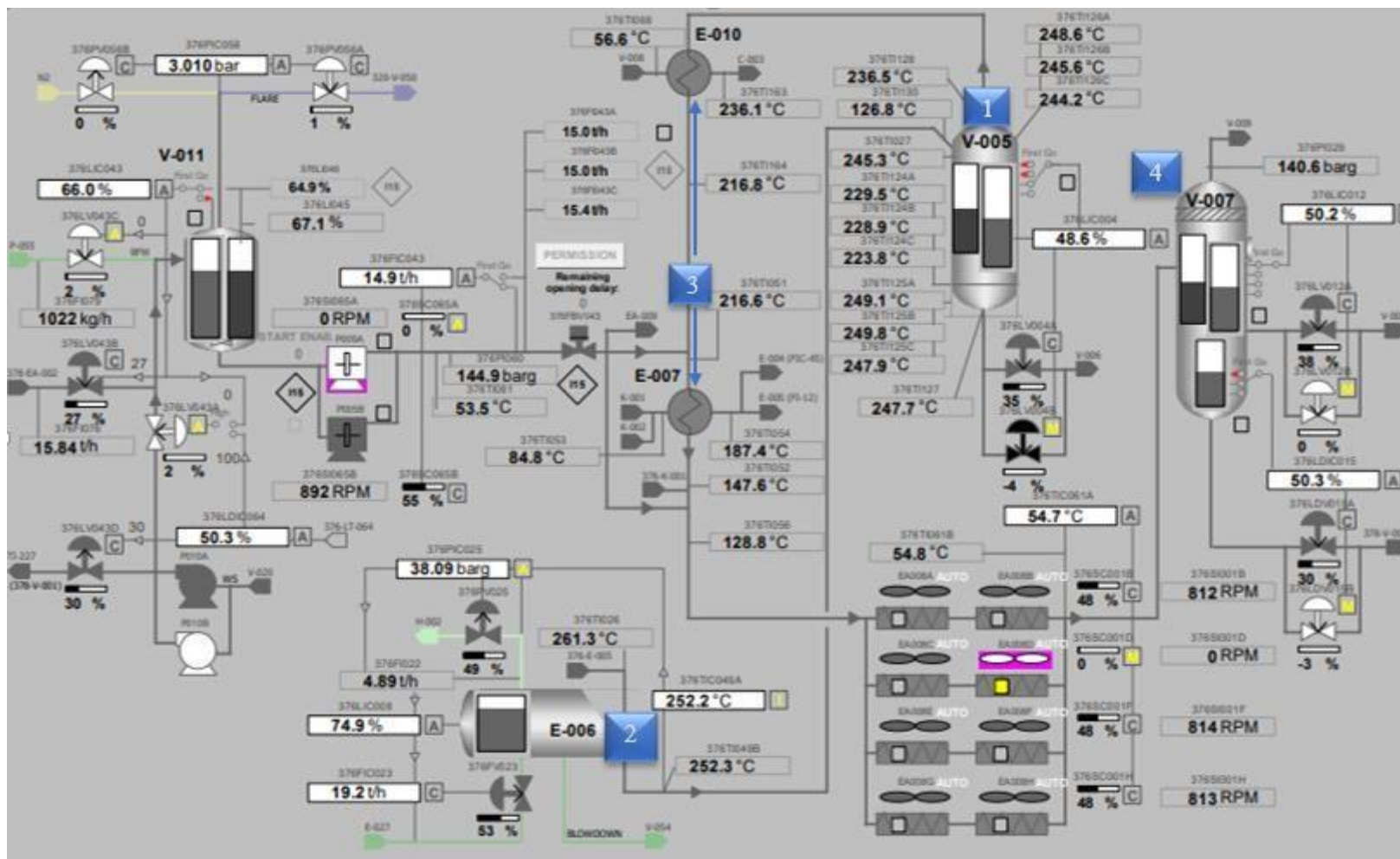
Produkt reaktora odlazi na hlađenje u generator pare (376-E-006) pri čemu nastaje visokotlačna para. Nakon hlađenja odlazi u vrući visokotlačni separator 376-V-005. U tom separatoru sirovina se separira u parnu fazu obogaćenu vodikom i kondenzirane tokove ugljikovodika. U izmjenjivaču 376-E-010 se parna faza hladi, a zatim se recirkulirajući plin predgrijava u izmjenjivaču 376-E-007. Ovaj djelomično kondenzirani tok potom odlazi na daljnje hlađenje u zračnim hladnjacima. S druge strane, ugljikovodici odlaze na daljnju separaciju u vrući niskotlačni separator, 376-V-006.<sup>10</sup>

Vežano za zračne hladnjake, bitno je naglasiti da se u cijevi zračnih hladnjaka kontinuirano injektira voda kako ne bi došlo do taloženja soli amonijevog bisulfida ( $\text{NH}_4\text{SH}$ ). Naime, amonijak ( $\text{NH}_3$ ) i sumporovodik ( $\text{H}_2\text{S}$ ) na temperaturama zračnog hladnjaka mogu formirati kruti amonijev bisulfid. Uslijed formiranja krutog amonijevog bisulfida, dolazi do stvaranja naslaga na cijevima te s vremenom cijevi postaju začepljene. Osim toga, naslage stvaraju otpor prijenosu topline zbog čega se smanjuje učinkovitost izmjenjivača. Da ne bi došlo do navedenog, voda se dovodi na ulaz cijevi u zračni hladnjak kako bi se otopio sav amonijev bisulfid jer je isti topljiv u vodi.

Nakon zračnog hladnjaka, sirovina ulazi u hladni visokotlačni separator 376-V-007. Sirovina se separira u paru obogaćenu vodikom, ugljikovodike i kiselu vodu. Parna faza odlazi u visokotlačni centrifugalni separator radi uklanjanja zaostalih kapljica ugljikovodika. Kako bi se spriječila kondenzacija uslijed hlađenja, plin se dodatno grije vodenom parom. Nakon toga odlazi u 376-C-001 gdje se, zbog uklanjanja  $\text{H}_2\text{S}$ , pročišćava uz pomoć protustrujnog toka vodene otopine metildietanolamina (MDEA).

Pročišćeni, recirkulirajući plin se kasnije dijeli na plin za hlađenje slojeva katalizatora u reaktorima i na recirkulirajući plin koji se dodaje u sirovinu oba reaktora.<sup>10</sup>

Na slici 7 shematski je prikazana visokotlačna separacija.

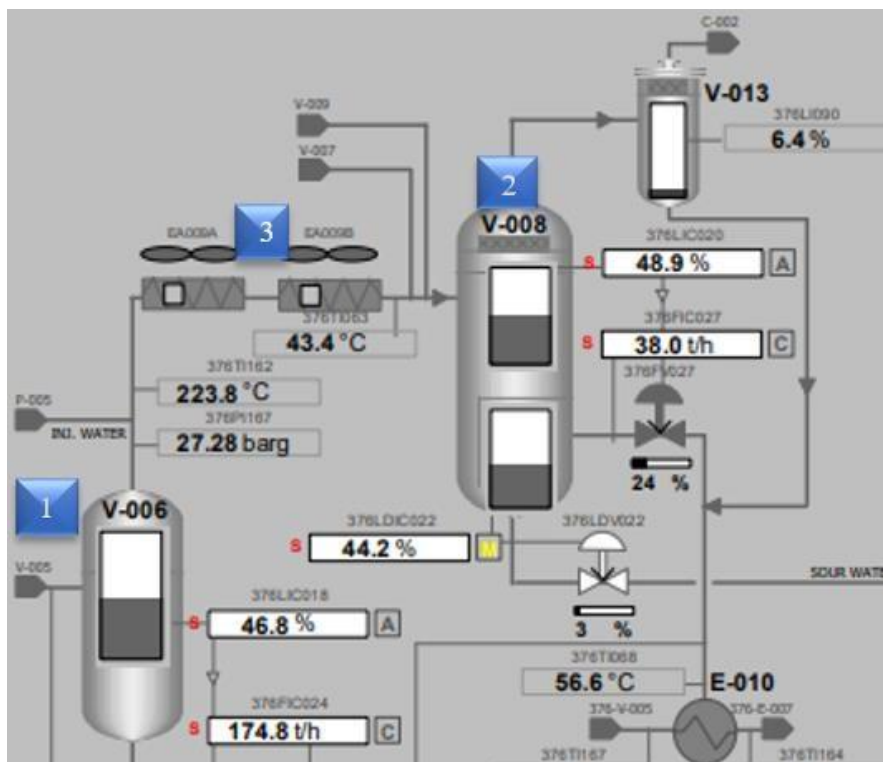


Slika 7. Shematski prikaz visokotlačne separacije: 1 – vrući visokotlačni separator, 2 – generator pare, 3 – izmjenivači topline, 4 – hladni visokotlačni separator

### 1.5.3. Niskotlačna separacija

Parna faza ugljikovodika iz 376-V-006 (slika 8, oznaka 1) hladi se u zračnom hladnjaku 376-EA-009A/B (i na ovoj poziciji je uvedeno kontinuirano injektiranje vode zbog otapanja naslaga amonijevih soli). Nakon hlađenja spaja se s kapljevnom manjeg tlaka i odlazi u hladni niskotlačni separator, 376-V-008 (slika 8, oznaka 2).

U hladnom niskotlačnom separatoru dolazi do naglog isparavanja kapljevine (samim time i do hlađenja) pa se vodik i lakše komponente šalju u vršnu posudu za odvajanje kondenzata kako bi se uklonila zaostala kapljevina. Iz izdvojene parne faze se, pomoću protustrujnog toka vodene otopine MDEA, uklanja  $H_2S$ . Potom se uklanja eventualno zaostala kapljevina te se na kraju plin bogat vodikom šalje na rekuperaciju izvan postrojenja.<sup>10</sup>



**Slika 8.** Shematski prikaz niskotlačne separacije: 1 – vrući niskotlačni separator, 2 – hladni niskotlačni separator, 3 – zračni hladnjaci

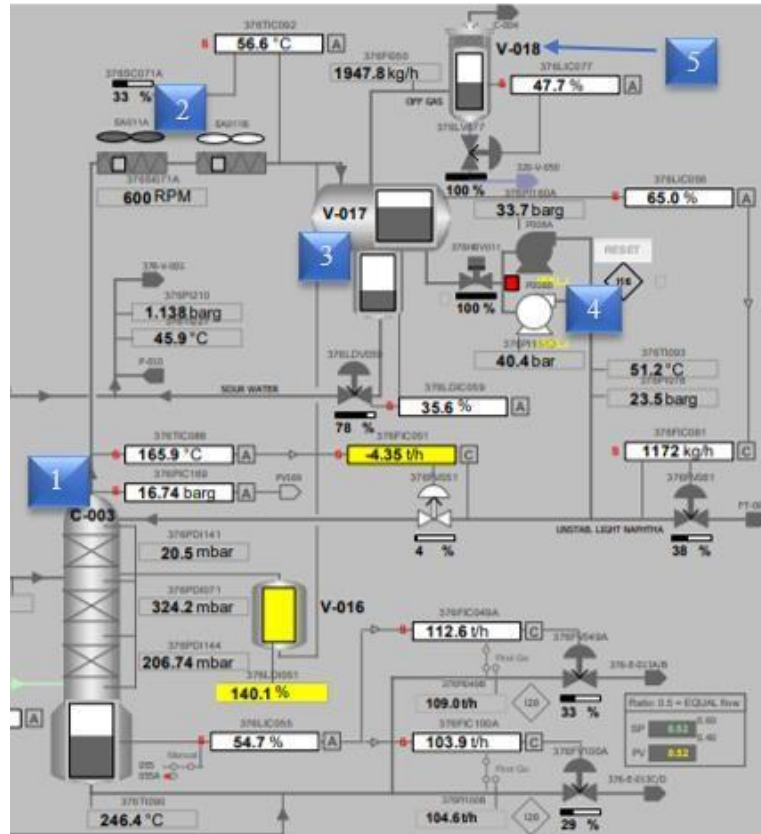
#### 1.5.4. Frakcionacijska sekcija/Striper produkta i Frakcionator

##### *Striper produkta*

U *striper* kolonu 376-C-003, ispod vršnog ventila, odlaze tokovi ugljikovodika iz 376- V-006 i 376-V-008. Uloga ove kolone je stripiranje H<sub>2</sub>S i lakih komponenti iz tokova ugljikovodika. Pregrijana visokotlačna para, koja je pregrijava u frakcionacijskoj peći, predstavlja medij za stripiranje. *Striper* kolona shematski je prikazana na slici 9.

U zračnom hladnjaku, 376-EA-011A/B, parna faza s vrha kolone se djelomično kondenzira i odlazi u sabirnik refluksa, 376-V-017. Crpke (376-P-008A/B) pumpaju kondenzirane kapljevite ugljikovodike iz posude refluksa tako da se dio kapljevine vraća natrag u *striper* kolonu (kao refluks, zbog reguliranja temperature na vrhu kolone), a ostatak se kombinira s nestabiliziranim lakim benzinom iz *splitera* benzina, 376-C-006. Suhi plin iz 376-V-017 odlazi u separator kapljevite faze niskotlačnog apsorbira MDEA, 376-V-018, radi uklanjanja zaostale kapljevine. Potom se kombinira s kiselim plinom i odlazi na uklanjanje H<sub>2</sub>S u 376-C-004.

Ostatkom s dna *frakcionatora* predgrijavaju se ugljikovodici s dna *striper* kolone. Predgrijani ostatak dna grije se u peći šarže *frakcionatora*, 376-H-002, koja se sastoji od konvekcijske i radijacijske zone. Tokovi s dna *striper* kolone dijele se na dva toka, a svaki tok se prije ulaska u konvekcijsku sekciju dijeli još na dva. Peć sadrži dvanaest plamenika koji mogu raditi na prirodni i loživi plin te loživo ulje.<sup>10</sup>



Slika 9. Shematski prikaz *striper* kolone: 1 – kolona, 2 – zračni hladnjaci, 3 – sabirnik refluksa, 4 – crpkve, 5 – separator kapljevite faze

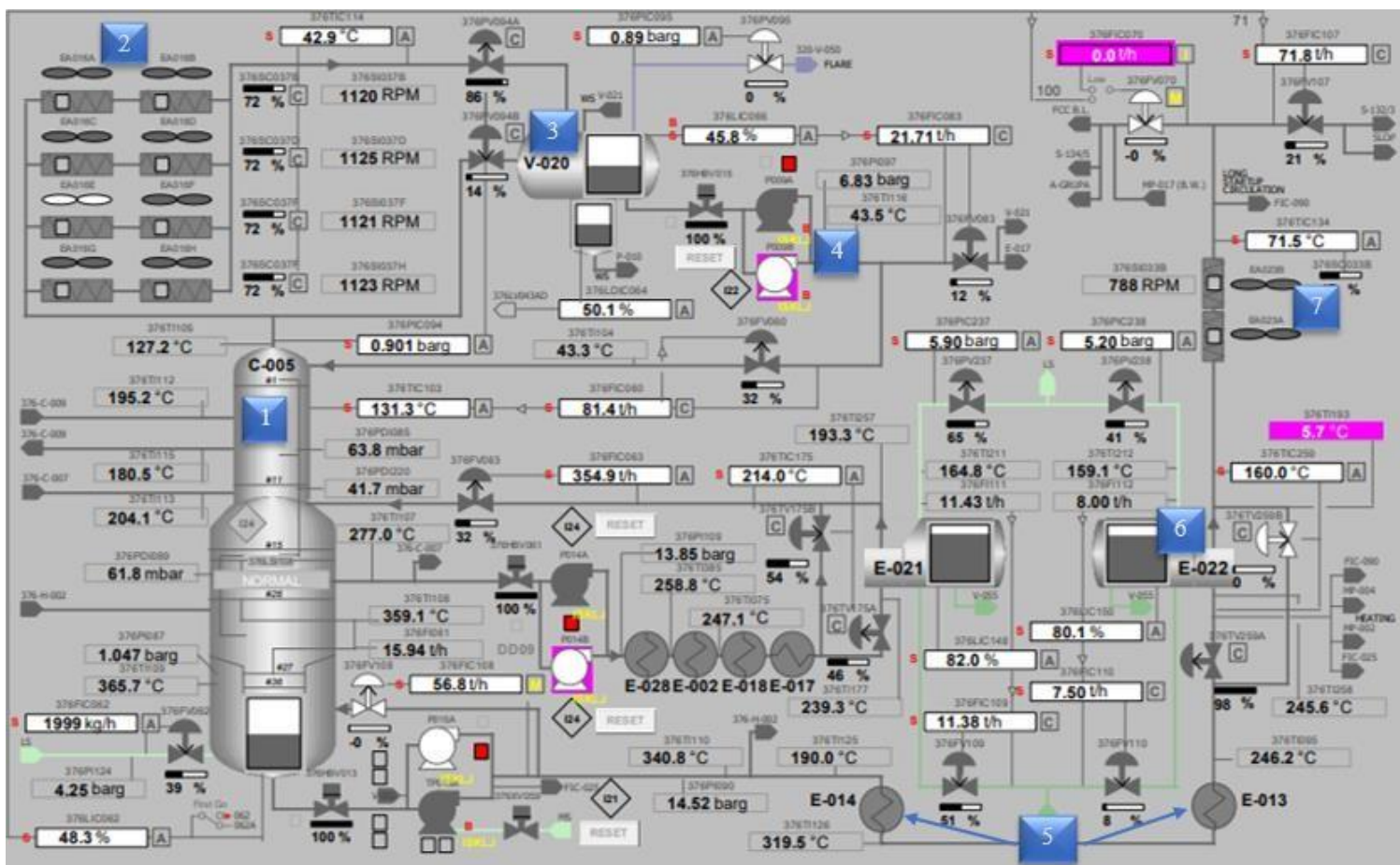
### Kolona za frakcionaciju (*Frakcionator*)

U kolonu za odjeljivanje frakcija ili *frakcionator*, 376-C-005, u zonu naglog isparavanja ulazi predgrijani ostatak s dna *striper* kolone. *Frakcionator* sadrži trideset i šest plitica s ventilima od kojih se deset nalazi ispod zone naglog isparavanja tj. u sekciji stripiranja. Kao medij za stripiranje koristi se niskotlačna para koja ulazi na dno *frakcionatora*. U zračnim hladnjacima (376-EA-016 A-H) dolazi do potpune kondenzacije parne faze s vrha *frakcionatora* nakon čega se ukapljena faza skuplja u sabirniku refluksa, 376-V-020. Kapljeviti ugljikovodici se crpkama (376-P-009A/B) pumpaju iz sabirnika refluksa tako da se dio kapljevine vraća na najvišu pliticu kao refluks, dok se ostatak šalje u *spliter* benzina. Kisela voda se pumpa u posudu vode za ispiranje. Međurefluks, čija je svrha reduciranje suvišnog protoka pare i kapljevine i istovremeno iskorištenje topline procesa, izvlači se crpkama i koristi za predgrijavanje HDT sirovine.

UCO/ostatak s dna *frakcionatora* hladi se dobavljanjem topline *rebojleru stripera* dizela, 376-E-014, predgrijavanjem sirovine *frakcionatora* u izmjenjivaču 376-E-013A/B/C/D te proizvodnjom niskotlačne pare (376-E-022). Na kraju, UCO/ostatak hladi se u zračnom hladnjaku (376-EA-023A/B) i šalje se u spremnike izvan postrojenja.<sup>10</sup>

Na slici 10 shematski je prikazana kolona za odjeljivanje frakcija, tj. *frakcionator*.





Slika 10. Shematski prikaz frakcionacijske sekcije/frakcionatora:

1 – frakcionator, 2,7 – zračni hladnjaci, 3 – posuda refleksa, 4 – crpke, 5 – izmjenjivači topline, 6 – generator pare

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada, tijekom proizvodnog procesa, bilježeni su:

- kapacitet postrojenja
- konverzija
- količina nastalog proizvoda
- CAT temperature u reaktorima 376-R-001 (*I-IV* sloj i *V* sloj) i 376-R-002 (*I-II* sloj)
- ulazna temperatura pojne smjese
- temperatura smjese na izlazu iz kolone
- tlak na vrhu kolone
- količina pare za stripiranje (protok pare)
- ulazna temperatura pojne smjese u *striper* kolonu dizela
- ulazna temperatura pojne smjese u *rebojler* dizela i temperatura smjese na izlazu iz *rebojler* dizela.

Također, tijekom proizvodnog procesa praćeni su i rezultati laboratorijskih analiza određivanih parametara kvalitete dizel goriva: početak destilacije,  $T_{95}$  (temperatura pri kojoj je 95% uzorka isparilo), plamište/točka paljenja, količina ukupnog sumpora te količina pare za stripiranje UCO-a. Navedene analize provedene su u laboratorijima Rafinerije nafte Rijeka u periodu od 12. 6. 2023. do 21. 6. 2023. Za određivanje parametara kvalitete dizel goriva korištene su sljedeće norme:

- HRN EN ISO 3405:2019-A (početak destilacije i  $T_{95}$ )
- HRN EN ISO 2719 (plamište/točka paljenja)
- HRN EN ISO 20846:2019 (količina ukupnog sumpora)

Maksimalno dozvoljena vrijednost za  $T_{95}$  iznosi 360 °C. Donja granica za plamište iznosi 55 °C, a gornja 65 °C. Količina ukupnog sumpora ne smije prelaziti 10 mg/kg dizela. Rezultati eksperimentalnog dijela rada, uz objašnjenja, prikazani su u poglavlju Rezultati i rasprava.

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

Proces hidrokrekiranja praćen je u periodu od 12. 6. 2023. do 21. 6. 2023., a zabilježeni procesni parametri prikazani su u tablici 2. Kapacitet postrojenja predstavlja procesni parametar koji je zadan prema radnom nalogu, odnosno, to je procesni parametar koji se postavlja sukladno ekonomskim stanjima/zahtjevima tržišta. Prema radnom nalogu, zadano je da se u jednom satu obradi 160 t teške šarže, a 55 t lake šarže. Osim kapaciteta postrojenja, u radnom nalogu je zadano da se konverzija podesi tako da se izdvaja cca 50 t h<sup>-1</sup> neizreagiranog ostatka sirovine, UCO-a. Na količinu zaostalog UCO-a utječe se preko temperature u petom sloju katalizatora, u reaktoru za hidrokrekiranje. U ovom sloju odigravaju se reakcije krekiranja. Ako su količine zaostalog UCO-a iznad zadane vrijednosti, vrijednost temperature petog sloja mora se povisiti kako bi se povećala količina sirovine koja je izreagirala odnosno krekirala u lakše frakcije. Samim tim smanjuje se vrijednost količine zaostalog UCO-a. Ako su pak količine zaostalog UCO-a ispod zadane vrijednosti, temperatura petog sloja katalizatora treba se sniziti.

Najveća konverzija zabilježena je 12. 6. (68 %), a najmanja 21. 6. 2023. (64,5 %). S obzirom da se konverzija mijenja, s njom se mijenja i količina nastalog proizvoda. Najveća količina lakog benzina zabilježena je 13. 6. (7,5 t h<sup>-1</sup>), a najveća količina teškog benzina zabilježena je 12. 6. 2023. (24,3 t h<sup>-1</sup>). U promatranom periodu kerozina je najviše proizvedeno 14. 6. 2023. čija vrijednost iznosi 32,0 t h<sup>-1</sup> dok je proizvodnja dizela bila uglavnom ujednačena, osim 14. 6. (99,0 t h<sup>-1</sup>) i 21. 6. 2023. (99,5 t h<sup>-1</sup>).

**Tablica 2.** Kapacitet proizvodnje i količine proizvedenih produkata u periodu od 12. 6. 2023. do 21. 6. 2023.

D A T U M	Kapacitet		Količina nastalog lakog benzina / t h <sup>-1</sup>	Količina nastalog teškog benzina / t h <sup>-1</sup>	Količina nastalog kerozina / t h <sup>-1</sup>	Količina nastalog dizela / t h <sup>-1</sup>	Količina zaostalog UCO-a / t h <sup>-1</sup>	Konverzija u 376-R-001 / %
	Šarža HCK (376-R-001) / t h <sup>-1</sup>	Šarža HDT (376-R-002) / t h <sup>-1</sup>						
12. 6. 2023.	160	55	7,3	24,3	29,1	102,0	52	68,0
13. 6. 2023.	160	55	7,5	23,8	29,0	102,0	51	67,7
14. 6. 2023.	160	55	6,0	21,0	32,0	99,0	56	65,5
15. 6. 2023.	160	55	6,5	21,0	30,0	100,0	56	65,5
16. 6. 2023.	160	55	6,5	22,0	30,0	102,0	53	67,0
19. 6. 2023.	160	55	6,0	21,0	29,5	102,0	56	65,4
20. 6. 2023.	160	55	6,1	20,6	29,5	102,0	57	65,1
21. 6. 2023.	160	55	6,3	21,0	30,0	99,5	56	64,5

### 3.1. Početak destilacije dizela

Na početak destilacije se najčešće utječe smanjenjem/povećanjem tlaka na vrhu *striper* kolone (376-C-003) i *frakcionator* kolone (376-C-005).

Unutar destilacijske kolone, na svakoj plitici vlada ravnoteža između plinske i kapljevite faze. Vruća plinska faza struji prema vrhu kolone, a kapljevita prema dnu. U trenutku kontakta, na plitici nastupa ravnoteža gdje plin predaje dio svoje topline kapljevini. Na taj način dio težih komponenti iz plina kondenzira i ide prema dnu kolone, a dio lakših komponenti iz kapljevine ispari i ide prema vrhu kolone. Kapljevina koja se spušta na donju pliticu skuplja se u silaznom kanalu i time stvara barijeru protjecanju plinova, tj. usmjerava plinove prema vrhu kroz perforacije na samom tavanu. Plin koji ide prema vrhu stvara protutlak i sprječava prolaz kapljevine kroz perforacije, usmjeravajući kapljevinu da se preko brane prelijeva na sljedeći tavan. Povećanjem tlaka na vrhu kolone dolazi do narušavanja ravnoteže između plitica, odnosno stvara se otpor koji potiskuje lakše frakcije u bočne produkte te dolazi do smanjenja temperature početka destilacije bočnih produkata (lakše frakcije započinju destilaciju pri nižim temperaturama). Suprotno, smanjenjem tlaka na vrhu kolone dolazi do otpuštanja laganih frakcija iz bočnih produkata te oni postaju teži čime se povećava temperatura početka destilacije.

U tablici 3 prikazani su procesni parametri za *striper* kolonu 376-C-003. U promatranom razdoblju uočava se kako ulazna temperatura pojne smjese i temperatura na izlazu iz kolone blago rastu. Ulazna temperatura pojne smjese u prosjeku iznosi 248 °C, a temperatura na izlazu iz kolone 153 °C. Bitno je naglasiti kako s porastom ulazne temperature pojne smjese raste i otplinjavanje pojne smjese u tzv. *flash* zoni tj. više plinova odlazi u sabirnik refleksa (plinovi prvo kondenziraju). Uloga refleksa u ovom slučaju je regulacija temperature na vrhu kolone. S druge strane, ostatak s dna *striper* kolone odlazi u peć 376-H-002 gdje se predgrijava prije nego uđe u *frakcionator*, 376-C-005. Ako temperatura na izlazu iz *striper* kolone raste, bit će potrebno manje grijanje u peći 376-H-002.

Tlak na vrhu *striper* kolone u promatranom razdoblju blago opada. Mjerna jedinica za tlak je barg odnosno riječ je o manometarskom tlaku. Manometarski tlak predstavlja razliku između apsolutnog i atmosferskog tlaka.

Najviša vrijednost tlaka iznosi 17,41 barg, a najniža 17,00 barg. Uočava se ista vrijednost tlaka od 17,09 barg i to 14. i 15. 6. 2023. Jedini porast tlaka u ovom periodu zabilježen je 19. 6. 2023.

**Tablica 3.** Vrijednosti procesnih parametara za *striper* kolonu 376-C-003 u promatranom razdoblju

Datum	Temperatura ulaza pojne smjese / °C	Temperatura na izlazu iz <i>striper</i> kolone / °C	Tlak na vrhu <i>striper</i> kolone / barg	Protok pare za stripiranje / kg h <sup>-1</sup>
12. 6. 2023.	245,7	142,9	17,41	2278,7
13. 6. 2023.	247,3	153,4	17,39	2319,9
14. 6. 2023.	247,8	155,2	17,09	2349,9
15. 6. 2023.	248,0	154,1	17,09	2357,0
16. 6. 2023.	247,5	154,9	17,00	2332,0
19. 6. 2023.	248,0	155,7	17,11	2349,7
20. 6. 2023.	247,5	154,5	17,05	2350,4
21. 6. 2023.	247,8	155,0	17,04	2349,9

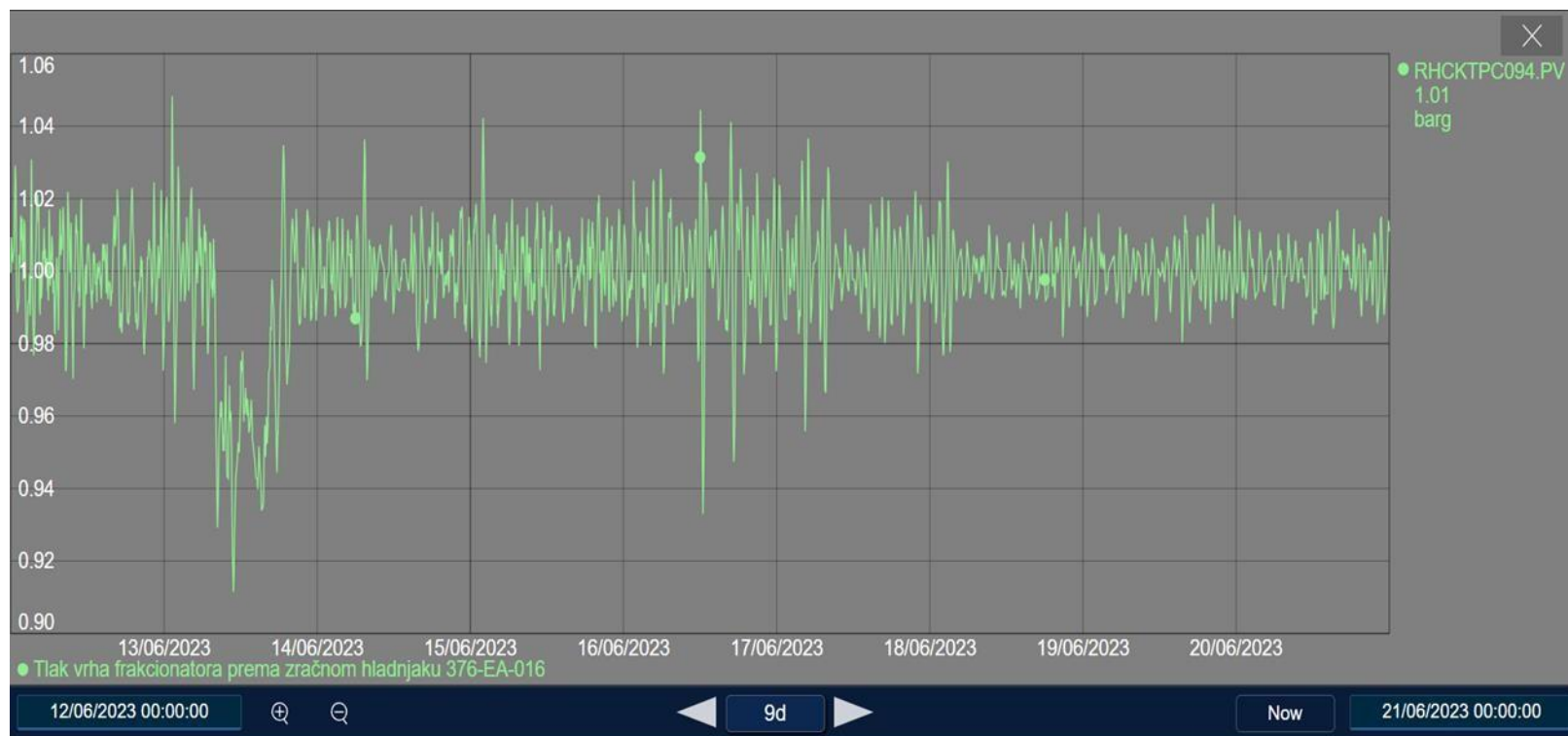
U tablici 4 prikazani su procesni parametri *frakcionator* kolone 376-C-005. Prosječna ulazna temperatura pojne smjese za promatrani period iznosi 366 °C, a prosječna izlazna temperatura iznosi 125 °C. Što se tiče tlaka na vrhu kolone, vrijednosti su skoro pa jednake osim za dane 14. 6. i 19. 6. 2023. kada vrijednosti iznose 1,01 i 1,00 barg. Protok pare za stripiranje *frakcionator* kolone u promatranom periodu opada. Bitno je naglasiti da para koja se koristi za stripiranje *frakcionator* kolone služi za stripiranje UCO-a i pokazatelj je količine dizela u UCO-u.

**Tablica 4.** Vrijednosti procesnih parametara za *frakcionator* kolonu 376-C-005 u promatranom razdoblju

Datum	Temperatura ulaza pojne smjese / °C	Temperatura izlaza pojne smjese / °C	Tlak vrha kolone / barg	Protok pare za stripiranje / kg h <sup>-1</sup>
12. 6. 2023.	366,1	126,1	0,99	2600,1
13. 6. 2023.	365,6	123,6	0,97	2597,2
14. 6. 2023.	365,0	124,2	1,01	2201,1
15. 6. 2023.	366,0	126,0	0,98	2108,3
16. 6. 2023.	367,0	128,1	0,99	2095,8
19. 6. 2023.	365,9	123,9	1,00	2140,8
20. 6. 2023.	366,8	123,9	0,99	2103,5
21. 6. 2023.	367,2	126,1	0,99	2103,1

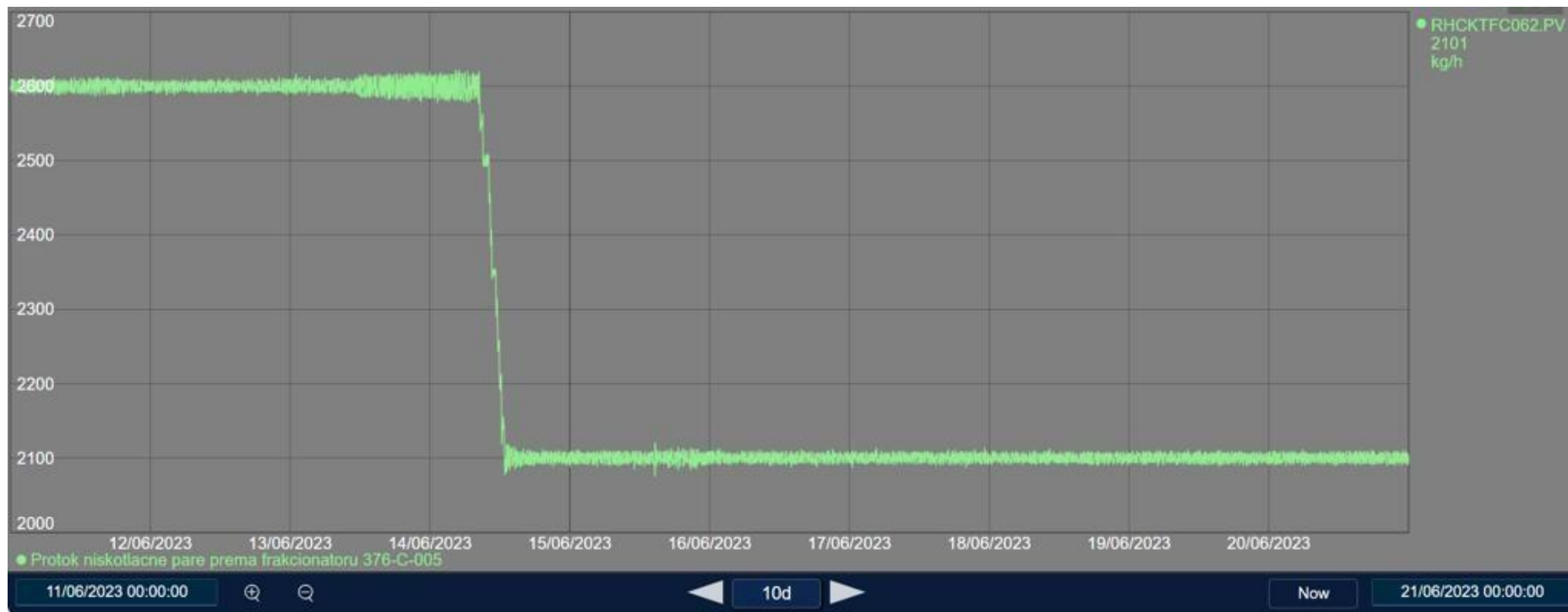
Na slikama 11, 12 i 13 uočava se kako se podaci prate kontinuirano odnosno više puta u danu. Međutim, radi jednostavnijeg prikaza, u tablicama 3 i 4 prikazane su prosječne dnevne vrijednosti.

Na slici 11 prikazana je ovisnost tlaka vrha *frakcionator* kolone o vremenu, a na slici 12 protok pare u ovisnosti o vremenu.



**Slika 11.** Promjene tlaka na vrhu *frakcionator* kolone tijekom vremena





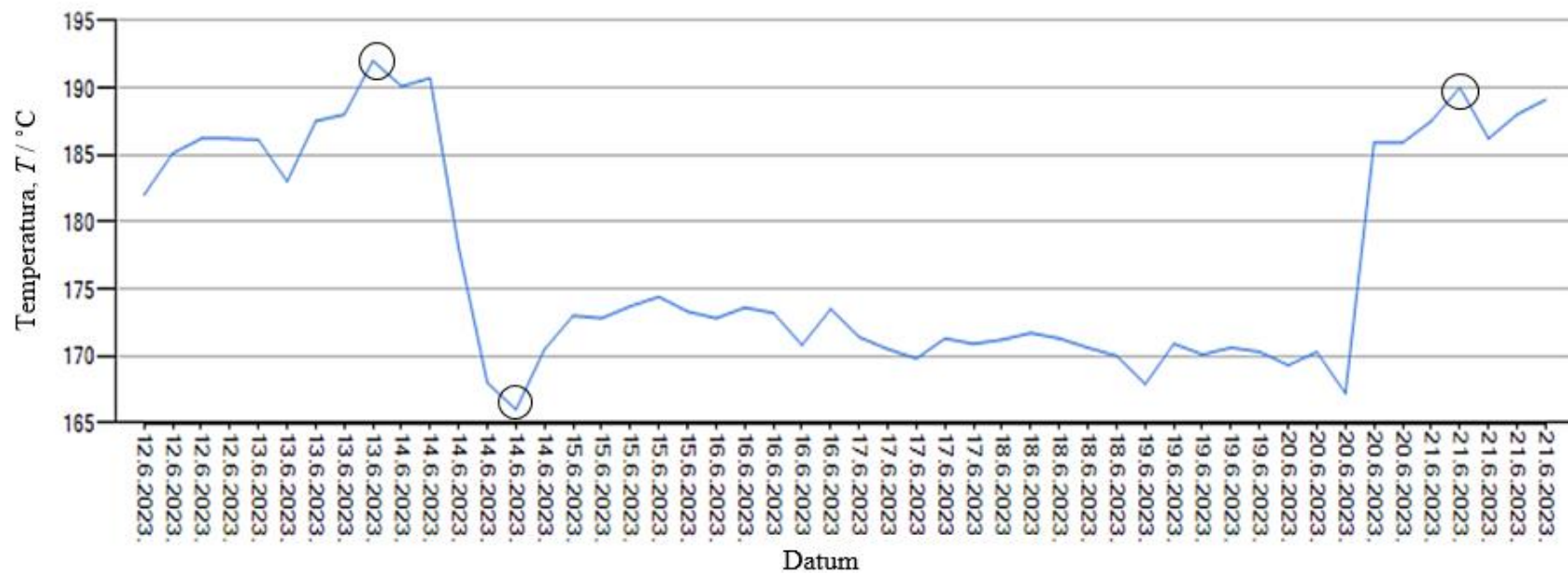
Slika 12. Prikaz protoka pare tijekom vremena

Na slici 13 prikazane su vrijednosti početka destilacije dizela.

Analizom je utvrđeno da je najviša temperatura zabilježena 13. 6. i 21. 6. 2023., a najniža 14. 6. 2023. što je na slici 13 prikazano kao najveći i najmanji pik.

Ako se usporede tablice 3 i 4, točnije tlakovi na vrhu kolona, može se uočiti kako tlak *striper* kolone ima istu vrijednost 14. 6. i 15. 6. 2023. dok tlak *frakcionator* kolone raste 14. 6. 2023. S porastom tlaka na vrhu kolone snižava se temperatura početka destilacije dizela. Ponovni porast tlaka na vrhu kolona zabilježen je 19. 6. 2023., nakon čega njegova vrijednost opada što ukazuje na povećan sadržaj težih frakcija u dizelu odnosno porast temperature početka destilacije dizela.

Najveći pik, odnosno najviša zabilježena temperatura ukazuje na povećan sadržaj težih frakcija u dizelu što je posljedica smanjenja tlaka na vrhu kolone.



**Slika 13.** Prikaz početka destilacije dizela tijekom promatranog vremena

### 3.2. $T_{95}$ /Kraj destilacije

$T_{95}$  je temperatura pri kojoj 95 % uzorka ispari, odnosno izdestilira. Predstavlja bolji parametar za promatranje krajnje točke destilacije nego sami kraj destilacije zbog preklapanja destilacijskih krivulja, a i kraj destilacije je jako teško odrediti u realnim situacijama u laboratoriju.

Na  $T_{95}$  se utječe količinom izvučenog produkta. Mijenjanjem količine izvučenih bočnih produkata iz *frakcionator* kolone (376-C-005), dolazi do narušavanja ravnoteže plinske i kapljevite faze na pliticama u samoj koloni te dolazi do uspostavljanja nove ravnoteže što utječe na temperaturu kraja destilacije.

Ako se poveća količina izdvajanja dizela, najlakše komponente iz najteže frakcije (UCO tj. frakcija dna kolone) odlaze u dizel. Na taj način dizel se otežava, odnosno, dolazi do povećanja temperature kraja destilacije. Ukoliko se smanji količina izvlačenja dizela, dolazi do kondenzacije težih komponenti koje tada odlaze u UCO-u, čime je dizel olakšan, odnosno, snižava se temperatura kraja destilacije.

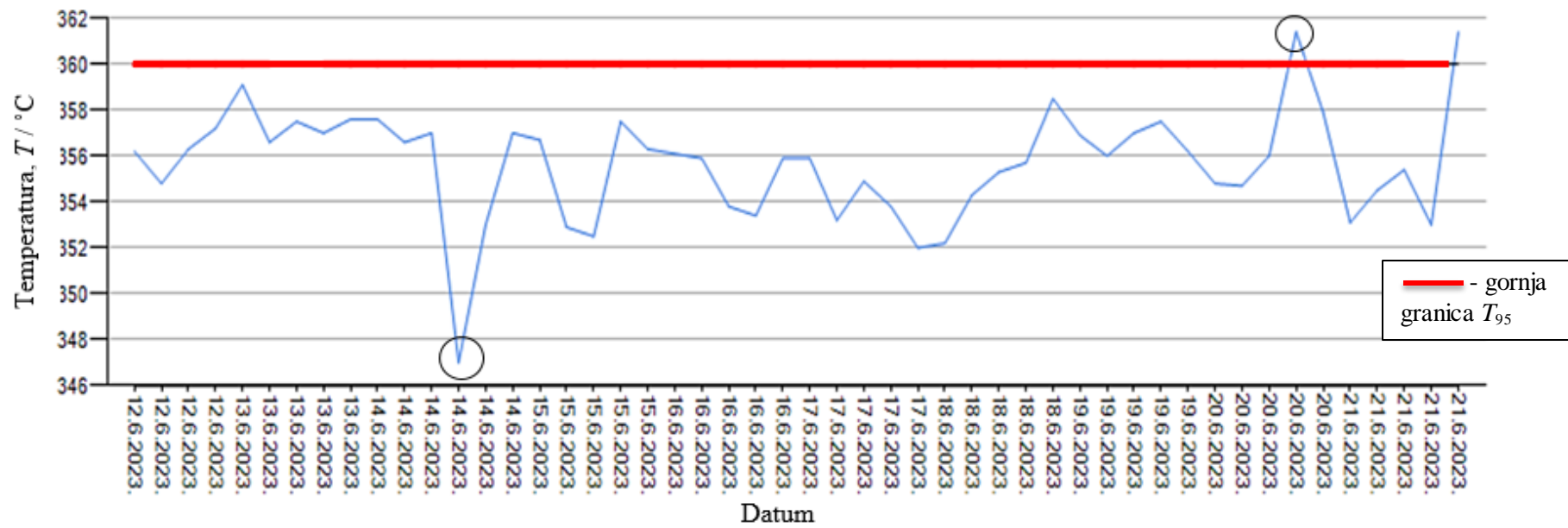
Maksimalno dozvoljena vrijednost za  $T_{95}$  iznosi 360 °C. Dakle, ako je  $T_{95}$  previsoka, potrebno je smanjiti izdvajanje i obrnuto.

U tablici 5 prikazane su prosječne dnevne vrijednosti  $T_{95}$  dizela za promatrano razdoblje dok su višestruke vrijednosti prikazane grafički na slici 14.

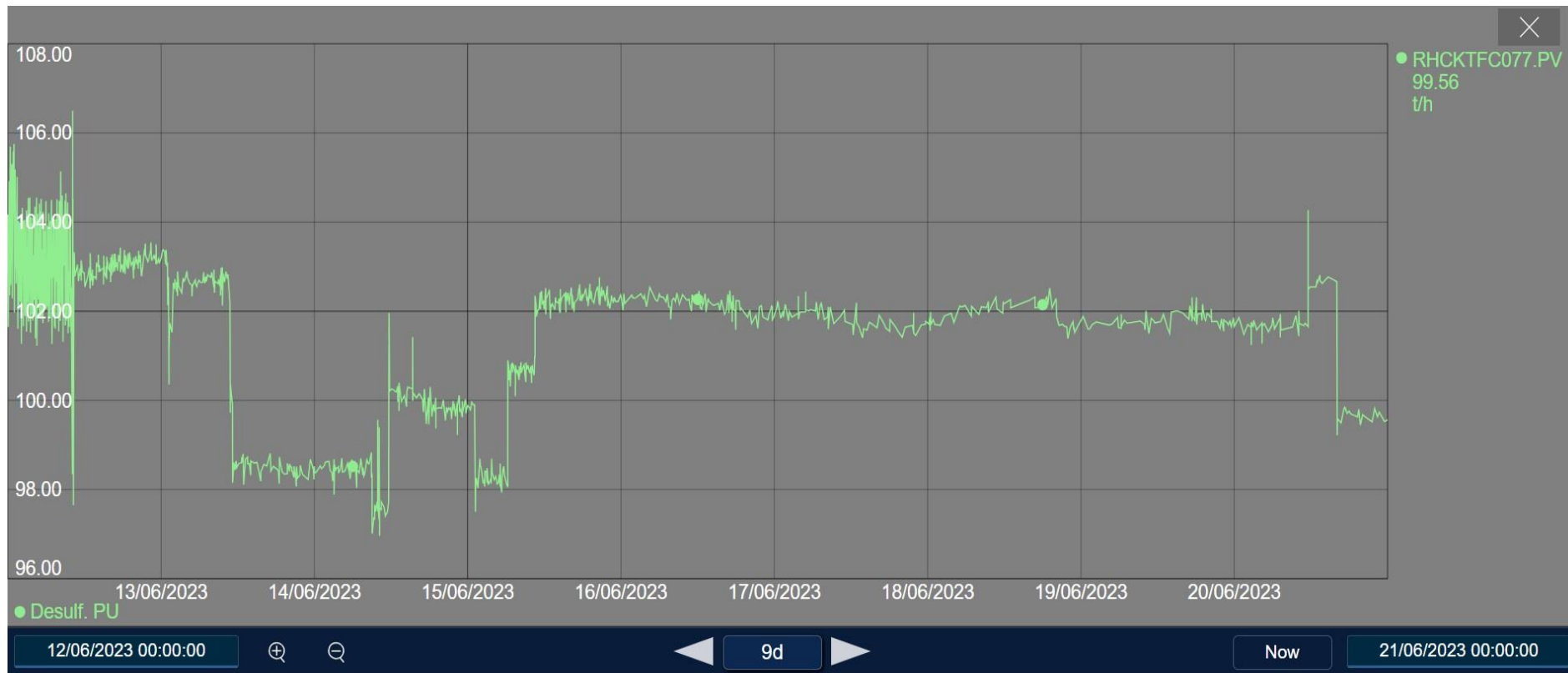
**Tablica 5.** Temperatura pri kojoj 95 % uzorka izdestilira,  $T_{95}$

Datum	Vrijeme / h	$T_{95}$ / °C
12. 6. 2023.	15:20	356,3
13. 6. 2023.	15:44	357,0
14. 6. 2023.	15:13	353,0
15. 6. 2023.	15:08	357,5
16. 6. 2023.	15:17	353,4
19. 6. 2023.	15:11	357,5
20. 6. 2023.	15:23	361,4
21. 6. 2023.	15:04	353,0

Analizom je utvrđeno da je najniža vrijednost  $T_{95}$  zabilježena 14. 6. 2023. (353,0 °C), a najviša 20. 6. 2023. (361,4 °C). Na slici 15 grafički je prikazana količina izdvajanja dizela. U periodu od 14. do 20. 6. 2023. povećana je količina izdvajanja dizela (na slici 15 vidljiv je trend rasta) što je rezultiralo povećanjem vrijednosti  $T_{95}$ . Međutim, 20. 6. 2023.  $T_{95}$  je postao prevelik (slika 14, vrijednost iznad gornje granice) te kako bi se temperatura kraja destilacije snizila, bilo je potrebno smanjiti količinu izdvajanja dizela. Smanjenjem količine izdvajanja dizela, teže frakcije kondenziraju i odlaze u UCO. Time je dizel olakšan čime njegova destilacija završava pri nižim temperaturama.



Slika 14. Prikaz  $T_{95}$  u promatranom razdoblju



**Slika 15.** Količine izdvojenog dizela u promatranom razdoblju

### 3.3. Plamište

Plamište ili temperatura (točka) paljenja predstavlja najnižu temperaturu pri kojoj će se pare koje su skupljene iznad površine uzorka zapaliti prinošenjem plamena sa strane, u određenim uvjetima. Naime, ova veličina ukazuje da se pri temperaturama koje su niže od temperature zapaljenja može upravljati s naftnim derivatima, bez straha da će se zapaliti (iznimno bitno zbog njihovog skladištenja).<sup>4</sup>

Minimalna vrijednost plamišta za dizel iznosi 55 °C, a gornja granica (maksimalna vrijednost) iznosi 65 °C. Potrebno je naglasiti da je u praksi teško održavati vrijednost ispod maksimuma zbog dodatne proizvodnje mlaznog goriva (*JET*) na *HCU* kompleksu. *JET* je „lakši” od dizela i u *frakcionatoru* 376-C-005 se izvlači iznad njega što znači da lakše frakcije iz dizela odlaze u *JET* i na taj način se plamište dizela povećava (uklanjaju se lagane frakcije zbog čega se pare zapale pri višoj temperaturi).

Na plamište dizela utječe se dodatnim zagrijavanjem tj. rebojliranjem u *rebojleru* 376-E-014 *striper* kolone dizela 376-C-007. Što je rebojliranje bolje i izraženije, temperatura plamišta će biti viša jer se rebojliranjem uklanjaju lakše frakcije koje se zapale pri nižim temperaturama. Obrnuto, što je rebojliranje lošije i manje izraženo, temperatura plamišta će biti niža jer lakše frakcije zaostaju u produktu. Bolje ili lošije zagrijavanje predstavlja pokretačku silu,  $\Delta T$ , odnosno razliku u temperaturama dizela prije i nakon kotla *stripera* dizela. Dakle, što je pokretačka sila veća, zagrijavanje je izraženije.

U tablici 6 prikazani su procesni parametri za *striper* kolonu dizela i *rebojler* dizela odnosno prikazane su ulazne temperature pojne smjese i temperatura smjese na izlazu iz kolone. U promatranom periodu uočava se kako ulazna temperatura pojne smjese u *striper* kolonu dizela raste. Najviša zabilježena temperatura iznosi 285,0 °C (16. 6. i 20. 6. 2023.) dok je najniža 279,0 °C (12. 6. 2023.). S porastom ulazne temperature pojne smjese u *striper* kolonu dizela, veće je otplinjavanje u tzv. *flash* zoni čime raste količina plinova koja odlazi u *frakcionator* kao refluks.



**Tablica 6.** Vrijednosti procesnih parametara za *striper* kolonu dizela (376-C-007) i *rebojler* dizela (376-E-014) u promatranom razdoblju

Datum	Temperatura ulaza pojne smjese u <i>striper</i> kolonu / °C	Temperatura ulaza pojne smjese u <i>rebojler</i> dizela / °C	Temperatura na izlazu iz <i>rebojlera</i> dizela / °C
12. 6. 2023.	279,0	271,9	230,2
13. 6. 2023.	282,0	274,5	229,1
14. 6. 2023.	282,0	275,2	230,6
15. 6. 2023.	283,0	275,5	245,2
16. 6. 2023.	285,0	274,4	245,7
19. 6. 2023.	284,0	274,9	244,8
20. 6. 2023.	285,0	275,8	244,9
21. 6. 2023.	284,0	275,7	244,6

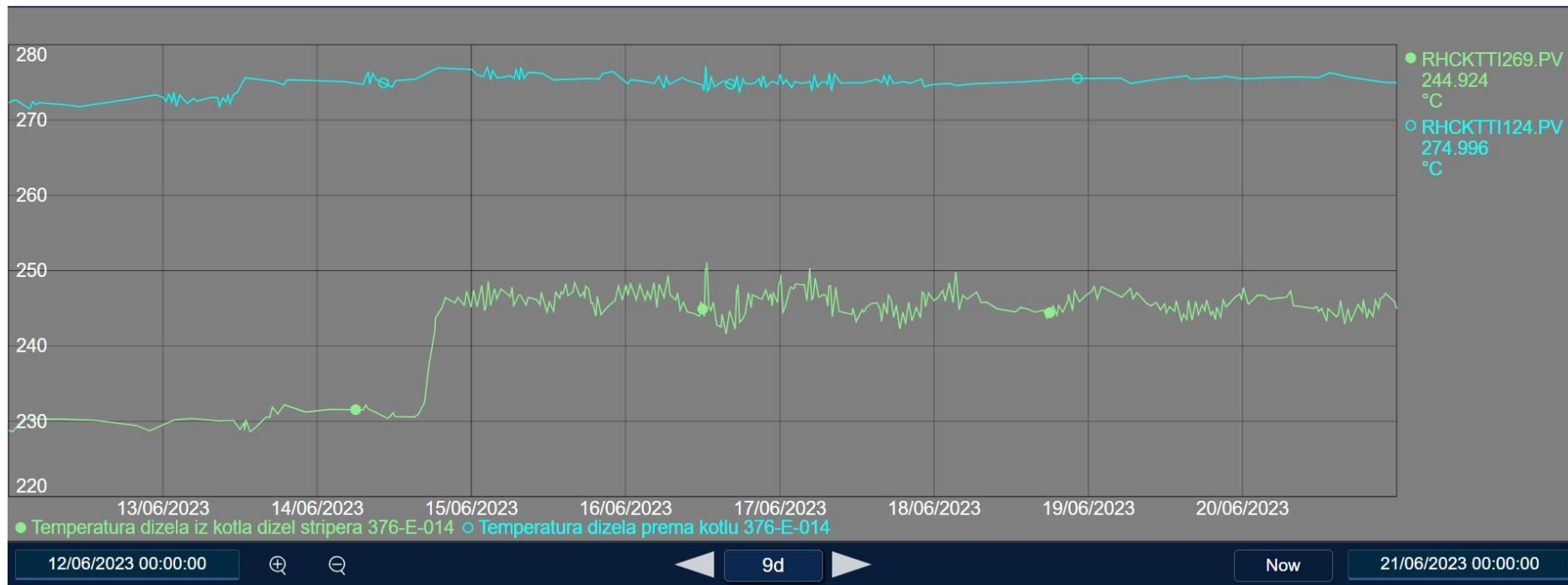
U tablici 7 dane su prosječne dnevne vrijednosti plamišta dizela za promatrano razdoblje dok su višestruke vrijednosti grafički prikazane na slici 16.

**Tablica 7.** Vrijednosti plamišta dizela u promatranom vremenu

Datum	Vrijeme / h	Točka paljenja / °C
12. 6. 2023.	15:20	65,0
13. 6. 2023.	15:44	70,0
14. 6. 2023.	15:13	61,5
15. 6. 2023.	15:08	60,0
16. 6. 2023.	15:17	60,0
19. 6. 2023.	15:11	60,0
20. 6. 2023.	15:23	69,0
21. 6. 2023.	15:04	73,0



Slika 16. Prikaz plamništa dizela tijekom vremena



Slika 17. Prikaz temperature dizela prije i nakon kotla dizel stripera 376-E-014 tijekom promatranog vremena

U tablici 6 uočava se kako pokretačka sila,  $\Delta T$ , raste do 14. 6. 2023., a samim tim i plamište dizela i to iznad maksimalno dozvoljene vrijednosti.

Porast plamišta iznad maksimalno dozvoljene vrijednosti uočen je 12. 6. i 20. 6. 2023. Na slici 16 to je vidljivo kao najveći pik, a na slici 17 kao najveća razlika u temperaturama. Budući da je plamište poraslo čak iznad dozvoljene vrijednosti, potrebno je smanjiti rebojliranje, tj. pokretačku silu. U tablici 6 uočava se smanjenje  $\Delta T$  nakon 14. 6. 2023., a samim tim smanjuje se i vrijednost plamišta.

Na plamište svih bočnih proizvoda utječe se smanjivanjem/povećanjem tlaka vrha *striper* kolone i *frakcionator* kolone (tablice 3 i 4). Povećanjem tlaka na vrhu kolone stvara se otpor koji potiskuje lakše frakcije u bočne proizvode pa im se tako smanjuje vrijednost plamišta. Smanjivanjem tlaka vrha kolone omogućava se lakšim frakcijama da odu s vršnim proizvodima čime se plamište bočnih proizvoda povećava.

Uočava se kako smanjenje/povećanje tlaka na vrhu kolona ima isti učinak i na plamište i na početak destilacije (obrnuto-proporcionalna veza između tlaka i plamišta/početka destilacije).

### 3.4. Količina ukupnog sumpora

U tablici 8 prikazane su vrijednosti prosječnih temperatura katalizatora za oba reaktora (376-R-001 i 376-R-002). Uočava se kako se u promatranom razdoblju prosječna temperatura katalizatora za reaktor 376-R-001 značajno ne mijenja te njena vrijednost iznosi 402 °C (*I-IV* sloj katalizatora) odnosno 401 °C (*V* sloj katalizatora). Budući da reaktor 376-R-002 služi za desulfurizaciju i denitrifikaciju, na sadržaj sumpora se uglavnom djeluje preko CAT temperature u 376-R-002 reaktoru. Što je CAT temperatura viša, uklanjanje sumpora je bolje. U tablici 8 uočava se kako 14. 6. 2023. CAT temperatura drugog reaktora počinje rasti i nakon toga nastavlja uzlazni trend. Navedeno je grafički prikazano na slici 18. Budući da se CAT temperatura povisila, količina ukupnog sumpora u dizelu mora opadati.

**Tablica 8.** Vrijednosti prosječne temperature katalizatora za promatrano razdoblje

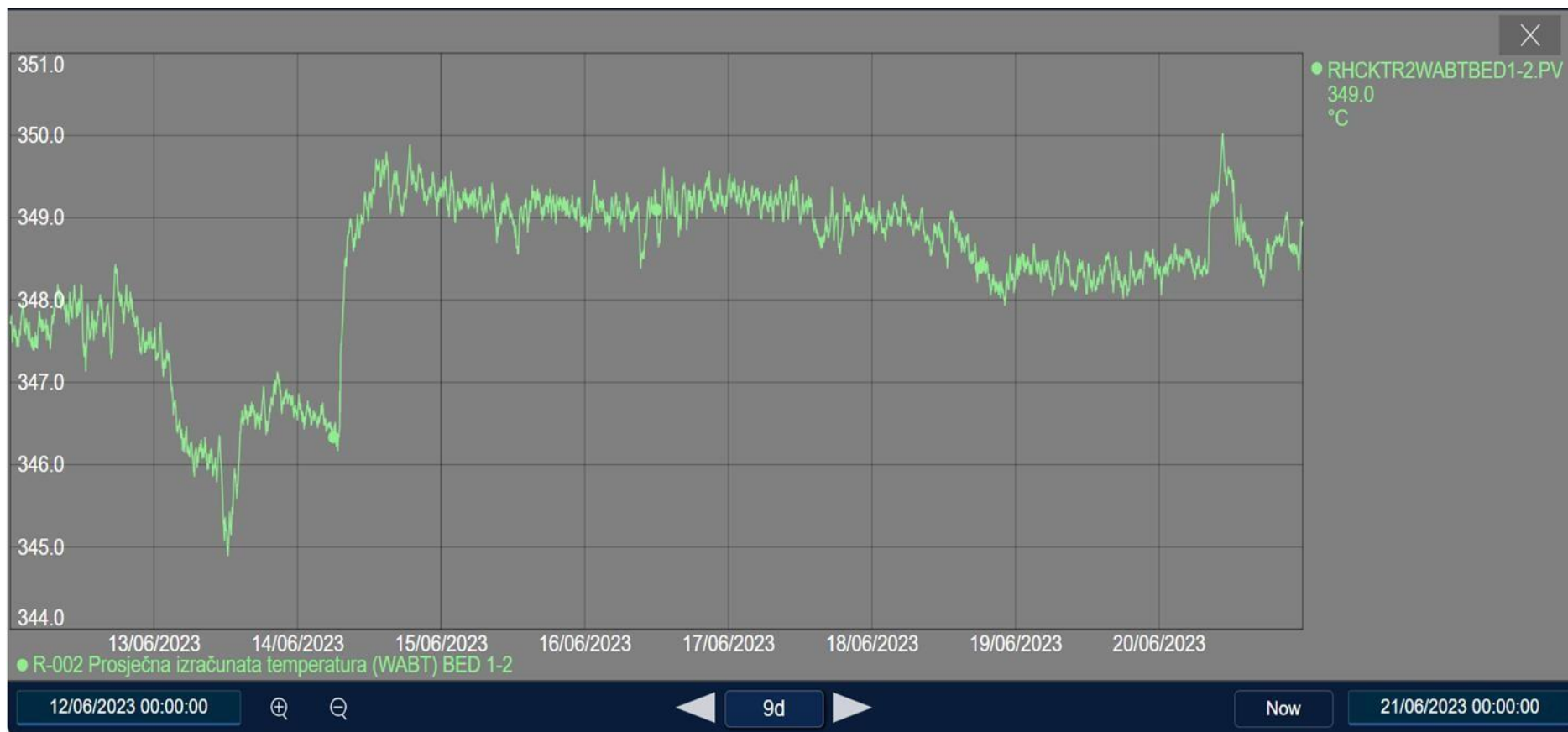
Datum	CAT I-IV sloj katalizatora 376-R-001 /°C	CAT V sloj katalizatora 376-R-001 /°C	CAT I-II sloj katalizatora 376-R-002 /°C
12. 6. 2023.	402,5	403,0	347,7
13. 6. 2023.	402,0	402,0	345,0
14. 6. 2023.	402,0	400,0	349,1
15. 6. 2023.	401,5	400,0	349,0
16. 6. 2023.	402,0	400,1	349,3
19. 6. 2023.	402,2	400,2	348,5
20. 6. 2023.	402,8	400,5	349,0
21. 6. 2023.	402,3	401,5	349,6

U tablici 9 je prikazana količina ukupnog sumpora u dizelu. Iste vrijednosti prikazane su grafički na slici 19. Može se uočiti kako je 14. 6. 2023. zabilježena znatno manja količina sumpora. Nakon 14. 6. 2023. količina sumpora nastavlja opadati upravo zbog porasta CAT temperature drugog rekatora.

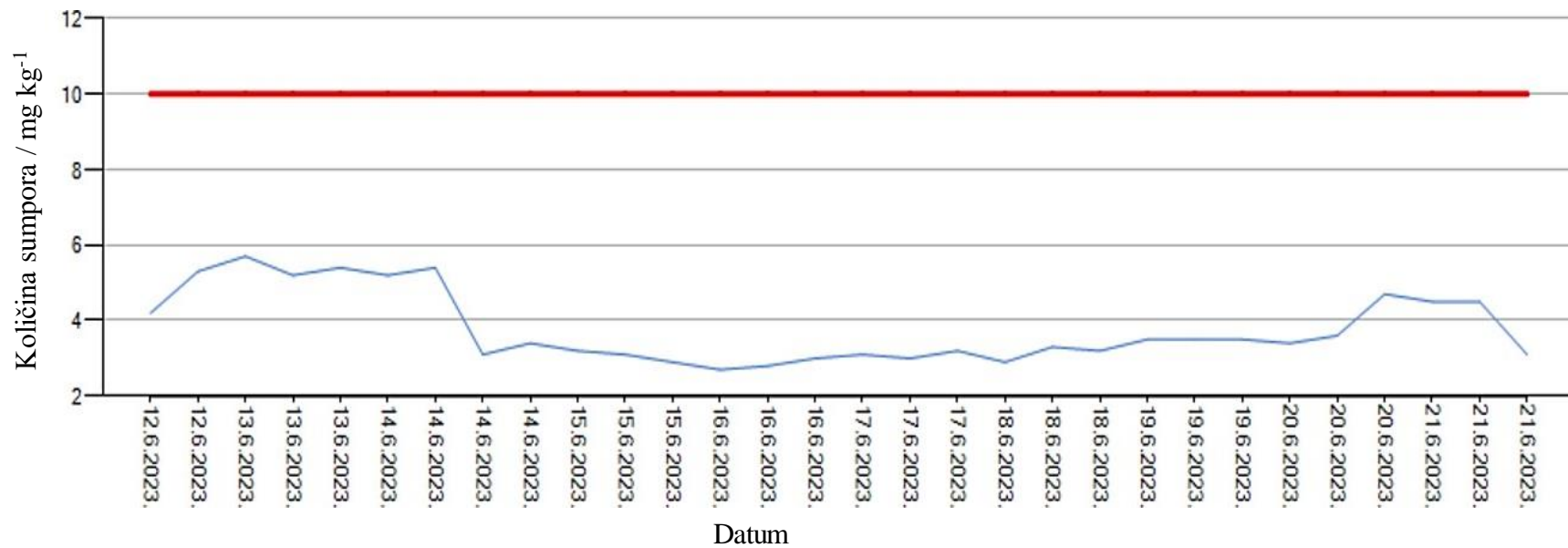
**Tablica 9.** Vrijednosti količine ukupnog sumpora u dizelu za promatrano razdoblje

Datum	Vrijeme / h	Količina ukupnog sumpora / mg kg <sup>-1</sup>
12. 6. 2023.	11:11	4,2
13. 6. 2023.	11:22	5,2
14. 6. 2023.	12:05	3,1
15. 6. 2023.	19:34	2,9
16. 6. 2023.	19:31	3,0
19. 6. 2023.	10:33	3,5
20. 6. 2023.	11:02	3,6
21. 6. 2023.	11:15	4,5

Maksimalno dozvoljena količina sumpora u dizelu ne smije prelaziti 10 mg/kg dizela što je u promatranom razdoblju i ostvareno (slika 19).



**Slika 18.** Prikaz prosječne izračunate temperature tijekom promatranog vremena



**Slika 19.** Prikaz količine ukupnog sumpora u dizelu (plava linija) i maksimalno dopuštene količine (crvena linija) tijekom vremena



### 3.5. Para za stripiranje UCO-a

UCO (engl. *Uncoverted Oil*) je teški ostatak koji ostaje nakon prerade teškog plinskog ulja na HCU kompleksu. Predstavlja najtežu frakciju (frakcija dna) u koloni za odjeljivanje 376-C-005. Kraj destilacije mu je oko 600 °C, a točka paljenja viša od 160 °C.

Para koja se koristi za stripiranje 376-C-005 kolone služi za stripiranje UCO-a, odnosno, uklanjanje dizela iz UCO-a, čime se dobije bolja konverzija i iscrpak proizvoda.

Podatak koji ukazuje na količinu dizela u UCO-u je postotak šarže koji je izdestilirao prije 360 °C.

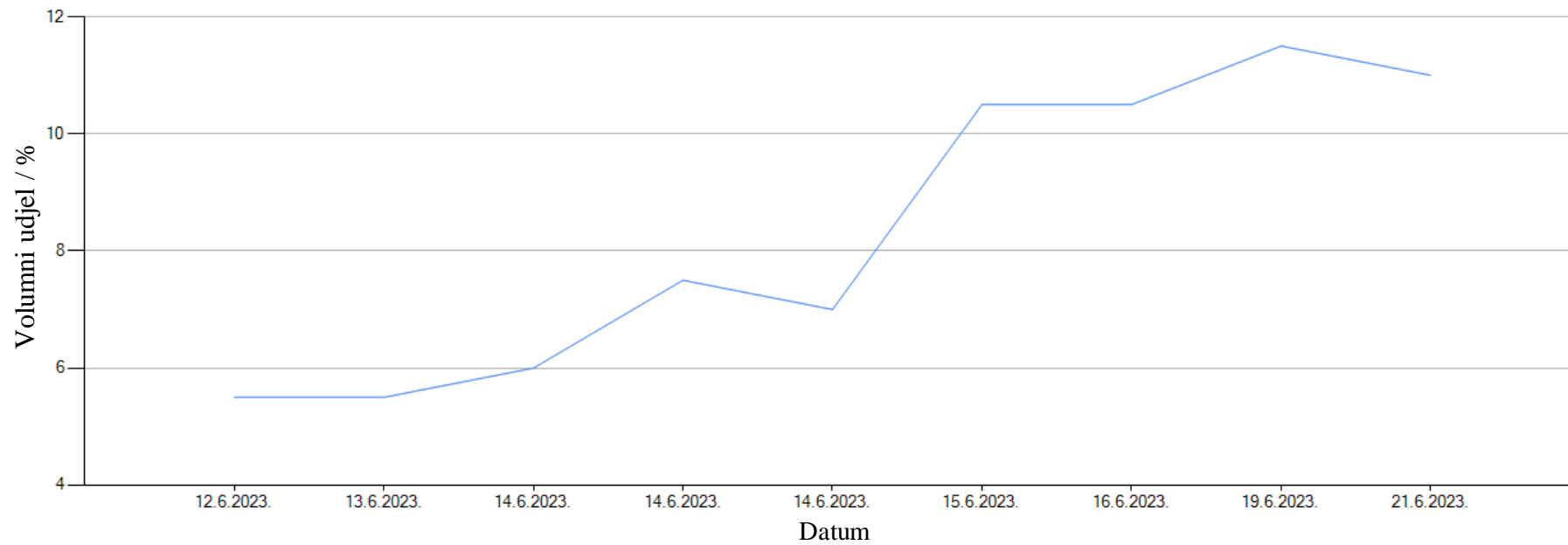
Povećanjem protoka pare u 376-C-005 koloni smanjuje se udio dizela u UCO-u i obrnuto. Indikacija da je dizel istjeran iz UCO-a je smanjenje gustoće UCO-a i povećanje gustoće i  $T_{95}$  dizela.

U tablici 10 predočene su vrijednosti udjela dizela u UCO-u u promatranom razdoblju. Dana 12. 6. 2023. rezultat analize iznosi 5,5 % što znači da je 5,5 % frakcija izdestiliralo/isparilo prije 360 °C, odnosno, postotak dizela u UCO-u iznosi 5,5 %. Dana 21. 6. 2023. udio dizela u UCO-u iznosi 11 %. U promatranom razdoblju uočava se povećanje udjela dizela u UCO-u, što je na slici 20 vidljivo kao pozitivni prirast funkcije.

**Tablica 10.** Vrijednosti udjela dizela u UCO-u za promatrano razdoblje

Datum	Vrijeme / h	Volumni udio dizela u UCO-u / %
12. 6. 2023.	04:30	5,5
13. 6. 2023.	09:00	5,5
14. 6. 2023.	04:30	6,0
14. 6. 2023.	14:30	7,5
14. 6. 2023.	15:40	7,0
15. 6. 2023.	14:00	10,5
16. 6. 2023.	04:30	10,5
19. 6. 2023.	04:30	11,5
21. 6. 2023.	04:31	11,0

U tablici 4 uočava se kako protok pare za stripiranje UCO-a u promatranom razdoblju opada. Zbog smanjenja protoka pare, raste količina dizela u UCO-u. Na slici 12 vidljiv je trend smanjivanja protoka pare (opadajuća krivulja).



**Slika 20.** Prikaz volumnog udjela dizela u UCO-u tijekom promatranog razdoblja

## 4. ZAKLJUČAK

Zadatak diplomskog rada bio je opisati proces hidrokrekiranja u INA rafineriji Rijeka te tijekom procesa pratiti najvažnije procesne parametre kolone koji utječu na kvalitetu goriva. Istodobno, tijekom procesa sagledani su i rezultati laboratorijskih analiza dizel goriva: početak destilacije,  $T_{95}$ , plamište/točka paljenja, količina ukupnog sumpora te količina pare za stripiranje UCO-a. Na temelju mjerenih podataka te rezultata laboratorijskih analiza, doneseni su sljedeći zaključci:

1. Povećanjem tlaka na vrhu kolone smanjuje se vrijednost temperature početka destilacije.
2. Zbog najčešćeg preklapanja destilacijskih krivulja,  $T_{95}$  je bolji parametar za promatranje krajnje točke destilacije.  $T_{95}$  predstavlja temperaturu pri kojoj 95 % uzorka ispari/izdestilira. S mijenjanjem količine izvlačenja bočnih produkata, dolazi do narušavanja ravnoteže plinske i tekuće faze između plitica u destilacijskoj koloni te dolazi do uspostavljanja nove ravnoteže što utječe na  $T_{95}$ . Povećanjem količine izvlačenja dizela povećava se  $T_{95}$ .
3. Što je *rebojliranje* u *rebojleru* 376-E-014 bolje i izraženije, vrijednost plamišta će biti viša jer se *rebojliranjem* uklanjaju frakcije koje se zapale pri nižim temperaturama. Na plamište svih bočnih proizvoda utječe se smanjivanjem/povećanjem tlaka na vrhu *striper* kolone i kolone za odjeljivanje. Povećanje tlaka na vrhu kolone za posljedicu ima stvaranje otpora čime lakše frakcije odlaze u bočne proizvode i na taj im se način smanjuje vrijednost plamišta.
4. Maksimalno dozvoljena vrijednost sumpora u dizelu ne smije prelaziti 10 mg/kg dizela. Ukoliko vrijednost ukupnog sumpora u dizelu prelazi navedenu vrijednost, tada se povećava prosječna temperatura katalizatora (*CAT* temperatura). Povećanjem prosječne temperature katalizatora, raste količina uklonjenog sumpora.
5. Povećanjem protoka pare za stripiranje smanjuje se sadržaj dizela u UCO-u, i obrnuto. Dokaz da je dizel istjeran iz UCO-a je smanjenje gustoće UCO-a, a povećanje gustoće i  $T_{95}$  dizela.

## 5. LITERATURA

1. Z. Janović, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011, str. 49 – 127.
2. M. Downey, Oil 101, Wooden Table Press LLC, 2009, str. 32 – 100.
3. I. Klarić, Tehnološki procesi organske industrije, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2018, str. 22 – 38.
4. E. Cerić, Nafta, procesi i proizvodi, IBC d.o.o., Sarajevo 2012, str. 30 – 60.
5. URL:<https://hrcak.srce.hr/file/122737> (25. 8. 2023.)
6. Tehničko – tehnološko rješenje postojećeg postrojenja INA – industrija nafte d.d. Rafinerija nafte Rijeka, ECOINA d.o.o., Zagreb, 2013
7. URL:<https://www.ina.hr/o-kompaniji/temeljne-djelatnosti/rafinerije-i-marketing/projekt-izgradnje-postrojenja-za-obradu-teskih-ostataka/> (10. 11. 2023.)
8. URL:<https://www.energetika-net.com/energetsko-gospodarstvo/dovrsetak-modernizacije-rijecke-rafinerija-tek-iduce-godine> (10. 11. 2023.)
9. URL:[https://tehnika.lzmk.hr/wp-content/uploads/2021/06/HTE2\\_2088.jpg](https://tehnika.lzmk.hr/wp-content/uploads/2021/06/HTE2_2088.jpg) (25. 8. 2023.)
10. Tehnološki priručnik za kontinuirani rad postrojenja *Hidrokreking (376 HCU)*, INA Rafinerija nafte Rijeka
11. M. Mužić, K. Sertić Bionda, T. Adžamić, Mogućnosti rafinerijske proizvodnje ekološki prihvatljivih ugljikovodičnih goriva – hidrokreiranje, alkilacija i izomerizacija, Goriva i maziva, 49, 4 (2010) 298-333

