

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju
Zagreb, Savska cesta 16 / II



PROCESI PRERADE NAFTE

Prof. Katica Sertić - Bionda

PROCESI PRERADE NAFTE

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

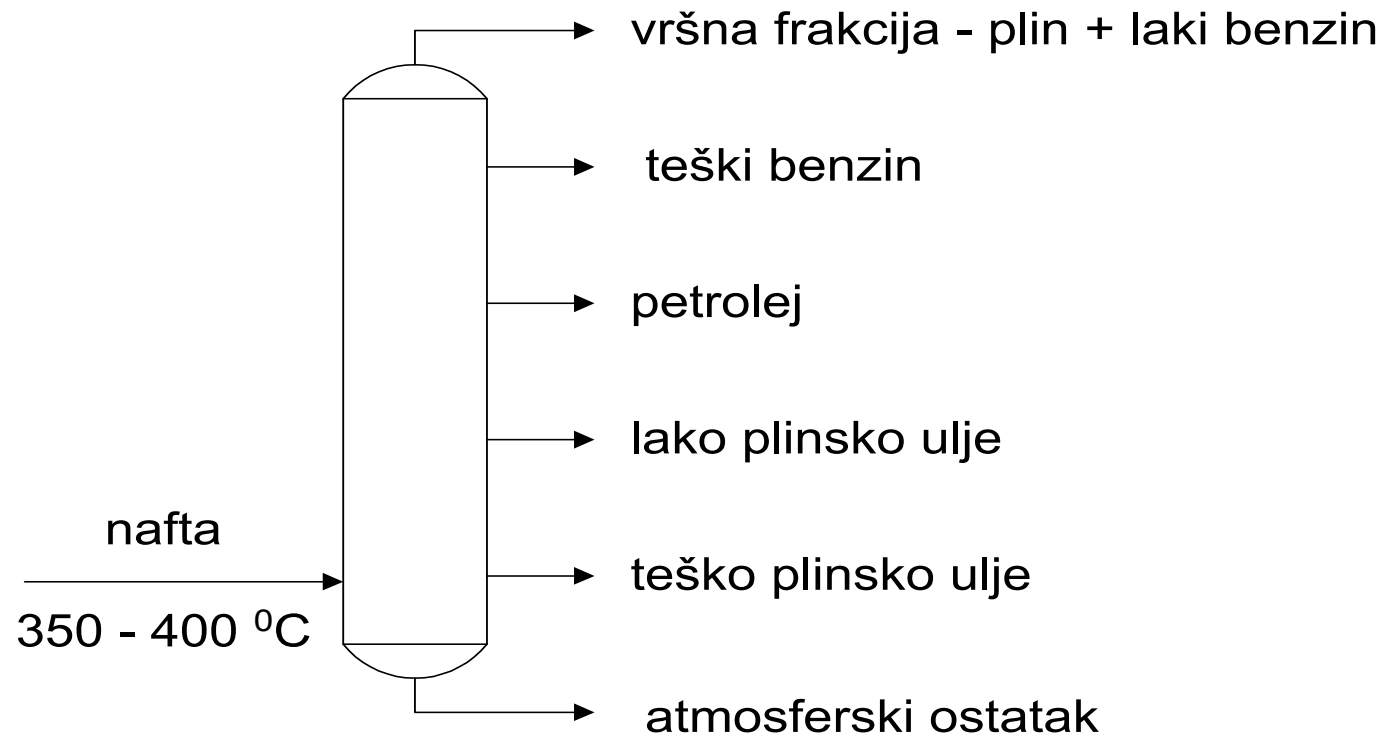
PROCESI PRERADE NAFTE

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

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

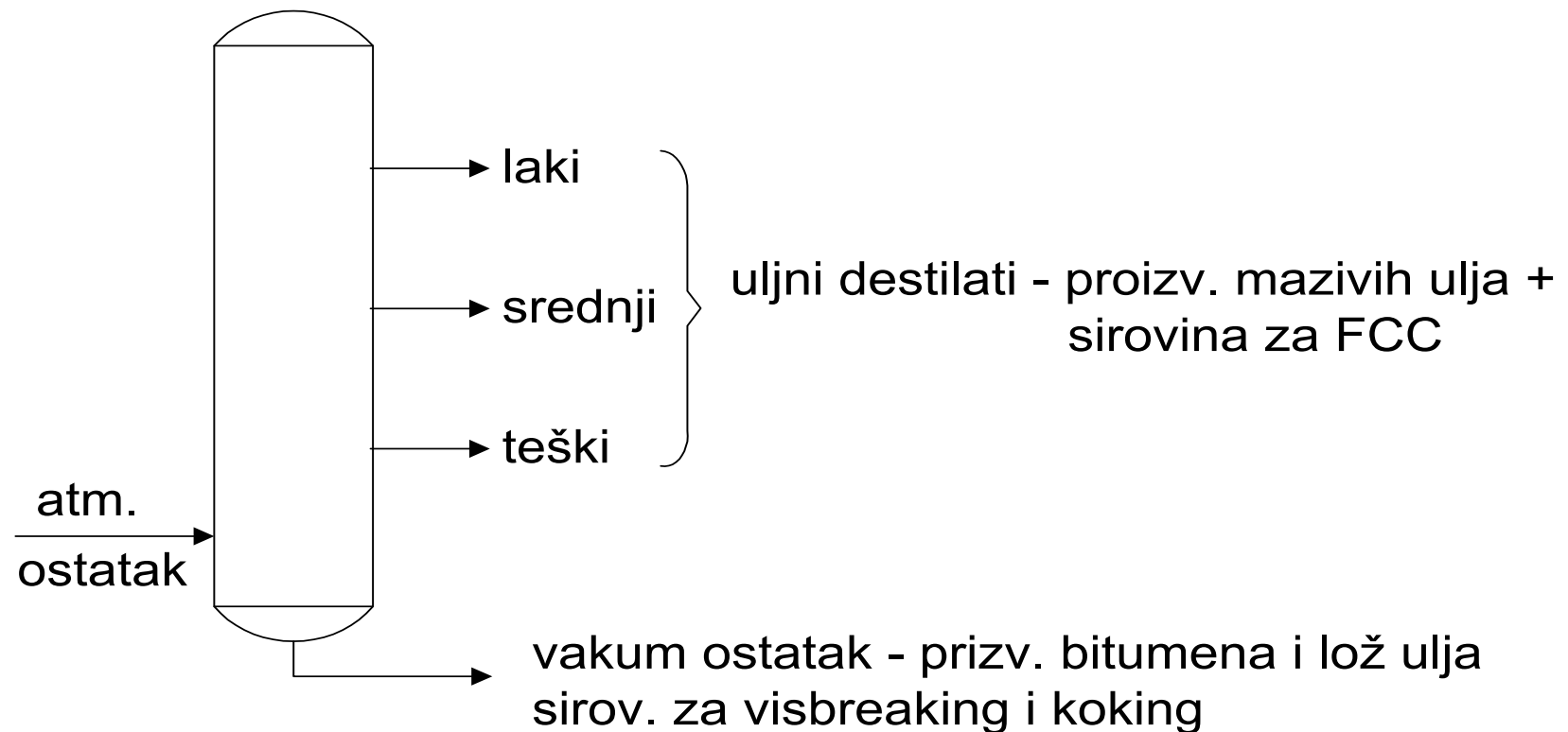
DESTILACIJA

1. Primarna = atmosferska = topping



DESTILACIJA

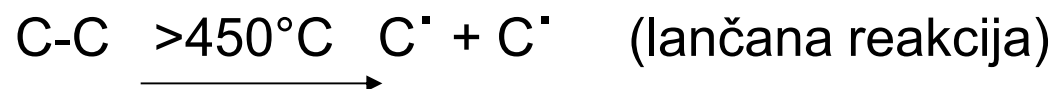
2. Vakuum destilacija (4 – 11 kPa)



PROCESI KREKIRANJA

1. Toplinsko (termičko) krekiranje

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



Komercijalni procesi:

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

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

PROCESI KREKIRANJA

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

Sirovina: atmosferski i vakuum ostatak + ostatak visbreakinga

Proces:

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

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

PROCESI KREKIRANJA

2. Katalitičko krekiranje (FCC)

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

Temeljne reakcije karbokationa:

- β -cijepanje dugolančanog karbokationa
- izomerizacija
- prijelaz vodika
- dehidrogenacija naftena

Procesi:

- u fluidiziranom sloju katalizatora
- u pokretnom sloju katalizatora

Produkti: plin, benzin, cikličko ulje, ostatak

PROCESI KREKIRANJA

3. Hidrokreiranje

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

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

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

1. reaktor: hidrogenacija - katalizator: Ni (Co)+Mo/AlO₃
2. reaktor: krekiranje – kiseli katalizator: zeolit

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

PROCESI PREGRADNJE MOLEKULA

1. Katalitički reforming

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

Reakcije:

- aromatizacija
- izomerizacija
- hidrokrekiranje

Proces:

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

Hidrodosulfurizacija (Ni(Co) – Mo / Al₂O₃)

Reforming: 3 reaktora, Pt + Re/Al₂O₃ (platforming)

Procesi: 1. s nepokretnim slojem katalizatora

2. s kontinuiranom regeneracijom katalizatora

PROCESI PREGRADNJE MOLEKULA

2. Izomerizacija

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

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

Procesi:

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



izomerizat (veći O.B)

PROCESI POVEĆANJA MOL. MASE

1. Alkilacija

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

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

2. Oligomerizacija (Polimerizacija)

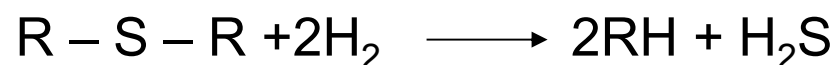
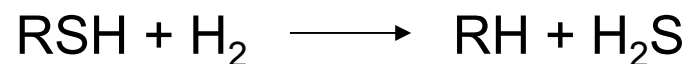
Sirovina: plinska frakc. (topl. krek. + FCC) \rightarrow benzin visokog O.B.

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

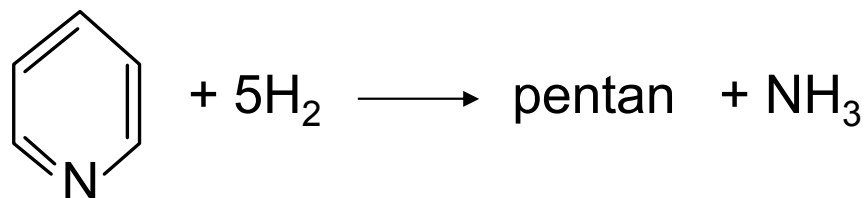
PROCESI OBRADE VODIKOM

- Prosesi blage hidrogenacije uz potrošnju $\sim 20 \text{ m}^3 \text{ H}_2 / \text{m}^3$ sirovine.
- Katalizator: (Ni(Co) – Mo / Al_2O_3)

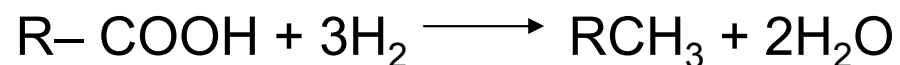
1. Hidrodesulfurizacija



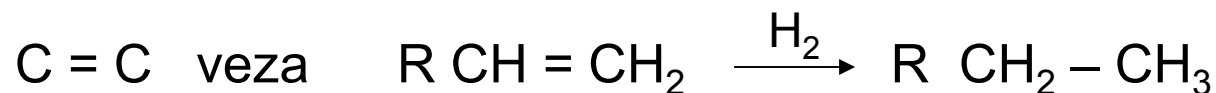
2. Hidrodenitrifikacija



3. Hidrodeoksigenacija



4. Hidrogenacija

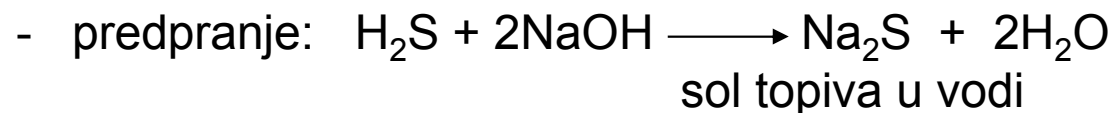


OSTALI PROCESI OBRADE

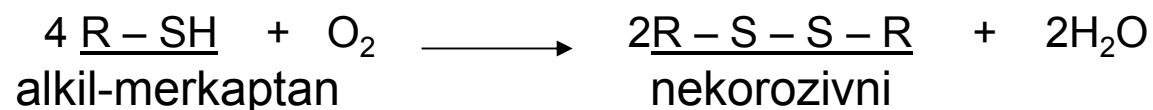
1. Odvajanje S spojeva iz frakcije ukapljenog naftnog plina (UNP):

UNP → H₂S + niskomolekularni merkaptani (tioli)

- **Ekstrakcija:** uklanja H₂S-a u koloni za predpranje (s otopinom NaOH)



- nakon uklanjanja H₂S-a, plin odlazi na ekstrakciju merkaptana sa NaOH, koji se potom oksidiraju u disulfide, a disulfidi se uklanjaju



- **Slađenje:** nakon kolone za predpranje, UNP bez H₂S-a odlazi u kolonu za slađenje – oksidacija merkaptana u disulfide koji se ne uklanjaju - topljivi u UNP-u.

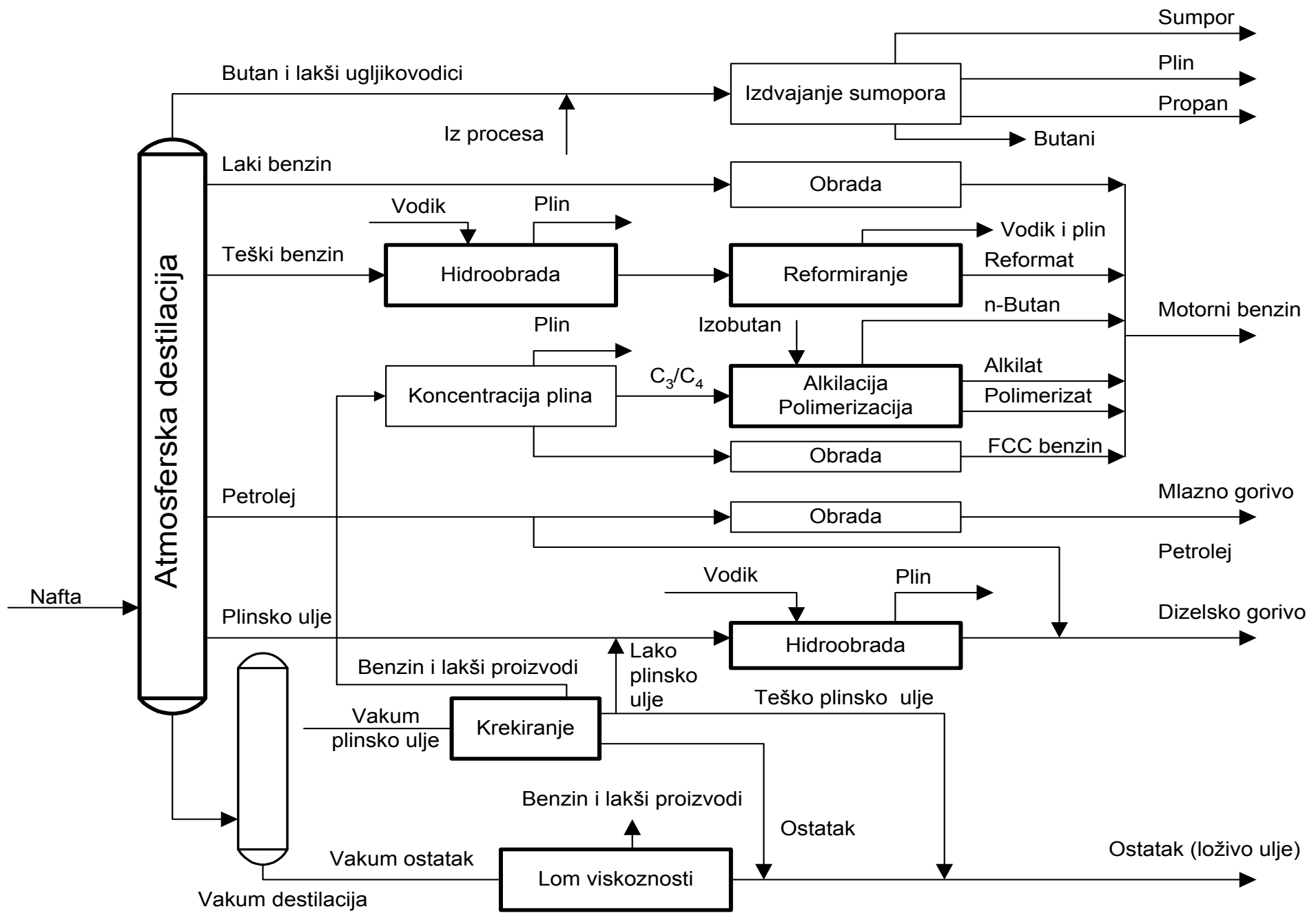
OSTALI PROCESI OBRADE

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

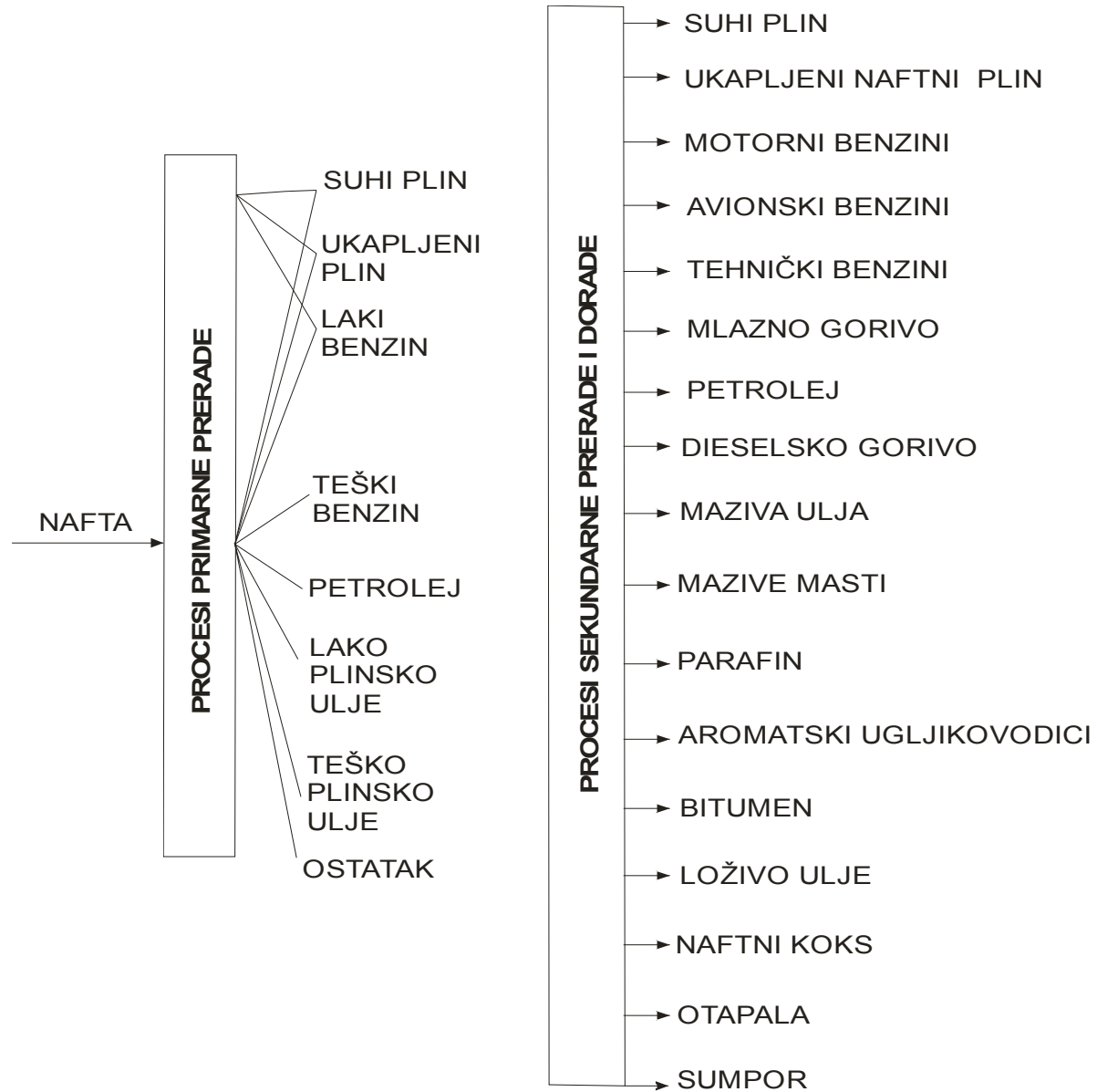
- **Rafinacija otapalima** (solventna ekstrakcija)
 - Temelji se na razlici topljivosti pojedinih tipova ugljikovodika u nekom otapalu.
 - Miješanjem otapala s uljnom komponentom nastaju dvije faze:
 1. uljna + malo otapala - rafinat
 2. otapalo + CH koji se želi ukloniti – ekstrakt
 - U praksi - često se koristi višestupnjevita protustrujna ekstrakcija (kolone sa punilima, ventilima i sl.).
 - a. Deasfaltacija: uklanjanje asfalta i parafinskih voskova iz vakuum destilata za proizvodnju baznih mazivnih ulja - poboljšavaju se svojstva uljne komponente (viskoznost, točka tečenja, itd.)

OSTALI PROCESI OBRADE

- b. Odvajanje aromata iz vakuum destilata za proizvodnju baznih mazivih ulja - motorna ulja.
Aromati smanjuju indeks viskoznosti.
- c. Odvajanje aromata iz petroleja – stvaraju čađu kod sagorijevanja petroleja.



PROIZVODI



TEMELJNI PROIZVODI

MOTORNI BENZINI

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

DIZELSKA GORIVA

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

TEMELJNI PROIZVODI

LOŽIVA ULJA

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

MAZIVA ULJA

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

TEMELJNI PROIZVODI

BITUMEN

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

KOKS

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