

Fabio Giacometti, dipl. inž.

DINA- Petrokemija d. d. Omišalj

Poje 1

51513 Omišalj

Dr. sc. Čedomir Dundović

Sveučilište u Rijeci

Pomorski fakultet u Rijeci

Studentska 2

51000 Rijeka

Hrvatska

Review article

UDC: 547.313.2

656.615.073.2

Received: 26th November 2008

Accepted: 6th April 2009

OCJENA USPJEŠNOSTI PROCESA ISKRCAJA ETILENA NA TERMINALU DINA - PETROKEMIJE D. D. OMIŠALJ

Cilj istraživanja je ocijeniti koji parametri procesa iskrcaja etilena na terminalu DINA-Petrokemije Omišalj bitno utječu na uspješnost procesa.

U ovom radu analizirana je uspješnost procesa iskrcaja etilena na terminalu DINA-Petrokemije Omišalj. Analizirani su procesi na tri broda koji su pristajali na terminalu. Za svaki brod, analizirano je sedam putovanja.

Ocjena uspješnosti svakog pojedinog iskrcajnog procesa analizirana je u korelaciji s parametrima proizvodnih procesa tankera (temperatura tereta mjerena na brodu i na kopnu) i terminala (tlak i temperatura u kopnenim spremnicima).

Rezultati istraživanja pokazuju da proces može biti učinkovitiji ukoliko brodar dodatno pothladi teret i ako terminal naruči nove količine tereta na vrijeme. Za uspješnost procesa bitna je redovita kontrola ispravnosti mjernih instrumenata naročito mjerača temperature na samoj brodskoj prekrcajnoj ruci te položaj mjerača temperature u spremniku.

Ključne riječi: etilen, iskrcaj etilena, skladištenje etilena, obračun iskrcajnih količina etilena, ocjena uspješnosti

1. UVOD

U DINA – Petrokemiji Omišalj etilen se koristi za proizvodnju polietilena niske gustoće (LDPE) (70.000 t/godišnje) i vinilklorid monomera (VCM) (oko 40.000 t/godišnje).

Etilen se skladišti u dva spremnika s oznakama DV101 i DV102 nazivnog kapaciteta 7.500 m³ pod atmosferskim tlakom, s uređajima i instalacijama za pothlađivanje.

Etilen se isporučuje postrojenjima, pumpama stalnog kapaciteta (12 t/h, odnosno 6 t/h), a višak etilena se vraća u spremnik bogatiji entalpijom.

Etilen koji se ne može ukapljivati kontrolirano se spaljuje na baklji.

Etilen se u DINU dovozi brodovima za prijevoz etilena, a iskrcaj se vrši u industrijskoj luci posebne namjene DINA-SEPEN.

Luka DINA je opremljena s dva privezišta. Privez A na zapadnoj strani se koristi za iskrcaj etilena i ukrcaj VCM-a (ukapljeni plinovi), dok se privez B koristi za prekrcaj lužine, lož ulja i diklor etana (kemikalije).

Proces isporuke etilena tvrtke POLIMERI - Europa d. d. i tvrtke DIOKI d. d. kao vlasnika DINA - Petrokemije je zasnovan na dugoročnoj suradnji koja traje već 22 godine. Odnosi između ovih tvrtki su određeni ugovorom koji osim komercijalnih obveza regulira i postupak tehničkog prihvata na samom terminalu, a ponajprije:

Kvalitetu isporučenog etilena (specifikaciju) i postupak provjere kvalitete – etilen kao i svaki drugi teret mora biti prethodno definirane kvalitete. Budući da svaki proizvođač i potrošač imaju svoje specifikacije sirovina, potrebno je prethodno provjeriti podudarnost, te ugovorom to potvrditi. Također je potrebno odrediti koji će se parametri pratiti i kojim metodama.

Obilježja etilena pri iskrcaju (tlak, temperatura, max. protok) – uzimajući u obzir kapacitet ukapljivanja u DINI od 2.400 kg/h ugovorena je temperatura predaje tereta od -102,5 °C. Pri toj temperaturi teret se može iskrcati ratom od 120 t/h pri čemu je zadovoljen uvjet da se uobičajeni lotovi od 2200 t (isto kao ugovorena veličina) iskrcajavaju za manje od 24 h.

Razmjenu informacija – utvrđuje se stanje popunjenosti spremnika te prema instalacija.

Postupak u slučaju neusklađenosti – pri prijevozu može doći do gubitka kvalitete ili količine etilena ili do nemogućnosti postizanja ugovorene temperature. Ugovorom je određen postupak informiranja i koraci koje je potrebno poduzeti.

Postupak određivanja iskrcanih količina – plaćanje tereta se uvijek obavlja na osnovi teretnice (ukrcana količina), ali procesna industrija također traži točno iskrcanu količinu tereta jer je to pored ostalog, ulazni parametar za cijeli niz tehnoloških obračuna.

2. ETILEN – GLAVNA PETROKEMIKALIJA

Petrokemikalije [7,1] su organski proizvodi dobiveni iz naftnih preradevina i prirodnoga plina koji ne služe kao gorivo ili mazivo. Naziv označava izvor proizvoda bez obzira na homogeni niz kemijskih spojeva.

Prvi organski spojevi su se proizvodili iz ugljena (acetilen) i nosili su naziv karbonski proizvodi. Početak petrokemijske industrijske proizvodnje zbiva se dvadesetih godina 20. stoljeća kada je u SAD-u izgrađeno postrojenje za proizvodnju izopropanola, glikola i acetona od propilena, tada sporednog rafinerijskog proizvoda. Na temelju velikih proizvodnih kapaciteta izgrađenih tijekom Drugoga svjetskog rata petrokemijski su proizvodi potisnuli druge proizvode karbonske industrije. U to doba omogućen je razvitak novih stereospecifičnih polimernih proizvoda kao što su poli(etilen) visoke gustoće, izotaktni poli(propilen), polimeri viših olefina oligomera i kopolimera. Danas se u svijetu godišnje proizvodi više od 650×10^6 t petrokemijskih proizvoda.

Petrokemijske sirovine, odnosno temeljni proizvodi dobivaju se izravno iz naftnih ugljikovodika i prirodnog plina, iako sami nisu sastavni dio nafte ili plina. Najvažniji su: etilen, propilen, buten, butadien, benzen, toluen, ksilen kao i sintetski plin (smjesa ugljikova monoksida i vodika).

Etilen (službeno ime *eten*) zauzima prvo mjesto među petrokemikalijama.

Etilen [7,237] je najjednostavniji alken, odnosno nezasićeni ugljikovodik s jednom dvostrukom vezom. Jednostavna kemijska formula je C_2H_4 . Na atmosferskom tlaku i temperaturi je bezbojni visokozapaljivi plin slatkastog mirisa.

Etilen [12,4; 12,9] ima sva obilježja lakih nezasićenih ugljikovodika, odnosno nije topiv u vodi, ali je lako topiv u nepolarnim organskim otapalima. Spada u lakozapaljive plinove (točka paljenja -136 °C i samozapaljenja 450 °C). U koncentraciji od 3 do 36% stvara eksplozivnu smjesu, ne spada u otrovne plinove, ali njegova inhalacija može uzrokovati vrtoglavicu, povraćanje i nesvjesticu. Lako reagira s kisikom i halogenim spojevima dajući cijeli spektar novih proizvoda te lako polimerizira.

U prirodi, puno biljaka proizvodi etilen, a poznato je da utječe na njihovo sazrijevanje (poznata uporaba u hladnjačama za sazrijevanje banana).

Prva priprema etilena datira iz 1777. godine, reakcijom sumporne kiseline na etanol, ali nije bilo njegove industrijske primjene do 20. stoljeća [7,237]. U razdoblju od 1950. do 1970. godine došlo je do naglog povećanja potrošnje etilena (stopa rasta do 12% godišnje), te se nešto slabijem intenzitetu održao do danas.

Danas se iz etilena proizvodi oko 30% ukupnih petrokemijskih proizvoda. Proizvodi se koriste diljem svijeta, a njegova je proizvodnja važna za gospodarstvo svake zemlje jer je sirovina za proizvodnju etilenoksida, etilen klorida i diklorida, etilnog alkohola, stirena, poli(etilena) itd. Ovo su bazne sirovine za proizvodnju otapala, aditiva, lijekova, eksploziva, omekšivača, lakova, ljepila, sintetskih vlakana, plastičnih masa i elastomera.

Na kraju 2004. godine, u Zapadnoj Europi bio je u funkciji 51 sustav za piro-lizu, te 10 na području Istočne Europe ukupnog kapaciteta 26,524,000 t godišnje.

Etilen se prenosi do potrošača cjevovodom, cisternama ili brodovima za prijevoz ukapljenih plinova.

U Republici Hrvatskoj etilen iz etana proizvodi se u Zagrebu (90.000 t/godišnje) gdje se koristi za proizvodnju polietilena. Terminal za prihvata brodova za prijevoz etilena nalazi se u Omišlju, skladišnog kapaciteta 16.000 m³. Koristi se za proizvodnju polietilena i vinilklorid monomera. Obje lokacije raspolazu s terminalima za prihvata i otpremu etilena cisternama.

3. TEHNOLOGIJA RUKOVANJA ETILENOM

Intenzivnim industrijskim razvojem potrošnja etilena je sve značajnija iz čega proizlazi i ekonomska potreba za odvojenom proizvodnjom, skladištenjem, ukrcajem i transportom na sve veće udaljenosti.

3.1. Tehnologija skladištenja etilena

Posebnost tehnologije skladištenja etilena proizlazi prvenstveno iz sljedećih obilježja: niska temperatura skladištenja te opasnosti od požara i eksplozije.

Niska temperatura skladištenja zahtijeva osim tehnologije sprječavanja izmjene topline spremnik/okolina, posebni sustav za održavanje takve temperature (rashladni uređaji) i posebne materijale gradnje (visokolegirani čelici).

Mogućnost propuštanja, kao mogući uzrok požara ili eksplozije, zahtijeva čitav niz zaštitnih mjera koje imaju cilj spriječiti istovremenu pojavu etilena (goriva tvar), kisika (održavatelj gorenja) i iskre (izvor zapaljenja). Pojava etilena u granicama eksplozivnosti sprječava se tehničkim mjerama i prirodnom ventilacijom prostora, sadržaj kisika se smanjuje inertiziranjem prostora (dušik), a stvaranje iskre se sprječava tehničkim mjerama i korištenjem opreme koja ne može stvoriti iskra.

Etilen se skladišti u tekućem stanju i to [12,65]:

- pri atmosferskoj temperaturi i ravnotežnom tlaku od 25 bara – koristi se za skladištenje manjih količina etilena (do 100 m³). To su spremnici cilindričnog oblika, postavljeni vodoravno. Postavljaju se u zonama dobre ventilacije kako bi u slučaju propuštanja došlo do raspršivanja oblaka.
- u polupothlađenom stanju – koristi se za skladištenje do 5.000 m³ etilena. Spremnici su sferičnog oblika i u njima se teret djelomično pothlađuje. Zbog toga se zahtijevaju uređaji za pothlađivanje.

- pri atmosferskom tlaku i ravnotežnoj temperaturi od $-103\text{ }^{\circ}\text{C}$ – to je uobičajeni način skladištenja etilena. Spremnici su cilindričnog oblika postavljeni okomito. Budući se etilen mora potpuno pothladiti, raspoložu uređajima za ukapljivanje i pothlađivanje. Etilen se skladišti pri temperaturi od $-103\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kako bi se spriječio prijenos topline, potrebno je što efikasnije odvojiti spremnik od okoline. To se rješava visokolegiranim čelicima te izolacijskim materijalima. Postoje razne izvedbe spremnika, ali najuobičajeniji je jednostijeni izolirani spremnik postavljen na stupove radi bolje zaštite od korozije koja može nastati uslijed utjecaja vlage. Plinska faza nastala isparavanjem se odvodi u sustav za ukapljivanje te ponovno vraća u spremnik. Pare etilena se izvlače iz rezervoara te nakon zagrijavanja tlače (obično dvostepenim kompresorima). Etilen se ukapljuje rashladnim sredstvom (propilen, propan ili amonijak) te pothlađuje ekspanzijom. Rashladno sredstvo se ukapljuje u sekundarni krug [12,45].

Ovisno o udaljenosti i uporabi, etilen se prevozi u tekućem (brodom ili cisterne za prijevoz tekućeg etilena) ili u plinskom stanju (cjevovodom).

3.2. Tehnologija transporta etilena

U procesu transporta, etilen se razvrstava u ukapljene plinove.

Tekući plinovi, po IMO definiciji su one tvari čiji ravnotežni tlak pri $37,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ne prelazi 2,8 bara (apsolutno) [12,1]. Osim etilena to su:

- zasićeni ugljikovodici: metan (LNG), etan, propan, butan, LPG,
- nezasićeni ugljikovodici: etilen, propilen, buten, butadien, izopren,
- kemijski plinovi: amonijak, VCM, etilen oksid, klor.

Prvi brod za prijevoz etilena je bio brod *Emiliano Zapata* kapaciteta 3.344 m^3 . Brod *Emiliano Zapata* za razliku od suvremenih brodova za prijevoz etilena nije bio opremljen rashladnom jedinicom. Tada je zbog zanemarivanja opasnosti od požara i eksplozije etilena, bilo dozvoljeno održavati tlak ispuštanjem plina u atmosferu. Etilen se nije smatrao opasnim jer se kao biljni hormon već nalazio u prirodi.

Čimbenici koji se moraju uzeti u obzir pri projektiranju tankera za prijevoz tekućih plinova su [12,35;5,262]:

- vrsta tereta koji će se prevoziti (opasnost od požara, agresivnost, otrovnost, korozivnost)
- uvjeti prijevoza (tlak i temperatura)
- vrsta prijevoza (fleksibilnost prelaska s tereta na teret)
- mogućnosti prihvatnih terminala.

U skladu s takvim zahtjevima, brodovi za prijevoz etilena su potpuno potplađeni brodovi koji ukrcavaju i održavaju teret pri atmosferskom tlaku na $-103\text{ }^{\circ}\text{C}$. Obično su na tankeru rezervoari cilindričnog oblika, postavljeni vodoravno (do 3 spremnika). U rezervoarima temperatura se održava na $-103\text{ }^{\circ}\text{C}$. Plin koji se pojavljuje iznad tereta ponovo se ukapljuje i vraća u jedan od spremnika. Brodski rashladni uređaji rade na istom principu kao i kopneni sustavi.

Hrvatski brodari ne raspolažu brodovima za prijevoz etilena te se za svoje potrebe koriste brodovima stranih kompanija.

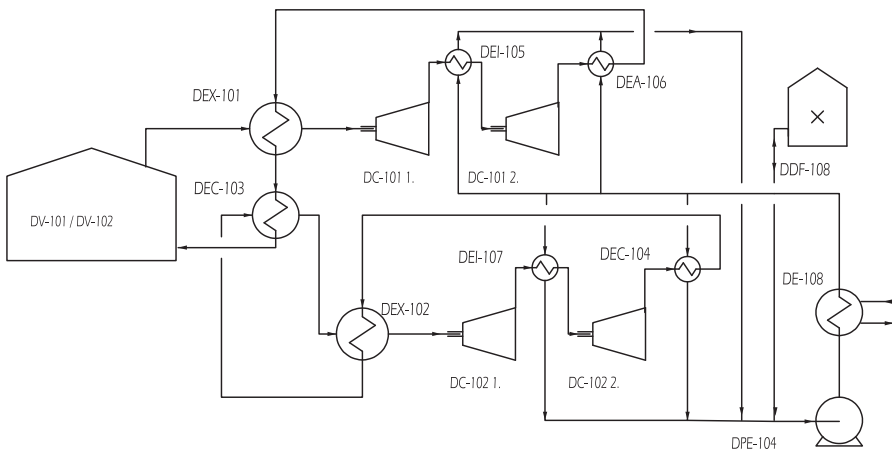
4. SKLADIŠTENJE ETILENA

Etilen se u DINI skladišti u nadzemne spremnike za tekući etilen s ravnim dnom, zapremine 7.500 m^3 što odgovara količini od 4.500 t tekućeg etilena [9,1].

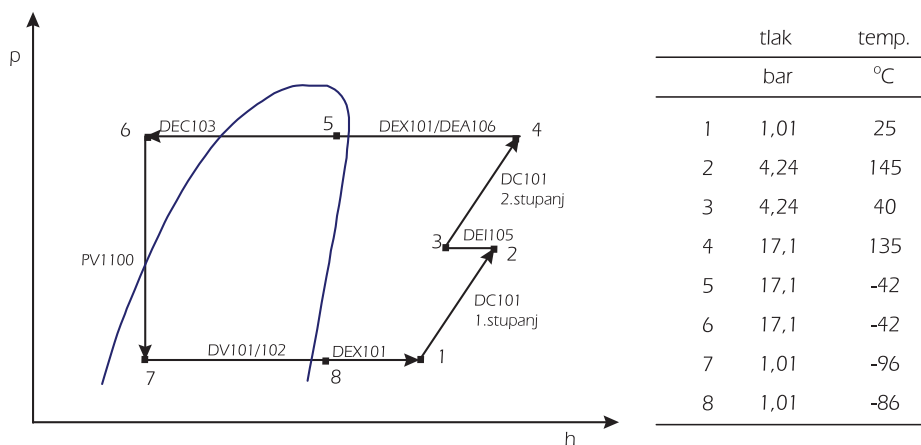
Spremnici imaju dvostruku stijenku. Unutarnji spremnik sadrži tekući etilen, dok vanjski služi kao plašt koji sadrži izolacijski materijal (ekspandirani perlit) zračnosti 850 mm i otpornosti na variranja temperature od $-105\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+48\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Kroz taj sloj se upuhuje dušik koji služi kao inertni plin i sušitelj prostora izolacije, a ujedno detektira eventualno propuštanje iz unutarnjeg spremnika (jer je na izlazu dušika iz plašta ugrađen analizator).

Proces ukapljivanja etilena u DINI-Petrokemiji Omišalj je prikazan na slikama 1 i 2.



Slika 1. Dijagram tijeka procesa kondenzacije etilena u skladištu DINA-Petrokemije
Figure 1 Flowsheet diagram of ethylene refrigeration process in DINA-petrokemija



Slika 2. H/P dijagram procesa kondenzacije etilena u DINA - Petrokemiji
 Figure 2 H/P diagram of ethylene refrigeration process in DINA-petrokemija

Hladne pare ($Q = 1200 \text{ kg/h}$; $t = -96 \text{ }^\circ\text{C}$) prvo se zagrijavaju na oko $25 \text{ }^\circ\text{C}$ prolazeći kroz križni izmjenjivač. Tople etilenske pare idu na usisni dio dva etilenska dvostepena kompresora. Etilenske pare se komprimiraju u dva stupnja. Pothlađuju se između prvog i drugog stupnja kompresije pomoću glikol vode na $145 \text{ }^\circ\text{C}$. Nakon drugog stupnja kompresije pare imaju tlak od $17,1$ bara. Komprimirane etilenske pare prolaze kroz plašt etilenskog pothlađivača gdje se etilen hladi glikol vodom na približno $50 \text{ }^\circ\text{C}$ pri tlaku od $16,6$ bara. Etilenske pare odlaze u protustruji križnog izmjenjivača gdje se pothlađuju protustrujnim etilenskim parama iz spremnika na $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ (Slika 1).

Etilenske pare prolaze kroz cijevni snop u kondenzatoru i odlaze kao tekući etilen. Pothlađivanje i ukapljivanje etilena postiže se ključanjem propilena koji prolazi kroz plašt. Tekući etilen odlazi u spremnik preko redukcijских kontrolnih ventila gdje se adijabatskim procesom ekspanzije postiže temperatura od $-98 \text{ }^\circ\text{C}$.

5. PROCES PRIHVATA ETILENA S BRODA NA TERMINALU DINA-PETROKEMIJE

Proces iskrcaja etilena započinje nakon izmjene dokumenata sigurnosti s brodom i obavljene kontrole kvalitete tereta.

Prije početka i za vrijeme iskrcaja etilena potrebno je:

- Uzemljiti brod čim pristane;
- Prebaciti na brod prijenosne detektore plina i smjestiti ih oko priključaka pretovarnih ruku;

- Spustiti i priključiti prekrcajnu ruku prema brodu, otvoriti ventile na ruci i skinuti vijke osiguranja;
- Spojiti dušik i otvoriti propuhivanje dušikom na baklju (propuhati 10 minuta);
- Zatvoriti kontrolne ventile i otvoriti ventile prema spremnicima;
- Zatražiti da se uputi brodska crpka i da se otvore postepeno ventili na brodu;
- Startati program praćenja iskrcaja etilena;
- Regulirati protok etilena tako da rata iskrcaja na početku bude oko 10 t/h. Pratiti tlak u spremnicima. Ukoliko ne raste prebrzo postepeno povećati ratu do 70 t/h, a nakon toga do 120 t/h. Uslijed prevelikog protoka može doći do naglog povećanja pritiska u DV101 i DV102. Etilen se prekrcava pod tlakom od 3,5 bara;
- Pratiti tlak u spremnicima i ovisno o njemu zahtijevati promjenu rate iskrcaja. Uslijed prevelikog protoka može doći do naglog povećanja pritiska u DV101 i DV102.

Tijekom iskrcaja, kontrolna kuća kontrolira temperature na prekrcajnoj ruci i na samom brodu. Brod ima obvezu održavati temperaturu tereta na $-102,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ugovor DINA/isporučitelj/brodar). Ugovorna rata iskrcaja iznosi 120 t/h.

Kada se iskrcaj završi, nakon zaustavljanja programa praćenja iskrcaja etilena, bitno je zatvoriti liniju prema skladištu i otvoriti prema baklji te propuhati liniju prije otpajanja. Završetkom propuhivanja, prekrcajna ruka se može odvojiti, sigurnosni ventili se mogu blokirati te ruka vratiti u početno (parkirno) stanje. Nakon toga može se skinuti uzemljenje, vratiti detektore plina te pripremiti brod za isplavljenje.

Po završetku obračuna iskrcanog etilena i razmjene dokumenata brod može isploviti.

6. OBRAČUN ISKRCANIH KOLIČINA ETILENA

Obračun se temelji na jednostavnoj jednadžbi:

Iskrcana količina = stanje spremnika na kraju – stanje spremnika na početku + potrošnja – povrat u spremnik.

Navedene veličine za obračun iskrcane količine etilena definiraju se na sljedeći način:

- stanje spremnika na početku je količina etilena u spremnicima na početku iskrcaja kao funkcija razine i tlaka,

- stanje spremnika na kraju je količina etilena u spremnicima na kraju iskrcaja kao funkcija razine i tlaka,
- potrošnja predstavlja kumulativne količine sirovine isporučene tijekom cijelog procesa prekrcaja,
- povrat u spremnik predstavlja kumulativne količine sirovine koje se ne-izreagirane vraćaju u spremnik.

6.1. Obračun stanja spremnika

U spremnicima za skladištenje etilena mjeri se razina (u milimetrima) i tlak (u milimetrima vodenog stupca) [14,1].

U DINI, razina se određuje pomoću uređaja ENDRESS-HAUSER, preciznosti $\pm 0,7$ mm. Mjerni pretvornik tlaka osjeća promjenu tlaka pomoću mehaničkih osjetila u kojima se na prikladan način uspostavlja ravnoteža sila i kao posljedica mjerljiv pomak ili deformacija. Takav pomak se elektronskim putem prenosi na kontrolni panel.

Masa etilena ($masa_e$) u pojedinom spremniku se sastoji od zbroja mase tekuće ($masa_{te}$) i plinske faze ($masa_{pe}$).

$$masa_e = masa_{te} + masa_{pe} \quad (1)$$

Masa tekućeg etilena se izračunava kao umnožak obujma (V , odnosno V101 i V102), gustoće tekuće faze (ρ_{te}) i faktora materijala (Sr), dok se masa plinovitog etilena izračunava kao umnožak razlike ukupnog obujma spremnika (V_0), gustoće plinske faze (ρ_{pe}) i faktora materijala, odnosno [15,5]:

$$masa_{te} = V \times \rho_{te} \times Sr \quad (2)$$

$$masa_{pe} = (V_0 - V) \times \rho_{pe} \times Sr \quad (3)$$

Iz referentnih tablica ovisnosti razina/obujam i tlak/temperatura/gustoća plina/gustoća tekućine/faktor materijala (Tablica 1.) izračunati su matematički modeli koji opisuju te ovisnosti [1,31; 10,1; 11,1; 15,1].

Tablica 1. Referentne tablice za spremnike DV101 i DV102
Table 1 Reference tables for tanks DV101 and DV102

Razina (mm)	Obujam
0 – 2380	$V_{101} = 25528.13 + 346.48697479 \times \text{razina}$
2381 – 4840	$V_{101} = 850167 + 346.349187 \times (\text{razina}-2380)$
4841 – 7290	$V_{101} = 1702186 + 346.4746939 \times (\text{razina}-4840)$
7291 – 9750	$V_{101} = 2551049 + 346.0821138 \times (\text{razina}-7290)$
9751 – 12200	$V_{101} = 3402411 + 345.9640816 \times (\text{razina}-9750)$
12201 – 14660	$V_{101} = 4250023 + 346.704065 \times (\text{razina}-12200)$
14661 – 17110	$V_{101} = 5102915 + 347.4767347 \times (\text{razina}-14660)$
17111 – 19570	$V_{101} = 5954233 + 347.557317 \times (\text{razina}-17110)$
19571 – 22020	$V_{101} = 6809224 + 347.7367347 \times (\text{razina}-19570)$

Razina (mm)	Obujam
0 - 2380	$V_{102} = 24250 + 346.42395 \times \text{razina}$
2381 - 4840	$V_{102} = 848739 + 346.47805 \times (\text{razina}-2380)$
4841 - 7290	$V_{102} = 1701075 + 347.233877 \times (\text{razina}-4840)$
7291 - 9750	$V_{102} = 2551798 + 346.939 \times (\text{razina}-7290)$
9751 - 12200	$V_{102} = 3405268 + 347.5151 \times (\text{razina}-9750)$
12201 - 14660	$V_{102} = 4256680 + 347.463 \times (\text{razina}-12200)$
14661 - 17110	$V_{102} = 5111439 + 347.84 \times (\text{razina}-14660)$
17111 - 19570	$V_{102} = 5963647 + 347.789 \times (\text{razina}-17110)$
19571 - 22020	$V_{102} = 6819208 + 347.30816 \times (\text{razina}-19570)$

$\rho_{te} =$	$0.567325 - 2.373E-6 \times (\text{tlak}-300)$
$\rho_{pe} =$	$2.151 + 1.8987E-4 \times (\text{tlak}-300)$
$Sr =$	$0.996 + (556 + 0.04114 \times (\text{tlak}-300))/10E6$

MASA DV101	$(V_{101} \times \rho_{te} \times Sr + (7661179-V) \times \rho_{pe} \times Sr)/1000$
MASA DV102	$(V_{102} \times \rho_{te} \times Sr + (7670113-V) \times \rho_{pe} \times Sr)/1000$

6.2. Obračun protoka

Protjecanje je gibanje fluida: kapljevina i plinova. Količina fluida što protječe u jedinici vremena je **protok** [2,45].

Volumni protok (qv) je volumen tekućine koja protječe u jedinici vremena. Jedinica volumnog protoka je $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$.

Maseni protok (qm) je masa tekućine što protječe u jedinici vremena. Jedinica masenog protoka je kg s^{-1} .

Za mjerilo protoka s **prigušnicom** kakav se koristi u DINI je karakterističan najveći diferencijalni tlak što rezultira velikom osjetljivošću. Takvim mjerilom određuje se volumni protok. Mjerenjem tlaka i temperature fluida odre-

đu se gustoća fluida. Maseni protok određuje se kao umnožak gustoće fluida i volumnog protoka.

Obračun protoka sirovina prema potrošačima, odnosno povrata u spremnik određuje se integracijom po vremenu vrijednosti mjerenih četiri puta u sekundi.

7. OCJENA USPJEŠNOSTI PROCESA ISKRCAJA ETILENA

Iz analize procesa iskrcaja etilena na terminalima DINA-Petrokemije može se utvrditi ocjena uspješnosti procesa koja se odnosi na:

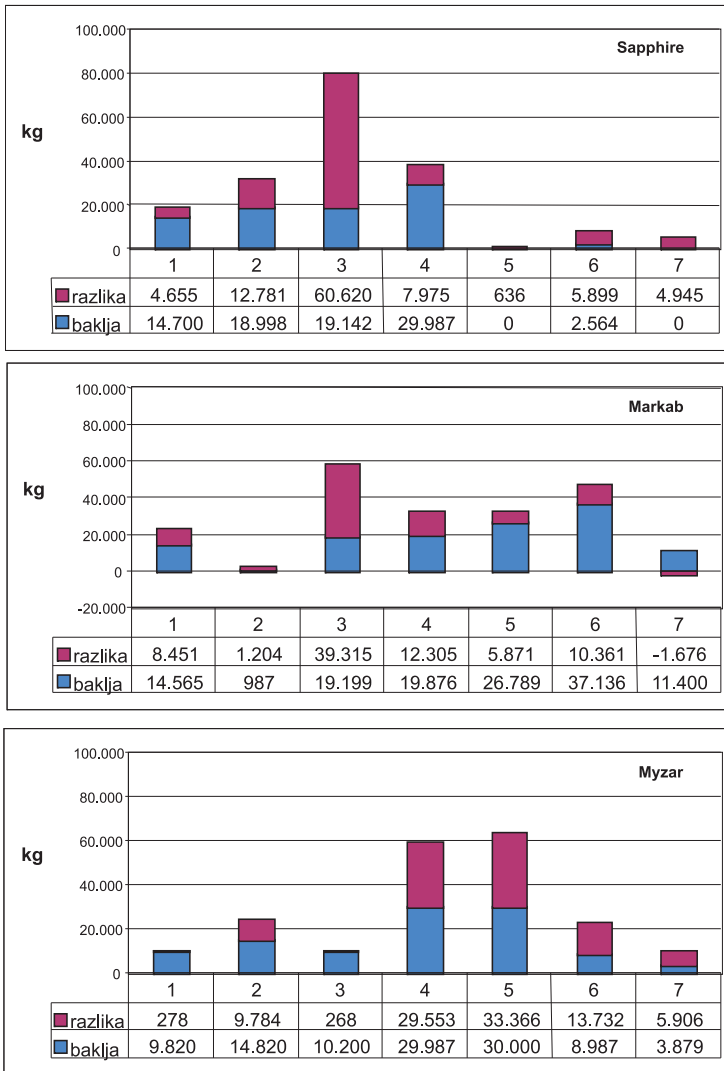
- količine etilena spaljene na baklji zbog nemogućnosti ukapljivanja,
- razlika između ukrcanih i iskrcanih količina etilena (vrijednost navedene u teretnici kao ukrcane količine i količine predane terminalu).
- Bitni parametri koji utječu na ocjenu i prate se pri iskrcaju etilena su:
- početna razina etilena u spremniku gdje se vrši iskrcaj (DV101 ili DV102),
- tlak na početku iskrcaja u spremniku gdje se izvodi iskrcaj,
- temperatura tereta na brodskoj prekrcajnoj ruci,
- temperatura na terminalu,
- protok prema LDPE postrojenju.

Određivanje utjecaja pojedinog parametra može se utvrditi uspoređujući odabrani parametar s ocjenom uspješnosti procesa.

Tablica 2. Prikaz teretnica brodova uključenih u analizu
Table 2 Table of bill of lading for included discharges process

	SYN MARKAB		SYN MYZAR		SAPPHIRE STAR	
	datum	teretnica/t	datum	teretnica/t	datum	teretnica/t
1	19. 03. 06	2.231.055	22. 08. 05	2.205.640	17. 11. 05	2.309.721
2	01. 05. 06	2.231.780	30. 08. 05	2.204.358	03. 12. 05	2.260.575
3	21. 05. 06	2.224.893	22. 05. 06	2.198.127	10. 12. 05	2.307.590
4	30. 06. 06	2.230.485	08. 09. 06	2.003.604	22. 04. 06	2.296.211
5	14. 08. 06	2.212.946	16. 09. 06	2.154.928	09. 07. 06	2.331.928
6	18. 08. 06	2.219.773	29. 10. 06	2.185.985	15. 07. 06	2.257.997
7	06. 10. 06	2.225.576	10. 11. 06	2.184.278	23. 07. 06	2.296.905

U ovom radu uspoređeni su procesi iskrcaja s tri broda *Syn Markab*, *Syn Myzar* i *Sapphire Star* koji su tijekom 2005. i 2006. godine dovozili etilen na terminal DINA - Petrokemije Omišalj. Analizirano je sedam prekrcajnih operacija za svaki brod. U tablici 2. navedeni su osnovni podaci iz teretnica za razmatrane brodove, a na slici 3. grafički je prikazana ocjena uspješnosti procesa iskrcaja etilena ovisno o brodu.

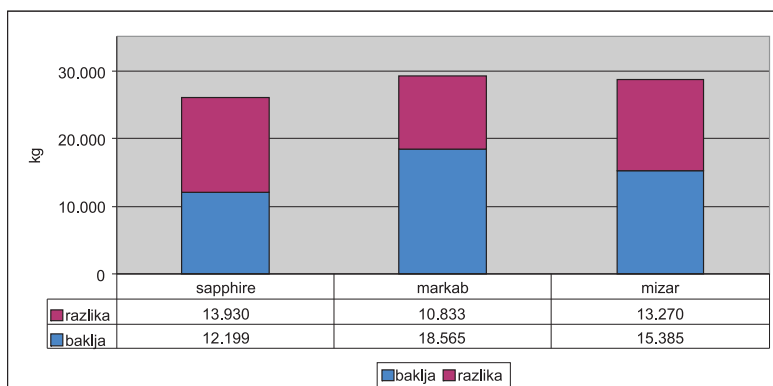


Slika 3. Ocjena uspješnosti procesa iskrcanja etilena ovisno o brodu
Figure 3 Relation of efficacy of process to discharge of ethylene to carrier

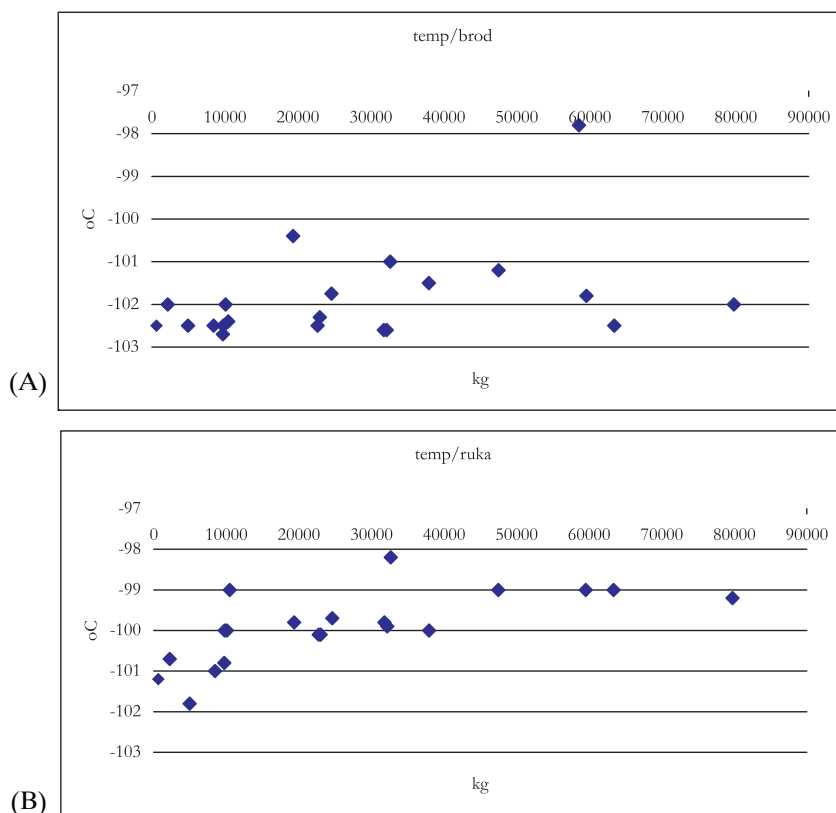
Iz slike 3. se može zaključiti da je najuspješniji iskrcaj bio iskrcaj broda *Sapphire* Stara 09. 07. 2006, a najneuspješniji, iskrcaj istog broda 10. 12. 2005.

Na slici 4. prikazane su prosječne vrijednosti procjene uspješnosti. Iz slike 4. je vidljivo da su prosječne ocjene uspješnosti, ovisno o brodu:

Sapphire Star	27.552 kg	1,25%
Syn Markab	29.977 kg	1,39%
Syn Mizar	27.258 kg	1,20%



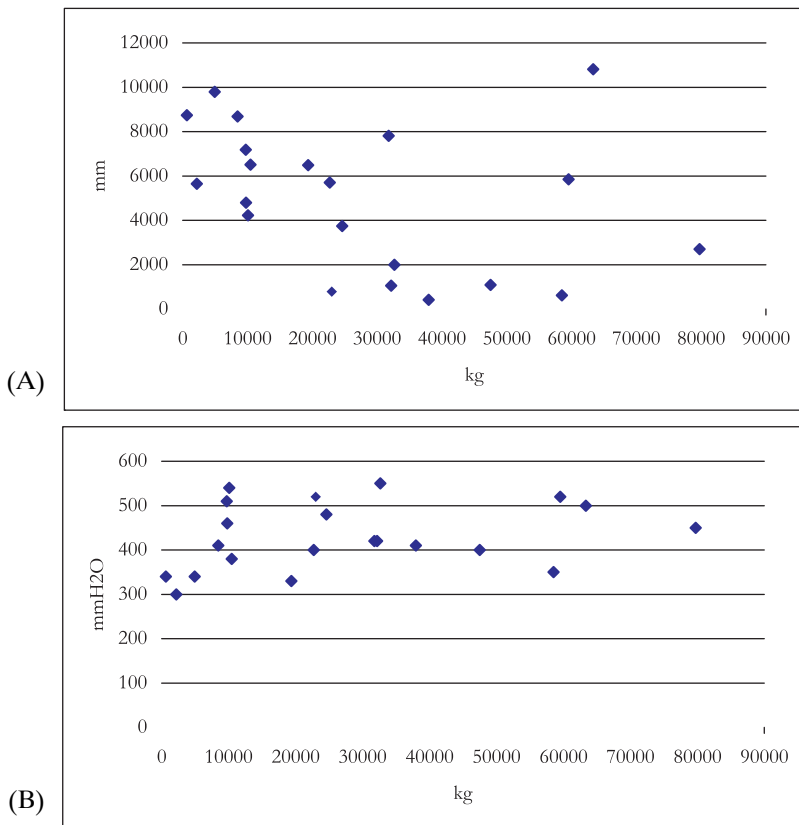
Slika 4. Prosječne vrijednosti ocjene uspješnosti ovisno o brodu
 Figure 4 Average of efficacy of process to discharge of ethylene for each carrier



Slika 5. Ovisnost ocjene uspješnosti o temperaturi izmjerenoj na brodu (A) i na kopnu (B)
 Figure 5 Relation of efficacy of process to discharge of ethylene to carrier's temperature (A) and temperature at loading arm (B)

Budući da su vrijednosti u granicama od 1,25% do 1,39%, može se zaključiti da uspješnost ne ovisi samo o brodu, već da postoje i drugi parametri koji određuju uspješnost procesa.

Slika 5. prikazuje ovisnost ocjene uspješnosti o temperaturi izmjerenoj na brodu i na kopnu (na prekrcajnim rukama). Iz slike 5. može se zaključiti da nema bitne ovisnosti između ocjene uspješnosti i temperature mjerene na brodu, dok ima bitne ovisnosti između ocjene uspješnosti i temperature izmjerene na kopnu. Razvidno je da su vrijednosti ocjene uspješnosti ispod prosječne vrijednosti ukoliko je temperatura izmjerena na kopnu ispod -100°C dok vrijednosti dobivaju nepoželjne veličine kada temperatura naraste iznad -99°C .



Slika 6. Ovisnost ocjene uspješnosti o početnoj razini u spremniku gdje se vrši iskrcaj (A) i tlaka (B)

Figure 6 Relation of efficacy of process to discharge of ethylene to initial level of ethylene (A) and pressure in tanks (B)

Slika 6. prikazuje ovisnost ocjene uspješnosti o početnoj razini u spremniku gdje se vrši iskrcaj i tlaku. Iz slike 6. je vidljivo da veća početna razina pogoduje uspješnosti procesa. Razina veća od 4.200 mm uzrokuje manje gubitke, dok iskrcaj kada je početna razina ispod 4.200 mm ide otežano i uz velike gubitke. Odstupanje od ovog pravila predstavlja iskrcaj broda *Syn Myzar* od 16. 09. 06., jer je u tom slučaju došlo do utjecaja visoke razine (u trenutku završetka iskrcaja razina u rezervoaru je bila preko 80% kapaciteta). Početni tlak ne utječe na uspješnost procesa iskrcaja etilena.

Iz slika 3. i 4. se može vidjeti da nema bitnih razlika u kvaliteti procesa prijevoza i skladištenja etilena na analiziranim brodovima te da analizirani brodovi ne mogu biti pouzdano mjerilo kvalitete procesa. Takav zaključak je i logičan jer su analizirani brodovi sličnih karakteristika, upravljani su iz istog poola, kapitalnu opremu održavaju isti ljudi, i dr.

Iz H/p dijagrama etilena je vidljivo da će ocjena uspješnosti procesa iskrcaja etilena biti bolja ukoliko je adijabatska ekspanzija bolja, a ona ovisi o temperaturi i tlaku etilena pri ulazu u spremnik. Budući da je tlak konstantan (ovisan o crpki), jedini parametar koji se može kontrolirati je temperatura tereta. Iz slike 5B se može zaključiti da ta temperatura ne smije biti veća od $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, ali mjerena s mjeracima na kopnu. To isto ne vrijedi za brodske mjerne instrumente jer omjer temperature na brodu i ocjene uspješnosti (Slika 5A) ne prikazuje istu ovisnost. Postavlja se pitanje je li moguće da dva mjerača temperature, postavljena na istoj cijevi, na udaljenosti od 10 m ne pokazuju ne samo istu ovisnost već ni istu vrijednost? Je li moguće da mjerac temperature na kopnu mjeri pravu vrijednost, a da sva tri instrumenta na tri broda daju krive podatke? Iz analize ocjene uspješnosti, nameće se upravo ta pretpostavka, da je jedini mjerodavni indikator temperature onaj na kopnu te da sva tri brodska mjerača pokazuju krive podatke.

Mjerači temperature kao i svi drugi mjerači imaju tvorničke certifikate ispravnosti i preciznosti, ali se tijekom rada poremete, te ih je stoga potrebno kontinuirano provjeravati i povremeno (obično jednom godišnje) baždariti baždarnim uređajima [3,50]. Mjerači tlaka (te razina i protoka koji rade principom mjerenja razlike tlaka) se relativno lagano provjeravaju i prebaždare tlačnim vagama, ali mjerači temperature se mogu provjeriti samo do temperature od $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ dok se baždariti ne mogu. Kako je u ovom slučaju, radna temperatura ispod $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, to znači da se mjerac temperature ne provjerava pri radnoj temperaturi već kod neke referentne temperature. Uzimajući u obzir činjenicu da mjerači temperature na brodu nisu pokriveni certifikatom o ispitivanju i ispravnosti, a da je mjerac kojim se mjeri temperaturi na DINA terminalu ugrađen 2005. godine i još uvijek ima važeće tvorničko ispitivanje, može se zaključiti da je temperatura mjerena na terminalu ispravna za razliku od temperatura mjerenih na brodu.

8. ZAKLJUČAK

Cilj ovog istraživanja bio je ocijeniti utjecajne parametre pri iskrcaju etilena na terminalu DINA - Petrokemije Omišalj.

Ocjena utjecajnih parametara razmatrana je u korelaciji s parametrima proizvodnih procesa, te međuovisnosti vrste broda i terminala.

Iz istraživanja proizlazi zaključak da deklarirana temperatura tereta mjerena na brodu nije točna. Za unapređenje procesa prijevoza etilena potrebno je zamijeniti mjerачe temperature, te ovisno o tom (ispravnom) mjerenju, dodatno pothladiti teret prije početka iskrcaja.

Na slikama 5A i 5B pokazano je stanje brodskog tereta, a na slikama 6A i 6B razvidna je spremnost kopnenih spremnika za prihvata tereta. Tlak u spremnike na početku iskrcaja, odnosno rad kopnenih rashladnih jedinica prikazan je na slici 6B. Budući da nema nikakve ovisnosti između tog parametra i ocjene upješnosti, pretpostavka je da rad rashladne jedinice ne utječe bitno na proces iskrcaja. S druge strane, iz slike 6A je razvidno da razina na početku iskrcaja bitno utječe na uspješnost procesa. Na početku iskrcaja razina u samom spremniku mora biti minimalno 4.200 mm. To se može povezati s tehnološkim rješenjem konstrukcije spremnika. Samo raspršivanje etilena na ulazu u spremnik izveden je pri razini od 6.000 mm. Ukoliko je razina viša od 6.000 mm, iskrcaj će biti uspješan, ukoliko je razina između 4.200 i 6.000, bit će zadovoljavajuće, a kad je razina ispod 4200 mm, proces se ne može uspješno voditi. Za uspješno odvijanje procesa iskrcaja etilena, potrebno je organizirati dolazak broda prije nego razina padne ispod 6.000 mm.

Istraživanje procesa iskrcaja etilena na terminalu DINA - Petrokemije u Omišlju potvrdilo je hipotezu da se proces može poboljšati ukoliko brodar bolje kontrolira temperaturu tereta i pripremi teret za predaju. S druge strane pravovremenim naručivanjem novog tereta terminal treba spriječiti pad razine ispod minimalno određenih vrijednosti.

LITERATURA

- [1] Beernaert, D., Quantity calculations, LPG and chemical gases, London, SIGTTO, 1997.
- [2] Bonfis, K.W., U. Kuipers, Razvoj novih tehnika mjerenja protoka, Procesna tehnika 1, 1990.
- [3] England M., Improved measurement of bulk liquids, Norfolk, Abacus International, 2001.
- [4] Dundović, Č, Lučki terminali, Rijeka, Pomorski fakultet u Rijeci, 2002.
- [5] Gray, R., Bulk liquefied gas by sea: the early years, London, SIGTTO, 2004.
- [6] ISO 7507-3, Petroleum and liquid petroleum products – Calibration of vertical cylindrical tanks, 1993.
- [7] Janović, Z., Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Zagreb, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, 2005.

- [8] Komadina, P., Tankeri, Rijeka, Pomorski fakultet u Rijeci, 1994.
- [9] Koprana M., Optimizacija rada rashladnog sustava etilena, vježbenička radnja, Omišalj, DINA, 1998.
- [10] Markušić I., Izvješće o ispitivanju br S-175/05, Sisak, ZIK, 2005.
- [11] Markušić I., Izvješće o ispitivanju br. S-176/05, Sisak, ZIK, 2005.
- [12] McGuire, G., B. White, Liquefied gas handling principles, London, SIGTTO, 1986.
- [13] MSSC, Ethylene, Ottawa, Minister of Supply and Services Canada, 1984.
- [14] Pravilnik o mjeriteljskim zahtjevima za automatska mjerila razine tekućine u nepokretnim spremnicima, Narodne novine 26/2005.
- [15] Robinson, E. R., A Review of LPG cargo quantity calculations, London, SIGGTO, 1985.

Summary

QUALITY ASSESSMENT OF THE ETHYLENE DISCHARGE AT THE DINA –PETROKEMIJA TERMINAL IN OMIŠALJ

The aim of this paper is to determine the ethylene discharge parameters that have an influence on the discharging process efficiency at the DINA – Petrokemija terminal in Omišalj.

The paper aims at analyzing the efficiency of the ethylene discharge at the DINA - Petrokemija terminal in Omišalj. Three tankers berthed at the Dina – Petrokemija in Omišalj have been used for the ethylene discharge analysis. Seven discharges per a ship have been analyzed.

The quality assessment of every single ethylene discharge has been analyzed correlated with the production process parameters on board a tanker (cargo temperature measured on board a tanker and ashore) and at the terminal (pressure and temperature measured in the tanks ashore).

The results obtained have shown that it is possible to make the ethylene discharge more efficient if the ship operator cools down the cargo additionally and if new cargo quantities are at the terminal on schedule.

A regular control of the measuring instruments especially of the temperature gauge at the loading point and the position of the temperature gauge in tanks is of utmost importance for an efficient ethylene discharge.

Key words: *ethylene, ethylene discharge, ethylene storage, ethylene discharge quantity calculation, quality assessment.*

Fabio Giacometti, B. Sc.

DINA- Petrokemija d. d. Omišalj

Poje 1

51513 Omišalj

Čedomir Dundović, Ph. D.

University of Rijeka

Faculty of Maritime Studies

Studentska 2

51000 Rijeka

Croatia