

Maja Fabulić Ruszkowski, Zoran Marić, Marko Radošević, Sanda Telen, Ljerka Bičanić

ISSN 0350-350X

GOMABN 48, 2, 189-203

Pregledni rad/Review

UDK 665.613.033.2 : 665.613.032(497.13) : 665.613.032(497.13) : .001.33

## KARAKTERIZACIJA DOMAĆIH NAFTAI

### Sažetak

*U radu su ispitana dva uzorka domaće nafte (nafta Slavonija i Moslavina) i uzorak plinskog kondenzata koji se koriste u preradi u RN Sisak. Određene su fizikalno-kemijske karakteristike uzorkovanih nafte, plinskog kondenzata i njihovih frakcija te je načinjena atmosferska i vakuumska destilacija pri čemu su korištene ASTM D 2892 i ASTM D 5236 metode.*

*Dobiveni podaci predstavljaju fizikalno kemijsku evaluaciju nafte u laboratorijskim uvjetima (ispitani su: destilacijska krivulja, sadržaj sumpora, fizikalno kemijska svojstva frakcija, oktanski broj benzinskih frakcija, ...) koji su sastavni dio baze podataka o naftama (eng. crude oil assay). Navedeni podaci korisni su za optimalno vođenje procesa atmosferske destilacije i vakuum destilacije u RN Sisak, za izbor tehnološkog modela rada u rafineriji, odnosno za optimiranje prerade pomoću matematičkih modela.*

*Uspoređene su krivulje destilacije, gustoće i sumpora domaćih nafte i plinskog kondenzata rađene u razdoblju od 30-ak godina.*

## CHARACTERIZATION OF DOMESTIC CRUDE OILS

### Summary

*The work comprises processing of the Slavonija and Moslavina crude oil and gas condensate samples used in the Sisak Oil Refinery production. The physical and chemical characteristics of crude oils, gas condensate and their fractions were determined. Laboratory distillation was carried out in accordance with ASTM D 2892 and ASTM D 5236.*

*The obtained data are used for preparation of crude oil assays, e.g. for optimisation of atmosphere and vacuum distillations in the Sisak Oil Refinery production.*

*The distillation curves, density and sulphur curves, made during the period of thirty years, were compared.*

## 1. Uvod

Kemijski sastav nafte vrlo je kompleksan i ovisi o starosti i fazi razvoja kerogena, bez obzira na porijeklo sirovine. Detaljna studija svojstava potencijalnih produkata nastalih destilacijom sirove nafte ima primarno tehničku, ali i ekonomsku vrijednost jer upućuje na izbor pri selekciji sirovine za različite rafinerijske jedinice i odabir radnih uvjeta u skladu s potrebama tržišta na najbolji mogući način<sup>1</sup>.

U radu su obrađena dva uzorka domaće nafte i uzorak plinskog kondenzata koji se koriste u preradi u RN Sisak. Domaća nafta se sastoji od nafte Moslavina, nafte Slavonija i plinskog kondenzata. Nafta Moslavina se doprema iz sjeverozapadnog dijela Hrvatske u RN Sisak naftovodom, a nafta Slavonija iz istočnog dijela Hrvatske brodom. Plinski kondenzat (PK) se dobiva iz plinsko-kondenzatnih ležišta u Podravini. Domaće nafte eksploatiraju se iz 711 bušotina smještenih u 34 naftna polja. U Hrvatskoj je 2007. god. proizvedeno 596 013 t nafte i 283 052 t plinskog kondenzata. Tijekom 2007. god. prerađeno je 789 000 t domaće nafte. Prerada domaće nafte u RN Sisak čini oko 45 % ukupne prerade ove rafinerije, što predstavlja 15 % ukupne prerade u hrvatskim rafinerijama<sup>2,3</sup>.

## 2. Eksperimentalni dio

### 2.1 Sirovine

Naftu Moslavina čine nafte koje se dobivaju iz naftnih polja a sakupljaju se u otpremnim stanicama Pavljani, Šandrovec, Graberje, Žutica, Stružec i Jamarice (tablica 1). U 2006 . godini prerađeno je 465 000 t nafte Moslavina, što čini 55 % ukupno prerađene domaće nafte. Nafta Slavonija uobičajeno se priređuje miješanjem nafte sakupljenih u otpremnoj stanici Beničanci i Đeletovci u omjeru 56 % m/m : 44 % m/m. U 2006. godini prerada nafte Slavonija činila je 20 % ukupne prerađene domaće nafte.

Uzorak plinskog kondenzata sastavljen je od smjesa plinskih kondenzata plinskih stanica Molve, Kalinovac i Stari Gradac. Plinski kondenzat dodaje se u naftu Moslavina u količini od 20-30 % te ova smjesa dolazi u RN Sisak gdje joj se dodaje nafta Slavonija. U 2006 . godini prerada plinskog kondenzata činila je 22 % ukupno prerađene domaće nafte. U tablici 2 dana su fizikalno kemijska svojstva ispitanih nafte i plinskog kondenzata. Prema klasifikaciji nafte prema gustoći obje nafte ubrajaju se u nafte srednje gustoće. Prema sadržaju krutih parafina nafte su srednjoparafinske<sup>4,5</sup>.

Na slici 1 prikazan je sadržaj sumpora u ispitanim uzorcima nafte i plinskog kondenzata. Oba uzorka nafte predstavljaju niskosumpornu naftu koja daje značajno bolje prinose lakih i srednjih frakcija od prisutnijih visokosumpornih nafte na tržištu<sup>6</sup>.

Elementarna živa javlja se u određenoj količini u plinskom kondenzatu (slika 2). Važno je odrediti sadržaj žive kako bi se moglo pratiti njeno kretanje u frakcijama destilacije, posebice u lakim destilatima kao što je laki benzin. Problem sadržaja žive u frakciji lakog benzina dobivenog iz plinskog kondenzata rješava se obradom lakog benzina tehnikom dvostupnjevite adsorpcije žive u RN Sisak.

Tablica 1: Sastav nafte Moslavina

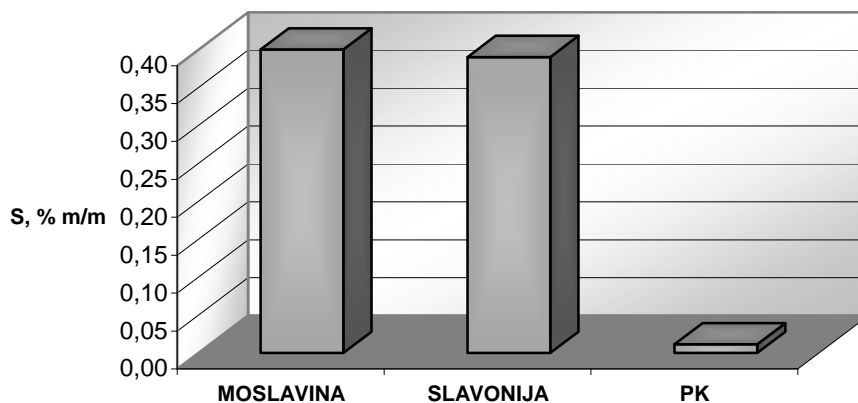
Table 1: Composition of crude oil Moslavina

Naftno polje Crude oil field	Udio u nafti Moslavina, % m/m Portion in crude oil Moslavina, % m/m
Stružec	22,43
Jamarica	18,04
Graberje	21,72
Žutica	17,36
Pavljani	0,98
Sandrovec	19,45

Tablica 2: Karakteristike ispitanih nafte

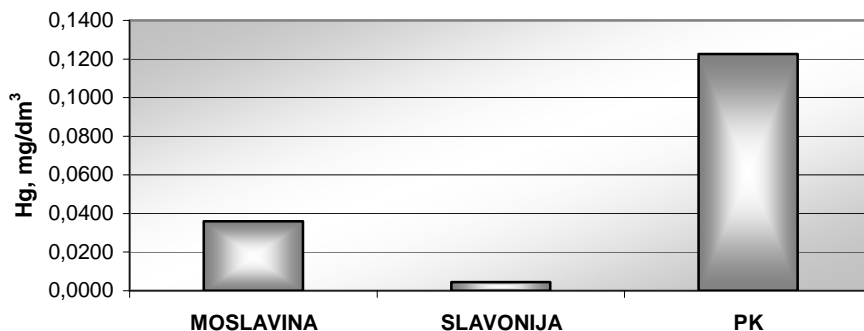
Table 2: Characteristics of testing crude

Karakteristike Characteristics	Nafta Moslavina Crude oil Moslavina	Nafta Slavonija Crude oil Slavonija	Plinski kondenzat Gas condensate
Gustoća, density, 15 °C, kg/dm <sup>3</sup> , (ASTM D 5002)	0,8453	0,8746	0,7574
°API (DMA 4500)	35,74	30,15	55,16
Voda, water, % m/m (ASTM D 4006e1),	< 0,5	< 0,5	0,0
Tlak para, RVP, kPa	23,0	29,0	60
Tecište, pour point, °C (ASTM D 97)	+10	-3	-11
Sumpor, sulphur, % m/m (HRN EN ISO 20884)	0,400	0,390	0,0114
Parafini, parafines, % m/m (UOP 46),	6,9	7,76	1,06
Viskoznost, viscosity, 20 °C mPa s (ASTM D 445)	5,780	20,048	0,854
Viskoznost, viscosity, 20 °C mm <sup>2</sup> /s (ASTM D 445)	6,780	23,007	1,133
Koksni ostatak, carbon residue (10 % - tnog destilata, of 10 % distillate)	2,31	4,211	0,0
Količina pepela, ash content, % m/m	0,0	0,019	0,0
Asfalteni, % m/m	0,48	1,74	0,0
Živa, mercury, mg/dm <sup>3</sup>	0,0360	0,0045	1,0741
ASTM destilacija (ASTM D 86) početak, IBP, °C	55,4	59,7	43,2
Prinos, yield 10% v/v	121,1	149,1	87,8
20 % v/v	154,5	208,1	107,5
30 % v/v	194,4	264,6	124,7
40 % v/v	242,7	306,0	144,1
50 % v/v	287,9	347,8	168,3
60 % v/v	332,7	364,5	197,5
70 % v/v	-	369,1	233,4
90 % v/v	-	-	366,3
Kraj, FBP, °C	357,9	370,2	366,3



Slika 1: Sumpor u ispitanim naftama i plinskom kondenzatu

Figure 1: Sulphur in tested crude oils and gas condensate



Slika 2: Živa u ispitanim naftama i plinskom kondenzatu

Figure 2: Mercury in tested crude oils and gas condensate

## 2.2 Korištene metode

Za destilaciju nafte korištena je ASTM D 2892 standardna test metoda za destilaciju sirove nafte (15 teoretskih tavana u koloni) <sup>7</sup>. Ova metoda upotrebljava se za destilaciju stabilizirane nafte do temperature 400 °C AET (atmosferski ekvivalentna temperatura). Metoda destilacije naziva se TBP (eng. true boiling point) – prava temperatura vrelišta. Na TBP uređaju s frakcijskom kolonom i omjerom pretoka 5:1 destilacija se provodi do 400 °C (atmosferska i vakuumaska destilacija), a zatim se

nastavlja pod još višim vakuumom na Potstill uređaju prema ASTM D 5236 standardnoj test metodi za destilaciju. Osim sirove nafte, pomoću ove metode mogu se destilirati naftne frakcije, ostaci i sintetičke smjese<sup>8</sup>. Maksimalna ostvariva AET ovisi o vrijednosti topline smjese i u većini slučajeva dostiže oko 570 °C.

Proces destilacije uzoraka nafte započinje postupkom debutanizacije nafte. Destilacija započinje od 15 °C te se odvija paralelno s debutanizacijom do 65 °C. Destilacija se nastavlja do 370 °C na TBP uređaju pod atmosferskim tlakom te tlakom od 100 i 10 Torr-a, a zatim do 570 °C pri tlaku od 1 i 0,2 Torr-a na Potstill uređaju. Frakcije destilacije uzimane su na sljedeći način: laki benzin (<80 °C), teški benzin (80-175 °C), petrolej (175-225 °C), lako plinsko ulje (LPU) (225-340 °C), teško plinsko ulje (TPU) (340-370 °C), atmosferski ostatak (AO) (>370 °C), vakuum lako plinsko ulje (VLPU) (370-430-570 °C), vakuum teško plinsko ulje (VTPU) (430-570 °C) i vakuum ostatak (VO) (>570 °C).

Dobiveni rezultat destilacije domaćih nafte i plinskog kondenzata prikazan je u obliku destilacijske krivulje koja izražava ovisnost temperature (T) o masenom udjelu destiliranog produkta (% m/m). Ispitane nafte uspoređene su na osnovi dobivene materijalne bilance i prinosa produkata frakcija.

Za destilaciju uzoraka nafte korišten je „EuroDist System ASTM-D 2892 TBP uređaj“ i „EuroDist System ASTM-D 5236 Potstill uređaj“. Oba uređaja u potpunosti su automatizirana i koriste EuroDist Control software koji omogućuje praćenje i regulaciju procesa destilacije te bilježenje podataka mjerenja.

### 2.3 Ostale analize

Sadržaj sumpora u naftama i frakcijama nafte određen je metodom za određivanje sumpora pomoću WDX-ray spektrometra (HR EN ISO 20884 metoda). IOB (istraživački oktanski broj) i MOB (motorni oktanski broj) lakog i teškog benzina određeni su HRN EN 5164 metodom i HRN EN 5163 metodom u RN Sisak. Cetanski broj određen je HRN EN 5165 metodom.

## 3. Rezultati i rasprava

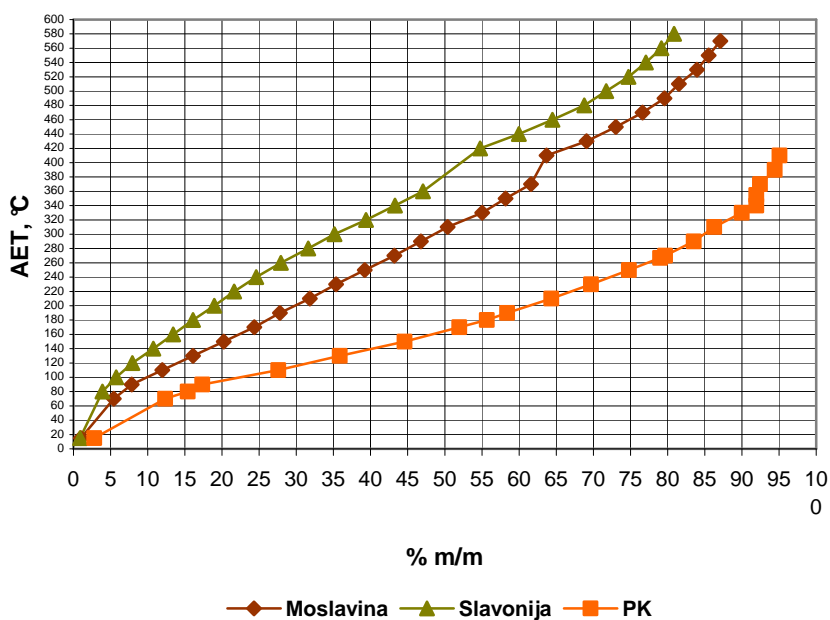
### 3.1 Destilacijske krivulje, materijalne bilance i prinosi frakcija

U usporedbi s naftom, plinski kondenzat sastoji se uglavnom od lakih i srednjih frakcija. Destilacija plinskog kondenzata rađena je do 370 °C (destilacija pravog vrelišta ili TBP destilacija). Prinosi pojedinih frakcija dobiveni iz TBP i Potstill destilacije dani su u tablici 3. Najviše plinske frakcije dobiveno je iz plinskog kondenzata. Značajno više prinosa lakog i teškog benzina, petroleja te LPU dobiveno je iz plinskog kondenzata što je bilo i očekivano. Slijede prinosi navedenih frakcija iz nafte Moslavina te iz nafte Slavonija. Prinosi LPU približno su isti kod sva tri ispitana uzorka. Prinos TPU najmanji je kod plinskog kondenzata, kao i prinos AO. Znatno viši prinos AO dobiven je iz nafte Slavonija. Iz nafte Slavonija dobiveni su i viši prinosi VLPU i VTPU, kao i VO.

Destilacijska krivulja dobivena iz podataka spojenih TBP i Potstill destilacije ispitanih nafte i plinskog kondenzata s rezovima po 20 °C pri kazana je na slici 3.

Tablica 3: Prinosi naftnih frakcija dobivenih iz destilacija  
 Table 3: Yields of the crude oils fractions from distillations

Frakcija, % m/m Fraction, % m/m	Nafta Moslavina Crude Oil Moslavina	Nafta Slavonija Crude oil Slavonija	Plinski kondenzat Gas condensate
plin, gas	0,81	0,84	3,08
laki benzin (IBP-80 °C), light naphtha	4,85	2,97	12,62
teški benzin (80-175 °C), heavy naphtha	18,79	11,85	38,35
petrolej (175-225 °C), kerosene	9,19	6,92	14,73
LPU (225-340 °C), LGP	23,29	23,49	22,27
TPU (340-370 °C), HGO	4,01	3,53	0,57
AO (> 370 °C), AR	37,78	49,59	3,05
VLPU (370-430 °C), VLGO	7,75	10,58	-
VTPU (430-570 °C), VHGO	18,27	21,44	-
VO (> 570 °C), VR	11,56	17,45	-

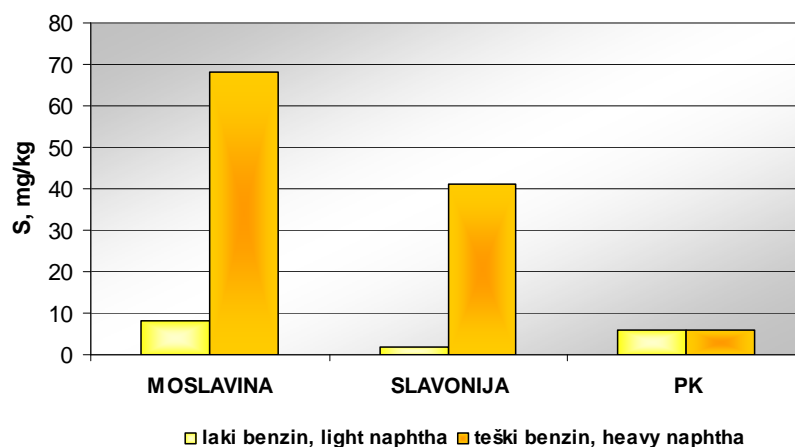


Slika 3: Destilacijske krivulje ispitanih nafti i plinskog kondenzata  
 Figure 3: Distillation curves of tested crude oils and gas condensate

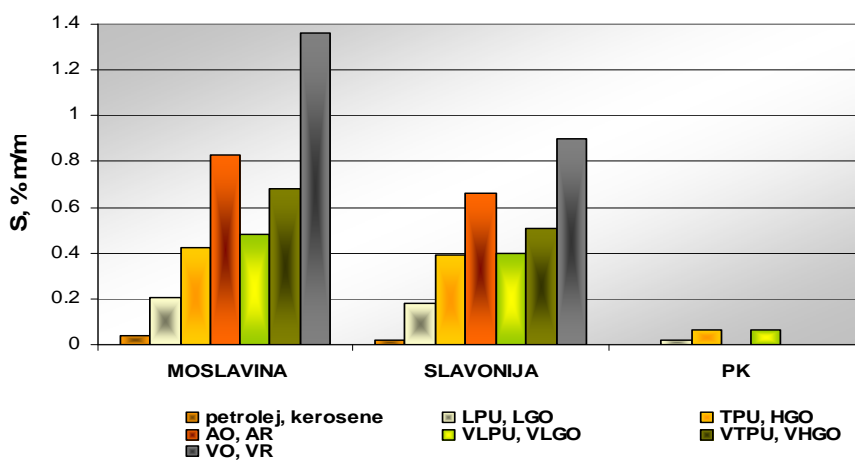
### 3.2 Analiza sumpora u naftnim frakcijama

U lakim i teškim benzinima dobivenim iz sva tri testirana uzorka nalazi se mala količina

količina sumpora (od 6mg/kg u lakom i do 68 mg/kg u teškom benzinu). Najveća se količina sumpornih spojeva raspodijeli između teških frakcija i ostataka u obliku benzotiofena i naftenofenantrena, molekula koje imaju nekoliko naftenskih i aromatskih prstena obično vezanih na pojedini atom sumpora<sup>1</sup>. Važno je određivanje sumpora u plinskim uljima iz kojeg se mogu planirati radni uvjeti desulfurizacijskih jedinica. U svim srednjim i teškim frakcijama nafte Moslavina nalazi se najveći sadržaj sumpora u odnosu na frakcije iz nafte Slavonija i PK. Najviše sumpora od svih ispitanih frakcija nalazi se u AO, odnosno VO.



Slika 4: Sumpor u lakom i teškom benzinu  
Figure 4: Sulphur in light and heavy naphtha

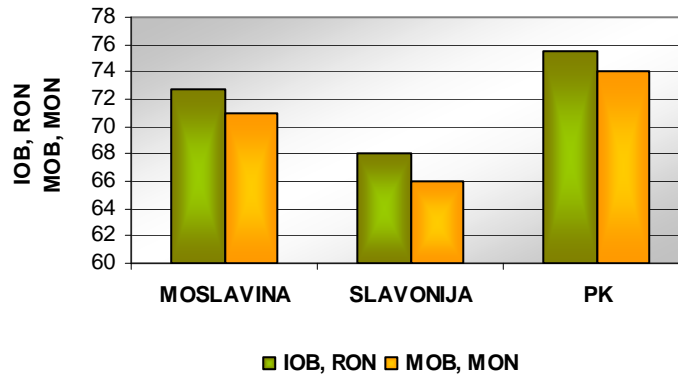


Slika 5: Sumpor u srednjim i teškim frakcijama  
Figure 5: Sulphur in middle and heavy fractions

### 3.3 IOB i MOB benzina i cetanski broj petroleja

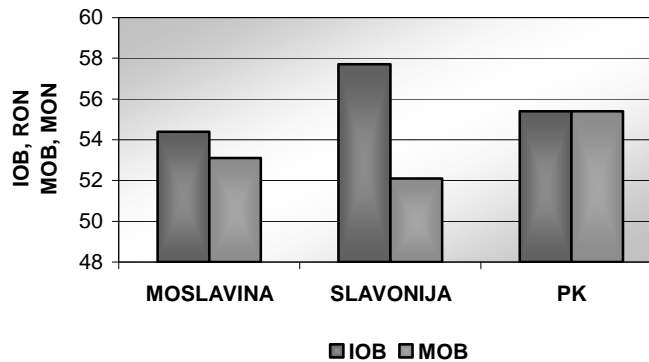
Na slici 6 i 7 prikazane su vrijednosti za IOB i MOB u lakom i teškom benzinu. Najviši IOB i MOB određen je u lakom benzinu iz plinskog kondenzata dok je najviši IOB u teškom benzinu dobiven iz nafte Slavonija.

Na slici 8 prikazana je vrijednost cetanskog broja petroleja i LPU. Najviši cetanski broj određen je u petroleju nastalom iz plinskog kondenzata, dok je najviši cetanski broj nađen u LPU nastalom iz nafte Moslavina<sup>6</sup>.



Slika 6: IOB i MOB u lakom benzinu

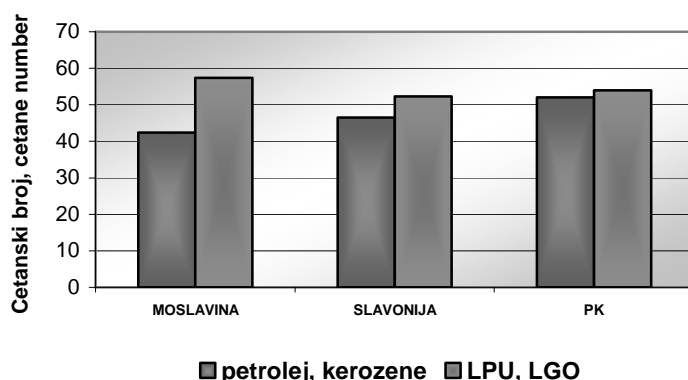
Figure 6. RON and MON in light naphtha



Slika 7: IOB i MOB u teškom benzinu

Figure 7: RON and MON in heavy naphtha





Slika 8: Cetanski broj u petroleju i LPU

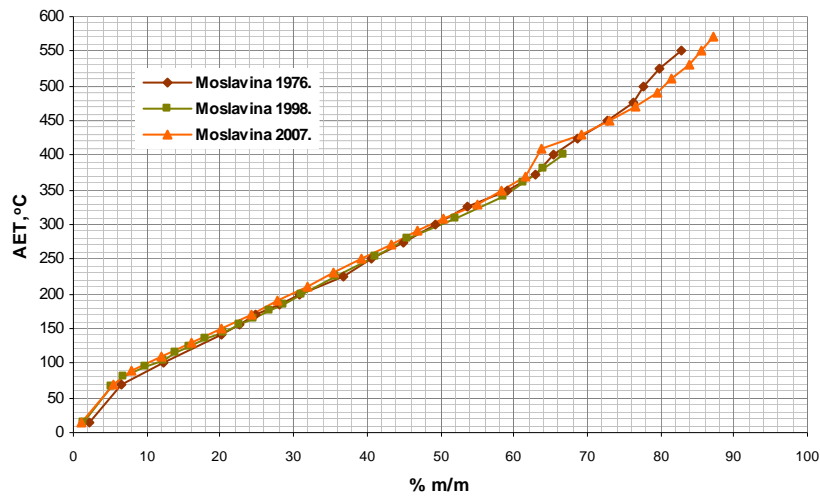
Figure 8: Cetane number in kerosene and LGO

### 3.4 Usporedbe analiza nafte prije tridesetak, desetak godina i danas

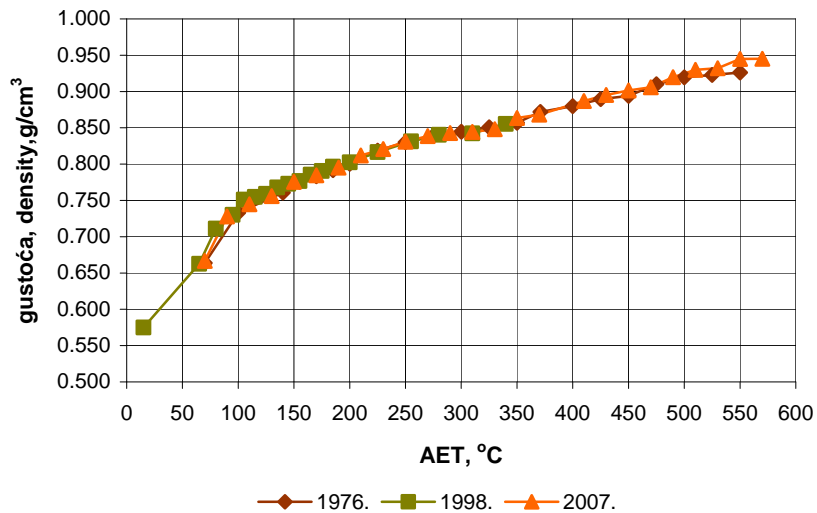
U radu su uspoređene krivulje destilacije domaćih nafte izrađene prije 30 i 10 godina s podacima iz 2007. i 2008. godine. Na slici 9 prikazane su destilacijske krivulje nafte Moslavina izrađene 1976., 1998. i 2007. godine<sup>6, 9,10</sup>. Krivulje destilacije gotovo se u potpunosti poklapaju. Na slici 10 prikazana je krivulja gustoće za navedene godine, a na slici 11 krivulja sadržaja sumpora dobivena 1976. i 2007. Krivulje gustoće se gotovo u potpunosti poklapaju, dok je kod krivulja sadržaja sumpora došlo do malog razilaženja kod viših frakcija, vjerojatno zbog korištenja različitih metoda određivanja sumpora.

Na slikama 12, 13 i 14 prikazane su destilacijske krivulje te krivulje gustoće i sumpora nafte Slavonija od 1976. do danas<sup>6, 11, 12, 13</sup>. Osim malog odstupanja kod destilacijske krivulje iz 1976. podaci o destilaciji vrlo se dobro slažu. Krivulje gustoće pokazuju zadovoljavajuće slaganje. Krivulje sadržaja sumpora poklapaju se samo do cca 250 °C, nakon čega se uočava velika razlika između podataka dobivenih 1976. i podataka dobivenih 2007. i 2008. Nekad je nafta Slavonija bila sastavljena od nafte tipa Beničanci koja sadrži veću količinu sumpora, dok je danas nafta Slavonija sastavljena od nafte tipa Beničanci i tipa Đeletovci koji ima znatno niži sadržaj sumpora. Porastom temperature vrenja nafte sumporni spojevi koncentriraju se u težim frakcijama te je stoga došlo do razilaženja krivulja sadržaja sumpora.

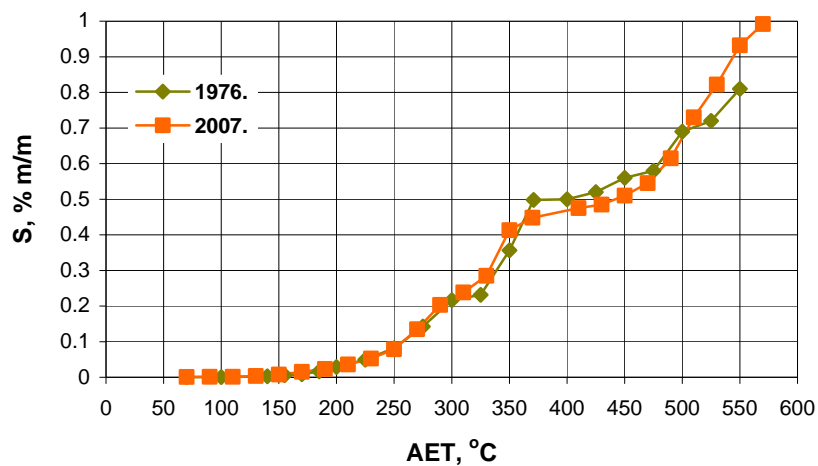
Na slikama 15 i 16 prikazane su destilacijske krivulje te krivulje gustoće plinskog kondenzata iz 1994. i 2007. godine<sup>6, 14</sup>. Na krivulji destilacije uočava se isti trend uz zaključak da je krivulja dobivena 1994. vjerojatno pomaknuta radi gubitka lakših frakcija prilikom uzorkovanja, transporta, rukovanja ili destilacije. Zaključuje se da nije došlo do značajne promjene u kvaliteti i sastavu nafte Moslavina i plinskog kondenzata tijekom zadnjih 30-ak godina, osim kod nafte Slavonija u sadržaju sumpora koja je dodatkom nafte Đeletovci postala nafta s manjim sadržajem sumpora u odnosu na naftu Moslavina.



Slika 9: Destilacijske krivulje nafte Moslavina iz 1976., 1998. i 2007. godine  
 Figure 9: Distillation curves of Moslavina crude oil from the year 1976, 1998, 2007

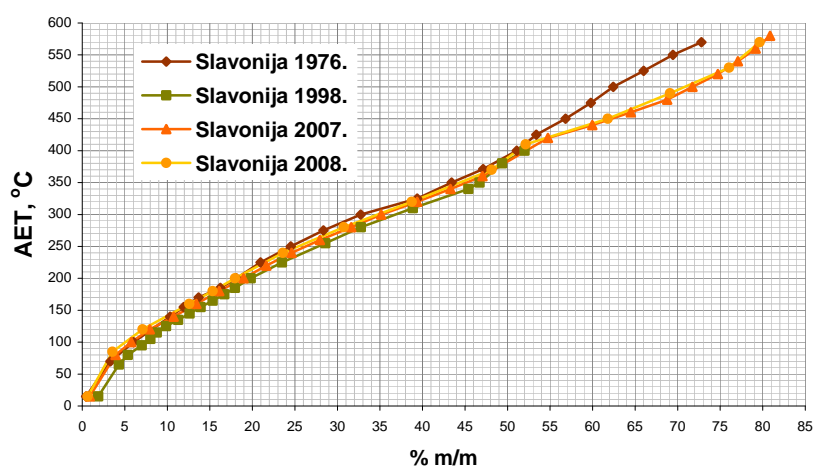


Slika 10: Krivulja gustoće nafte Moslavina iz 1976., 1998. i 2007. godine  
 Figure 10: Density curves of Moslavina crude oil from the year 1976, 1998 and 2007



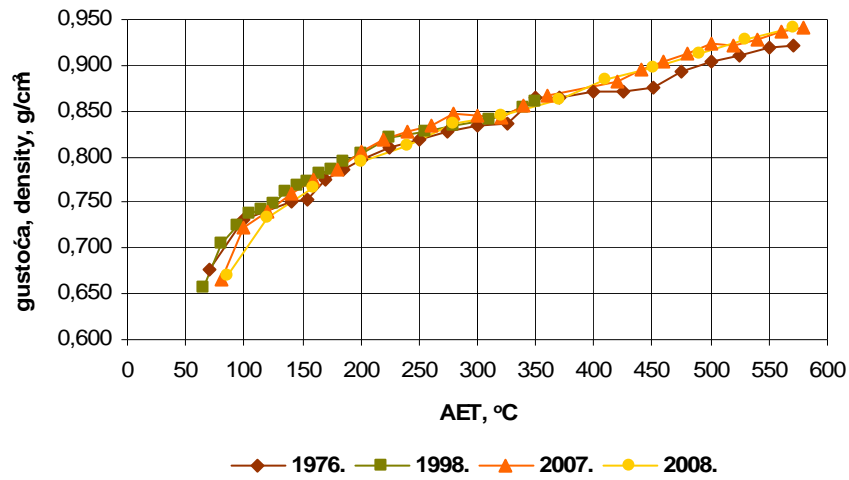
Slika 11: Krivulja sadržaja sumpora nafte Moslavina iz 1976. i 2007. godine

Figure 11: Sulphur content curves of Moslavina crude oil from the year 1976, 2007

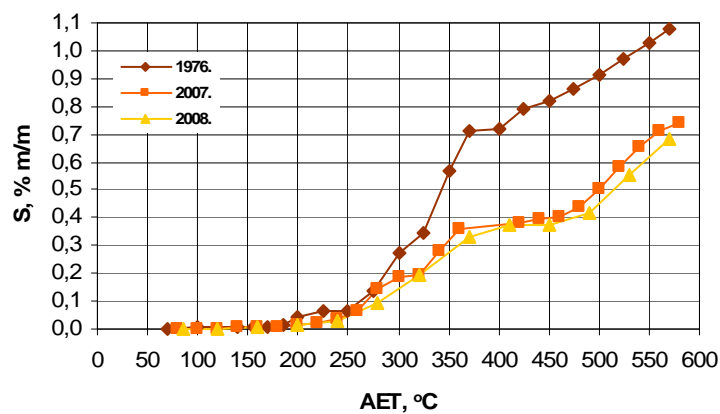


Slika 12: Destilacijske krivulje nafte Slavonija iz 1976., 1998., 2007. i 2008. godine

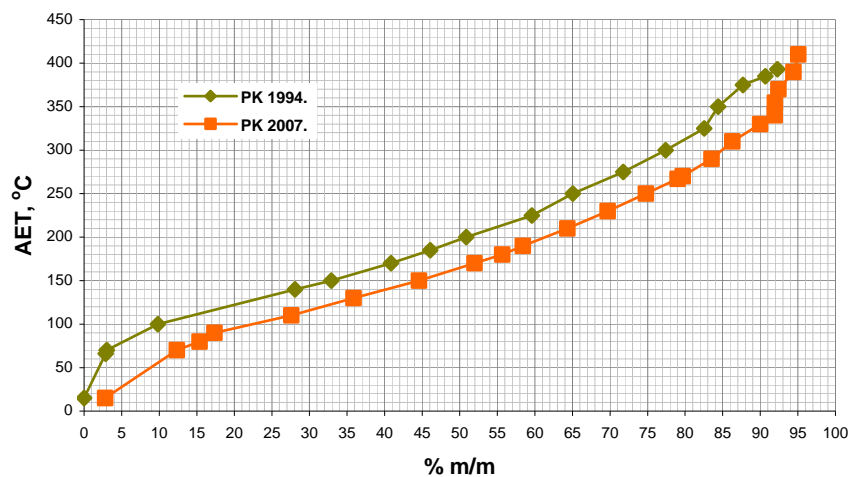
Figure 12: Distillation curves of Slavonija crude oil from the y. 1976,1998,2007,2008



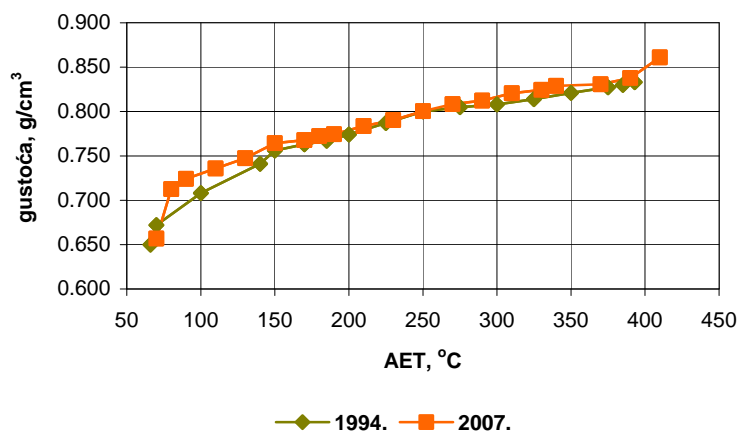
Slika 13: Krivulja gustoće Slavonija nafte iz 1976., 1998., 2007. i 2008. godine  
 Figure 13: Density curves of Slavonija crude oil from the year 1976,1998,2007,2008



Slika 14: Krivulja sadržaja sumpora nafte Slavonija iz 1976., 2007. i 2008. godine  
 Figure 14: Sulphur content curves of Slavonija crude oil from the y. 1976, 2007,2008



Slika 15: Destilacijske krivulje plinskog kondenzata iz 1994 . i 2007. godine  
 Figure 15: Distillation curves of gas condensate from the year 1994 and 2007



Slika 16: Krivulja gustoće plinskog kondenzata iz 1994 . i 2007. godine  
 Figure 16: Density curves of gas condensate from the year 1994 and 2007

#### 4. Zaključci

Na osnovi podataka dobivenih iz destilacijske krivulje i prinosa pojedinih naftnih frakcija uspoređene su domaće nafte i plinski kondenzat kao važne sirovine u preradi RN Sisak. Navedeni podaci korisni su za optimalno vođenje procesa atmosferske destilacije i vakuumske destilacije u RN Sisak, odnosno za optimiranje prerade pomoću matematičkih modela. Dobiveni podaci mogu se koristiti za korekciju postojećih baza podataka o naftama.

Obje domaće niskosumporne nafte ostvaruju dobre prinose i raspodjelu lakih i srednjih frakcija. Najbolja raspodjela i prinos lakih produkata ostvarena je iz plinskog kondenzata te nafte Moslavina. Dobiveni rezultati potvrđuju vrijednost i kvalitetu domaće niskosumporne nafte te opravdanost njene eksploatacije i prerade.

Pokazano je da se nafta Moslavina i plinski kondenzat nisu značajnije mijenjali te da su praćena svojstva ostala nepromijenjena tijekom zadnjih tridesetak godina, dok je nafta Slavonija dodatkom nafte tipa Đeletovci postala nafta s manjim sadržajem sumpora.

Analitičke tehnike i metode korištene pri analizi naftnih frakcije od velike su koristi pri davanju potpune slike o sastavu, strukturi i svojstvima određenih nafti.

#### Literatura/References

1. Wauquier J-P., Crude Oil Petroleum Products Process Flowsheets, Editions Technip, Paris, 1995
2. Godišnje Inino izvješće 2006.
3. Godišnje Inino izvješće 2007.
4. McKetta J., editor, Petroleum Processing Handbook, Marcel Dekker, Inc., New York 1992
5. Riazi M. R., ASTM Characterization and Properties of Petroleum Fraction, First Edition, ASTM Stock Number MNL50, Philadelphia, 2005
6. Radošević M., Fabulić Ruszkowski M., Telen S.: Karakterizacija domaćih nafti, elaborat INA, Sektor istraživanja i razvoja, 2007.
7. Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column), ASTM D 2892
8. Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method) ASTM D 5236
9. Grupa autora, Nafta Moslavina, Karakteristike i ocjena sirovine, INA-RZ razvoj i istraživanje, 1976.
10. Santrač I., Balač Z., Klaić R., Nafta Moslavina, frakcionacija i osnovne analize, INA-RN Sisak, 1998.
11. Grupa autora, Nafta Slavonija, Karakteristike i ocjena sirovine, INA-RZ razvoj i istraživanje, 1976.

12. Santrač I., Balač Z., Klaić R., Nafta Slavonija, frakcionacija i osnovne analize, INA RN Sisak, 1998.
13. Radošević M., Fabulić Ruszkowski M., Telen S.: Nafta Slavonija, elaborat INA, Sektor istraživanja i razvoja, 2008.
14. Grupa autora, Plinski kondenzat Molve, INA RN Sisak, Sektor razvoja, Služba razvoja proizvoda, 1994

UDK	ključne riječi	key words
665.613.033.2	klasifikacija naftnih sirovina po baznom sastavu	crude oil classification and characterization
665.613.032(497.13)	naftna sirovina Moslavina	crude oil Moslavina
665.613.032(497.13)	naftna sirovina Slavonija	crude oil Slavonija
.001.33	gledište i metoda karakterizacije	characterization viewpoint and methods

#### **Autori/Authors**

mr. sc. Maja Fabulić Ruszkowski<sup>1</sup>, dipl. ing., e-mail: maja.fabulic-ruszkowski@ina.hr

Zoran Marić<sup>1</sup>, Marko Radošević<sup>1</sup>, Sanda Telen<sup>1</sup>, Ljerka Bičanić<sup>2</sup>

<sup>1</sup> INA d.d., Sektor istraživanja i razvoja, Zagreb

<sup>2</sup> INA Rafinerija nafte Sisak, Sisak

#### **Primljeno/Received**

11.11.2008.

#### **Prihvaćeno/Accepted**

3.3.2009.