

Domaća nafta prije 30 godina i danas (analiza i destilacija)

M. Fabulić Ruszkowski, M. Radošević, Š. Podolski, R. Gorup, Z. Marić

PROFESSIONAL PAPER

U radu su analizirani uzorci domaće nafte Slavonija i Moslavina te 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 vakuum destilacija pri čemu su korištene ASTM D 2892 i ASTM D 5236 metode.

Dobiveni podaci predstavljaju fizikalno-kemijsku evaluaciju nafte u laboratorijskim uvjetima iz kojih proizlaze baze podataka o naftama (eng. crude oil assay-I). Navedeni podaci koriste se pri optimiranju prerade RN Sisak pomoću matematičkih modela. Ukazano je na vrijednost domaćih nafte kao kvalitetne nisko sumporne sirovine.

Iz uspoređenih krivulja destilacije, gustoće i sumpora domaćih nafte i plinskog kondenzata rađenih kroz period od 30-tak godina, zaključeno je da nije došlo do značajnih promjena u sastavu nafte i plinskog kondenzata.

Ključne riječi: domaća nafta, naftne frakcije, destilacija

1. UVOD

Nafta je kapljevita do polučvrsta prirodna tvar, nalazi se pretežito u zemljinoj kori i po kemijskom sastavu veoma je složena smjesa nekoliko tisuća ugljikovodika, a uvijek sadrži i sumporove, dušikove i kisikove organske spojeve. Sastav i svojstva nafte iz istog područja, a različitog ležišta mogu se međusobno i znatno razlikovati.

Za dobivanje cjelovitog uvida u kvalitetu i preradbene pokazatelje nafte potrebno je analizirati sve naftne destilacijske frakcije kao i ostatak, odnosno izraditi detaljnu studiju karakterizacije nafte i naftnih frakcija (eng. crude oil assay). Ta studija, pored tehničke ima i ekonomsku vrijednost jer olakšava izbor pri odabiru sirovine za rafinerijske jedinice i procesnih uvjeta u skladu s potrebama tržišta.¹⁴

U radu su analizirane dvije domaće nafte i plinski kondenzata koji se koriste u preradi u RN Sisak. Domaća nafta smjesa je nafte Moslavina i Slavonija te plinskog kondenzata.

Domaće nafte eksploatiraju se iz preko 700 bušotina smještenih u 35 naftnih polja. U Hrvatskoj je 2008. god. proizvedeno 554 777 t nafte i 280 603 t plinskog kondenzata. U 2008. god. prerađeno je 765 000 t domaće nafte. Prerada domaće nafte u RN Sisak čini oko 45% ukupne prerade ove rafinerije, što predstavlja 17,7% ukupne prerade u Ininim rafinerijama.

Nažalost se proizvodnja i prerada domaće nafte smanjuje iz godine u godinu te je 2008. proizvedeno 41 236 t, odnosno prerađeno 24 000 t manje domaće nafte u odnosu na 2007. god.^{2, 3}

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1 Sirovine

Nafta Moslavina sastavljena je od nafte sa polja Pavljani, Šandrovec, Graberje, Žutica, Stružec i Jamarice (tablica 1).

Nafta Slavonija smjesa je nafte Beničanci i Deletovci u približnom omjeru 55% m/m : 45% m/m.

Uzorak plinskog kondenzata sastavljen je od plinskog kondenzata s plinskih stanica Molve, Kalinovac i Stari Gradac. Plinski kondenzat dodaje se u domaću naftu u udjelu od preko 20-30%.

Fizikalno-kemijska svojstva ispitanih nafte i plinskog kondenzata dana su u tablici 2.

Prema sadržaju krutih parafina nafte Slavonija i Moslavina su srednje parafinske nafte, dok su prema gustoći klasificirane kao nafte srednje gustoće.^{6, 9}

Nafte Moslavina i Slavonija pripadaju niskosumpornim lakim ili naftama srednje gustoće, koje daju značajno više prinose lakših frakcija za razliku od visoko sumpornih nafte.⁷ Plinski kondenzat sadrži veoma male udjele sumpora.

Tablica 1. Sastav nafte Moslavina

Naftno polje	Udio u nafti Moslavina, % m/m
Stružec	22,43
Jamarica	18,04
Graberje	21,72
Žutica	17,36
Pavljani	0,98
Šandrovec	19,45

Tablica 2. Fizikalno-kemijske karakteristike nafte

Karakteristike	Nafta Moslavina	Nafta Slavonija	Plinski kondenzat
Gustoća, 15 °C, kg/dm ³ , (ASTM D 5002)	0,8453	0,8746	0,7574
EAPI (DMA 4500)	35,74	30,15	55,16
Voda, % m/m (ASTM D 4006e1),	< 0,5	< 0,5	0,0
Tlak para, RVP, kPa	23,0	29,0	60
Stišište, °C (ASTM D 97)	+10	-3	-11
Sumpor, % m/m (HRN EN ISO 20884)	0,400	0,390	0,0114
Parafini, % m/m (UOP 46),	6,9	7,76	1,06
Viskoznost, 20 °C mPa s (ASTM D 445),	5,780	20,048	0,854
Viskoznost, 20 °C mm ² /s (ASTM D 445),	6,780	23,007	1,133
Koksni ostatak, (10 %-tnog destilata.)	2,31	4,211	0,0
Sadržaj pepela, % m/m	0,0	0,019	0,0
Asfalteni, % m/m	0,48	1,74	0,0
Živa, mg/dm ³	0,0360	0,0045	1,0741
ASTM destilacija (ASTM D 86) početak, IBP, °C	55,4	59,7	43,2
Prinos, 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

Plinski kondenzat sadrži u malom udjelu i elementarnu živu. Postupkom dvostupnjevite adsorpcije značajno se smanjuje sadržaj žive u frakciji lakog benzina dobivenog iz plinskog kondenzata u RN Sisak.

2.2 Metode

Uzorcima nafte određene su destilacijske krivulje normirane ASTM D 2892 metodom za destilaciju sirove nafte (kolona s 15 teorijskih tavana)¹² ili tzv. TBP destilacijom (eng. true boiling point— prava temperatura vrenja). Destilacija se provodi na TBP uređaju do 400 °C (atmosferska i vakuumska destilacija), a zatim se nastavlja pod sniženim tlakom na Potstill uređaju prema ASTM D 5236 metodi. Najveća atmosferski ekvivalentna temperatura (AET) u većini slučajeva dostiže oko 570 °C. Destilacija je provedena na uređajima EuroDist System ASTM-D 2892 TBP i EuroDist System ASTM-D 5236 Potstill koji su u potpunosti automatizirani s EuroDist Control software-om koji omogućuje praćenje i regulaciju procesa destilacije te bilježi podatke mjerenja.

Prije početka destilacije provodi se debutanizacije nafte. Tijekom destilacije dobivene su frakcije čije su granice temperature vrenja dane u tablici 3.

Destilacijska krivulja prikazuje ovisnost temperature (T) o masenom udjelu predestiliranog produkta (% m/m).

Nafte su uspoređene su na osnovu dobivene materijalne bilance i prinosa produkata frakcija.

Sumpor u ispitanim naftama i naftnim frakcijama određen je metodom za određivanje sumpora na WDX-ray spektrometru (HR EN ISO 20884 metoda). Istraživački oktanski broj (IOB) i motorni oktanski broj (MOB) lakog i teškog benzina određeni su HRN EN 5164 metodom i HRN EN 5163 metodom. Cetanski broj dieselskog goriva određen je HRN EN 5165 metodom.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1 estilacijske krivulje, materijalne bilance i prinosi frakcija

U tablici 3 prikazani su prinosi frakcija dobiveni iz TBP i Potstill destilacije.

Plinski kondenzat sastoji se pretežito od lakih i srednjih frakcija te su dobiveni znatno veći prinosi lakog i teškog benzina u usporedbi s uzorcima nafte Moslavina i Slavonija. Prinosi lakog plinskog ulja (LPU) približno su isti za sva tri ispitana uzorka.

Udjel teškog plinskog ulja (TPU) je neznatan kod plinskog kondenzata, kao i atmosferskog ostatka (AO). Znatno više teških frakcija AO, vakuum lakog plinskog ulja (VLPU) i vakuum teškog plinskog ulja (VTPU) te

Tablica 3. Prinosi naftnih frakcija dobivenih iz TBP i Potstill destilacije

Frakcija, % m/m	Nafta Moslavina	Nafta Slavonija	Plinski kondenzat
laki benzin (IBP-80 °C)	4,85	2,97	12,62
teški benzin (80-175°C)	18,79	11,85	38,35
petrolej (175-225 °C)	9,19	6,92	14,73
lako plinsko ulje, LPU (225-340 °C)	23,29	23,49	22,27
teško plinsko ulje, TPU (340-370 °C)	4,01	3,53	0,57
atmosferski ostatak, (+370 °C)	37,78	49,59	3,05
vakuum lako plinsko ulje, VLPU (370-430 °C)	7,75	10,58	-
vakuum teško plinsko ulje, VTPU (430-570 °C)	18,27	21,44	-
vakuum ostatak, VO (+ 570 °C)	11,56	17,45	-

vakuum ostatka (VO) sadrži nafta Slavonija u usporedbi s naftom Moslavina.

Na slici 1 prikazana su destilacijske krivulje nafte Moslavina, Slavonija i plinskog kondenzata s frakcijama od po 20 °C dobivenih iz podataka spojenih TBP i Potstill destilacija.

3.2 IOB i MOB benzina i cetanski broj petroleja

Dobivenim frakcijama lakog i teškog benzina određen je istraživački (IOB) i motorni oktanski broj (MOB), a njihove vrijednosti prikazane su na slikama 2 i 3. Najviše vrijednosti ima laki benzin od plinskog kondenzata, dok najviši IOB pokazuje i benzin dobiven iz nafte Slavonija.

U frakciji petroleja i lakog plinskog ulja (LPU) određen je cetanski broj, (slika 4). Najvišu vrijednost cetanskog broja ima petrolejska frakcija plinskog kondenzata, dok najviši cetanski broj ima LPU iz nafte Moslavina.⁷

3.3 Analiza sumpora u naftnim frakcijama

Sadržaj sumpora određen je u frakcijama lakog i teškog benzina te frakcijama srednjih i teških destilata (slika 5 i 6). U lakim benzinima dobivenim iz nafte Moslavina i Slavonija te plinskog kondenzata nađeno je od 6 do 20 mg/kg sumpora. U teškom benzinu dobivenom iz plinskog kondenzata nalazi se samo 6 mg/kg sumpora, dok su kod obje nafte prisutne veće količine sumpora u teškom benzinu (41 i 68 mg/kg sumpora).

Sumporovi spojevi pretežito su raspoređeni u teškim frakcijama i destilacijskom ostatku u obliku benzotiofenskih, dibenzotiofenskih i naftofenantrenskih spojeva.¹⁴ U srednjim i teškim frakcijama dobivenim iz nafte Moslavina nalaze se veći udjeli sumpora u odnosu na iste frakcije dobivene iz nafte Slavonija. Najviše sumpora kod svih ispitanih frakcija nalazi se u atmosferskom ostatku (AO) i vakuumskom ostatku (VO).

3.4 Usporedba krivulja destilacije, gustoće i sumpora domaćih nafte – nekad i danas

Veoma je važno odrediti osnovne karakteristike nafte radi lakše klasifikacije i vrednovanja. Kao osnovne karakteristike određuju se gustoća, sadržaj sumpora te destilacijska krivulja.

Kako su postojali podaci o spomenutim karakteristikama za obje domaće nafte i plinski kondenzat za period od prije tridesetak, desetak te prije dvije godine, isti su uspoređeni u cilju utvrđivanja promjena sastava nafte i plinskog kondenzata.

Destilacijske krivulje te krivulje gustoće nafte Slavonija od 1976. do 2008. godine^{4,7,8,11} prikazane su na slikama 7 i 8. Dobivene su vrijednosti u granicama točnosti metode, izuzev malog odstupanja kod destilacijske krivulje iz 1976. Krivulje gustoće također pokazuju slične vrijednosti.

Destilacijske krivulje nafte Moslavina rađene su 1976., 1998. i 2007. godine (slika 9)^{3,7,10} te su gotovo u potpunosti istoznačne. Na slici 10 prikazana je krivulja gustoće za navedene godine, a na slici 11 krivulja sadržaja sumpora dobivena 1976. i 2007. godine. Dok se krivulje gustoće gotovo u potpunosti poklapaju, kod krivulja koje prikazuju sadržaj sumpora došlo je do malih razlika kod viših frakcija koje se može tumačiti korištenjem različitih metoda određivanja.

Na slikama 12 i 13 prikazane su destilacijske krivulje te krivulje gustoće plinskog kondenzata iz 1994. i 2007. godine.^{5,7} Iz destilacijskih krivulja vidljivo je isto ponašanje destilacije plinskog kondenzata. Pretpostavlja se da je do pomaka u krivuljama moglo doći radi gubitka lakših frakcija prilikom manipuliranja uzorkom (uzorkovanja, transporta, rukovanja ili destilacije).

Na osnovi prikazanih usporedbi krivulja destilacije, gustoće i sumpora rađenih tijekom zadnjih 30-tak godina, zaključuje se da nije došlo do promjene sastava i kvalitete nafte Moslavina i Slavonija, kao ni plinskog kondenzata.

4. ZAKLJUČCI

Načinjena je analiza domaćih nafti Slavonija i Moslavina te plinskog kondenzata koje se prerađuju u RN Sisak. Nafta i plinski kondenzat uspoređene su na osnovi podataka dobivenih iz destilacijske krivulje, materijalne bilance i prinosa pojedinih frakcija. Dobiveni podaci predstavljaju ulazne podatke za softvere Crude Manager i PIMS koji se koristi za optimiranje prerade u RN Sisak.

Nafta Slavonija i Moslavina niskosumporne su nafta i sadrže visoke prinose i dobru raspodjelu lakih i srednjih frakcija. Najbolja raspodjela i prinos lakih produkata je iz plinskog kondenzata te nafta Moslavina.

Dobiveni rezultati potvrđuju vrijednost i kvalitetu domaće niskosumporne nafta te opravdanost njene eksploatacije i prerade.

Iz prikazanih podataka zaključuje se da se sastav i kvaliteta domaće nafta i plinskog kondenzata nisu značajnije mijenjali te da su ispitana svojstva ostala nepromijenjena tijekom zadnjih tridesetak godina.



Autori:

Maja Fabulić Ruszkowski, INA, Služba za tehnološki razvoj i upravljanje projektima, Lovinčićeva bb, Zagreb

Marko Radošević, INA, Služba za tehnološki razvoj i upravljanje projektima, Lovinčićeva bb, Zagreb

Štefica Podolski, INA, Služba za tehnološki razvoj i upravljanje projektima, Lovinčićeva bb, Zagreb

Roberta Gorup, Rafinerija nafta Sisak, A. Kovačića 1, Sisa

Zoran Marić, INA, Sektor za upravljanje lancem opskrbe, A. Holjevca 10

UDK: 665.6/7 : 66.012 : 543 : 54.03/.4 (497.5)

665.6/7	naftna industrija , nafta , derivati , frakcije
66.012	kemijsko inženjerstvo , procesi, destilacija
543	analiza
54.03/.4	fizičko kemijska svojstva
(497.5)	R. Hrvatska