

# Priprava i karakterizacija mješavina sirovih nafti

---

Šlogar, Krunoslav

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:701649>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Krunoslav Šlogar

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, kolovoz 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Krunoslav Šlogar

## Priprava i karakterizacija miješavina sirovih nafti

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ante Jukić  
Dr. sc. Fabio Faraguna  
Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Zagreb, kolovoz 2017.

### *Zahvala:*

*Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Ante Jukiću na prijedlogu teme, ukazanoj pomoći, trudu, motivaciji i razumijevanju prilikom izrade ovog diplomskog rada. Također veliko hvala za preneseno znanje kako prilikom izrade ovog diplomskog rada, tako i tokom fakultetskog školovanja gdje sam uvijek mogao računati na dobronamjieran savjet i podršku.*

*Posebna zahvala dr. sc. Fabiu Faraguni na ukazaom vremenu, stpljenju i pomoći tokom provedbe eksperimentalnog djela u ugodnoj radnoj atmosferi te stečenom znanju prilikom izrade ovog diplomskog rada. Također hvala za sve dobronamjerne savjete, kritike i brojne rasprave koje su bile od velike pomoći oko provođenja cjelokupnog rada.*

*Hvala mag. ing. cheming. Roku Blažicu pri pomoći oko izrade eksperimentalnog djela i ugodnom društvu prilikom provođenja eksperimentalnog djela u laboratoriju Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju.*

*Hvala cijelom timu Janaf-ovog postrojenja u Virju, a posebno gosp. Cuzeku i gosp. Šiptaru iz Croatiainspecta na ukazanom vremenu i pomoći prilikom provođenja eksperimenata.*

*Hvala svim mojim prijateljima i kolegama koji su bili tu uz mene kad je bilo najlakše i najteže i za koje znam da će biti uz mene u daljnjem nastavku mog života. Veliko hvala prijateljima s faksa, prijateljima sa Silbe, dečkima s nogometa i ekipi „Družba pere novce“.*

*Na kraju veliko hvala mojoj obitelji na pruženoj prilici i podršci tijekom mog cijelog života, a posebno onog studentskog djela. Bez njihove pomoći ovo sve bi bilo teško ostvarivo.*

## Sažetak:

U radu su istražena i ispitana svojstva dviju sirovih nafta i 7 mješavina (engl. blends) različitih udjela lakše sirove nafte s nižim sadržajem sumpora „CPC blend“ i teže sirove nafte s višim sadržajem sumpora „E.B.C.O. of Iraqi Origin“. Namiješavanja su provedena u reaktoru, s vremenom miješanja od 30 minuta pri sobnoj temperaturi i tlaku. Pripravljenim uzorcima blendova određena su sljedeća svojstva: gustoća, viskoznost, tećište, udio sumpora, gubitak mase termogravimetrijskom analizom i toplinski tokovi diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Isparljivost sirovih nafta i mješavine od 50 mas. % CPC blenda i 50 mas. % E.B.C.O. of Iraqi Origin određena je za period od 60 dana. Određivanjem gustoće i viskoznosti utvrđeno je da mješavine s većim udjelom teže sirove nafte imaju veću gustoću i viskoznost. Viskoznost mješavina određivana je na vrhu i dnu da se utvrdi homogenost uzorka, te je stabilnost mješavina praćena pomoću viskoznosti kroz 60 dana. Temperatura tećišta od -19 °C određena je za lakšu sirovu naftu, -27 °C za težu sirovu naftu, dok je temperatura tećišta mješavine od 50 mas. % CPC blenda i 50 mas. % E.B.C.O. of Iraqi Origin iznosila -22 °C. Udio sumpora ima linearan trend i raste s porastom udjela teže sirove nafte koja sadrži 2,46 mas. % sumpora. Metodom TGA određen je gubitak mase do temperature 600 °C, pri čemu je lakša sirova nafta CPC blend očekivano pokazala veći gubitak mase i isparljivost pri nižim temperaturama.

Ključne riječi: sirova nafta, karakterizacija, namiješavanje, mješavine

## Summary:

In this thesis properties of two crude oils and 7 mixed blends for lighter crude oil with lower sulfur content for „CPC blend“ and heavy crude oil with higher sulfur content for „E.B.C.O. of Iraqi Origin“ have been analyzed and tested. Blends were made in the reactor with a set time of 30 minutes at room temperature and pressure. Prepared samples of blends were determined by the following properties: density, viscosity, pour point, sulfur content, mass loss by thermogravimetric analysis and thermal flows by differential scanning calorimetry. Volatility of pure crude oils and blend 50 wt. % CPC blend/ 50 wt. % E.B.C.O of Iraqi Origin was determined for a period of 60 days. By determining of density and viscosity, it has been found that blends with higher proportion of heavier crude oil have higher density and viscosity. Viscosities of blended samples were analysed on top and the bottom to determine the homogeneity and stability through the period of 60 days. Pour point for lighter crude oil was -19 °C, -27 °C for heavier crude oil, while the blends pour point for sample 50 wt. % CPC blend/ 50 wt. % E.B.C.O of Iraqi Origin was determined at -22 °C. Sulfur content has a linear trend and is growing with an increase of the heavier crude oil that contains 2.46 wt. % of sulfur. Thermogravimetric analysis determined mass loss up to a temperature of 600 °C, with lighter crude oil CPC blend expected to have a higher loss of mass and volatility at low temperatures.

Key words: crude oil, characterization, blends

## SADRŽAJ RADA:

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Sastav nafte .....	2
2.2. Naftni ugljikovodici .....	3
2.2.1. Parafini .....	3
2.2.2. Nafteni .....	3
2.2.3. Aromati .....	4
2.3. Naftni neugljikovodici i njihovi spojevi .....	5
2.4. Svojstva nafte .....	6
2.5. Namiješavanje nafte (engl. blending) .....	7
2.5.1. Namiješavanje nafte u spremnicima ili reaktorima .....	8
2.5.2. Namiješavanje nafte u cjevovodima .....	9
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	12
3.1. Materijali .....	12
3.2. Metode .....	13
3.2.1. Namiješavanje uzorka .....	13
3.2.2. Određivanje gustoće pripremljenih mješavina .....	14
3.2.3. Određivanje viskoznosti pripremljenih mješavina .....	15
3.2.4. Određivanje isparljivosti .....	18
3.2.5. Određivanje sumpora u uzorcima pripremljenih blendova i čistih sirovih nafta .....	19
3.2.6. Određivanje tecišta u uzorcima pripremljenih mješavina i čistih sirovih nafta .....	20
3.2.7. Određivanje promjene mase uzorka s povišenjem temperature metodom termogravimetrijske analize .....	21
3.2.8. Određivanje toplinskih tokova diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) .....	22
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	23
4.1. Rezultati određivanja isparljivosti .....	23

4.2. Rezultati određivanja gustoće .....	25
4.3. Rezultati određivanja viskoznosti.....	29
4.4. Rezultati određivanja sumpora .....	32
4.5. Rezultati određivanja tecišta .....	34
4.6. Rezultati termogravimetrijske analize.....	34
4.7. Rezultati toplinskih tokova diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) .....	37
5. ZAKLJUČCI .....	39
6. LITERAURA.....	41
7. ŽIVOTOPIS.....	42



## 1. UVOD

Početak druge industrijske revolucije u Sjedinjenim Američkim Državama, u Pennsylvaniji je otkriven prvi izvor nafte 1859. godine. Godine 1876. godine Nicolaus August Otto ostvario je proces u motorima s unutarnjim izgaranjem gdje je ispunjen puni potencijal iskorištavanja nafte, pri čemu do danas nafta postaje najvažniji neobnovljivi izvor pogonske energije na svijetu. Najširu primjenu Ottovog motora nalazimo u prometu.[1, 2]

Nafta je kapljevita do polučvrsta prirodna tvar, nalazi se u zemljinoj kori, sastavljena je pretežito od smjese brojnih ugljikovodika, pretežito alkana, cikloalkana i aromatskih ugljikovodika (aromata), a uvijek sadrži i sumporove, dušikove i kisikove organske spojeve i u vrlo malim udjelima veći broj teških metala. Dobiva se bušenjem zemljine kore do njena ležišta, posebnim postupcima i uređajima. Najvažniji naftni proizvodi jesu motorni benzin, dizelska goriva, goriva za zrakoplove, mlazna goriva, ukapljeni naftni plin, loživa ulja, maziva ulja, bitumen i petrokemijske sirovine, posebice olefinski i aromatski ugljikovodici. [3]

Međutim nije svaka nafta laka nafta s većim udjelom poželjnih komponenata, već postoje i one koje u svojem sastavu sadrže veći udio nepoželjnih komponenata poput na primjer veću koncentraciju sumpora. Kako bi se omogućila lakša prodaja i što bolja svojstva tih nafti osiromašenih s kvalitetnijim komponentama, dolazi do namiješavanja (engl. blending) nafte veće kvalitete s naftom manje kvalitete. Miješanje nafti radimo zbog: nadogradnji i produljivanja vijeka proizvoda, zbog zadovoljavanja transportnih specifikacija, lakšeg pristupa tržištu i prodaji osiromašene nafte, te kako bi se zadovoljile propisane vrijednosti sadržaja sumpora. [4]

Svrha i cilj ovog rada bio je ispitati svojstva binarnih mješavina sirovih nafti u različitim udjelima pri čemu su se namiješavale lakša sirova nafta komercijalnog naziva „CPC blend“, te teža sirova nafta komercijalnog naziva „E.B.C.O. Iračkog podrijetla“.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Sastav nafte

Procjena je kako nafta sadrži oko tri tisuće ugljikovodika, a oko 600 ih je strukturno identificirano. Međutim, pretežiti dio ugljikovodika nazočan je samo u vrlo malim udjelima, a neki samo u tragovima. [3] Sastav nafte varira u ovisnosti o podrijetlu i nalazištu. Tako naprimjer tešku naftu pronalazimo u Meksiku, dok lakšu na bliskom istoku.

Tablica 2.1. Prosječni elementarni sastav nafte iskazan u masenom udjelu (%).

Element	Maseni udio / %
Ugljik (C)	83 – 87
Vodik (H)	11 – 14
Sumpor (S)	0,5 – 6,0
Dušik (N)	0,1 – 2,0
Kisik (O)	0,05 – 1,5

Nadalje u nafti može biti prisutno otprilike oko 40-ak metala. Njihova prisutnost je iskazana u jako malom masenom udjelu, te metale u nafti nalazimo u tragovima. Najčešći metali su: željezo, aluminij, kalcij, magnezij, nikal i vanadij. [5]

U tablici 2.2. iskazan je sastav nafte prema ugljikovodičnim skupinama.

Tablica 2.2. Sastav nafte prema ugljikovodičnim skupinama iskazan u masenom udjelu.

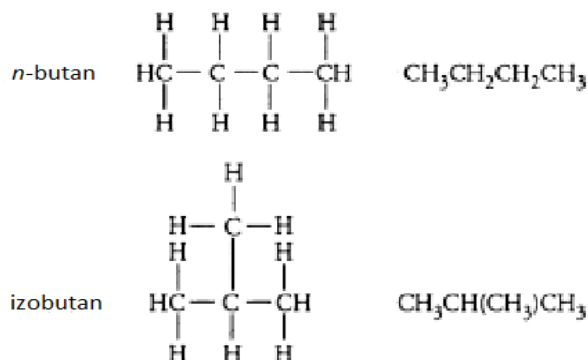
Skupina ugljikovodika	Maseni udio / %
Parafini (alkani)	30
Nafteni (cikloalkani)	50
Aromati	15
Asfalteni	5

Iz praktičkih razloga se sastav nafte rijetko kad iskazuje sadržajem pojedinačnih ugljikovodika, već udjelom njihovih triju glavnih skupina: parafina (alkana), cikloparafina (naftena, cikloalkana) i aromatskih ugljikovodika. [6]

## 2.2. Naftni ugljikovodici

### 2.2.1. Parafini

Parafini (alkani) su zasićeni ugljikovodici netopivi u vodi, a topivi u organskim otapalima čija je formula  $C_nH_{2n+2}$  i temeljne su sastavnice svih nafta. Njihov prosječni udio u nafti je oko 30 % ukupnog masenog udjela, dok taj raspon varira od 15- 60 %. Parafine dijelimo na ravnolančane i razgranate parafine (slika 2.1.).

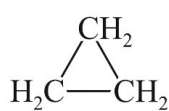


Slika 2.1. Strukturni prikaz *n*-butana i izobutana.

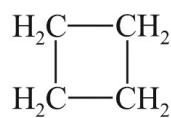
*n*-Butan i izobutan imaju istu empirijsku formulu ( $C_4H_{10}$ ) i jednaku molarnu masu ( $58,123 \text{ g mol}^{-1}$ ), ali različitu strukturu pa su stoga izomeri. S porastom broja ugljikovih atoma u molekuli naglo raste i broj mogućih izomera. Taj nagli porast broja izomera daje nam do znanja kako nafta može sadržavati tisuće izomernih spojeva, a do nekih je procedura identificiranja i izoliranja ekonomski neisplativa. [7]

### 2.2.2. Nafteni

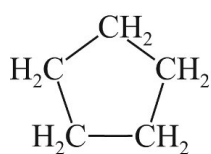
Nafteni (cikloalkani) su ciklički zasićeni ugljikovodici kod kojih su svi atomi ugljika u prstenu međusobno vezani jednostrukom kovalentnom vezom. Karakteristična su mirisa slična onog mirisu nafte, a njihova opća formula je  $C_nH_{2n}$ . Njihova nazočnost u nafti je prevladavajuća s prosjekom od 50 % ukupnog masenog udjela, a raspon masenih udjela u naftama iznosi između 25 – 75 %. Naziv nafteni se koristi jer su prvi put pronađeni i izolirani iz nafte. [3, 7]



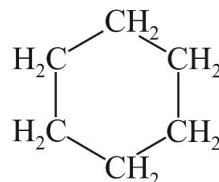
ciklopropan



ciklobutan



ciklopentan

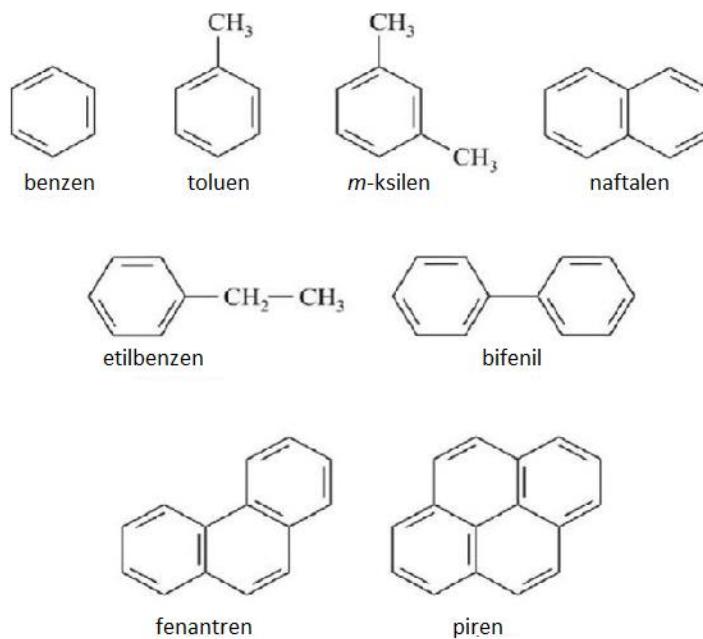


cikloheksan

Slika 2.2. Grafički prikaz cikličkih spojeva: ciklopropana, ciklobutana, ciklopentana i cikloheksana – cikloalkana.

### 2.2.3. Aromati

Aromati ili aromatski ugljikovodici čija je opća formula  $C_nH_n$  u nafti se nalaze s udjelom između 10 i 20 % (određene aromatske nafte mogu sadržavati do 30 % aromata), a osnova im je šesteročlani aromatski benzenski prsten. Najznačajniji i najzastupljeniji aromatski ugljikovodici u nafti su: benzen, toluen, ksileni, etil-benzen i naftaleni (slika 2.3.). Aromatski spojevi su nezasićeni spojevi i velika su skupina cikličkih organskih spojeva izrazite kemijske stabilnosti.



Slika 2.3. Prikaz aromatskih spojeva.

### 2.3. Naftni neugljikovodici i njihovi spojevi

Osim ugljikovodika u nafti nalazimo i ostale spojeve, neugljikovodike. Najvažniji predstavnici neugljikovodika u nafti su: sumporovi spojevi, dušikovi spojevi i kisikovi spojevi koji su u većini, dok u malim udjelima nalazimo i poveći broj teških metala.

#### Sumporovi spojevi

Svaka sirova nafta na svijetu sadrži sumpor, bez obzira otkud se crpi. U počecima korištenja sirove nafte u industriji, nije se obraćala pozornost na sumpor. Pennsylvanijska laka nafta sadrži vrlo male udjele sumpora, odnosno njeni laki destilati sadrže manji udio sumpora. Da je Pennsylvanijska sirova nafta imala veći udio sumpora, proizvodnja sirovih nafti diljem svijeta sporije bi se odvijala od očekivanog. Sirove nafte koje sadrže veći udio sumpora imaju neugodniji miris, a i produkti sagorijevanja su iritirajući, otrovni i korozivni [8]. U nafti je osim elementarnog sumpora dosad određeno više od 200 sumporovih spojeva poput: sulfida, disulfida, sumporovodika, tiola (merkaptana) i ostalih (tablica 2.3.)

Tablica 2.3. Sumpor i sumporovi spojevi u sirovoj nafti.

Skupina	Kemijska formula
Elementarni sumpor	S
Tioli (merkaptani)	R-SH
Sulfidi	R-S-R <sub>1</sub>
Disulfidi	R-S-S-R
Sumporovodik	H <sub>2</sub> S

Ovisno o masenom udjelu sumpora u sirovim naftama, razvrstavamo ih u: niskosumporne, srednjesumporne i visokosumporne nafte. Niskosumporne „slatke“ nafte sadržavaju sumpora do 0,5 mas. %, srednjesumporne između 0,5 i 2,0 mas. %, dok visokosumporne nafte sadrže sumpora u udjelu većem od 2,0 mas. %.

## Dušikovi spojevi

Prisutni su u nafti s masenim udjelima koji variraju između 0,02 i 1,5 mas. %, a mogu biti bazični i neutralni. Bazične spojeve čini 30 % dušikovih spojeva, dok 70 % čine neutralni dušikovi spojevi. Najvažniji predstavnici bazičnih dušikovih spojeva su piridin, indolin, kinolin i amidin, dok najvažniji predstavnici neutralnih dušikovih spojeva su: pirol, indol i karbazol [6].

## Kisikovi spojevi

Kisikovi spojevi prisutni su u nafti u udjelima manjim od 2 mas. %. Uglavnom su prisutni kao slabe kiseline: karboksilne kiseline, fenoli i krezoli, a s manjim udjelom kisika u obliku estera, ketona i amida.

## 2.4. Svojstva nafte

### Gustoća

Gustoća sirovih nafta određuje se pomoću normirane metode HRN EN ISO 3675 (ASTM D1298) pri čemu se koristi stakleni areometar, ili u novije vrijeme digitalnim densitometrima. Uz gustoću, često se određuju i relativna gustoća te gustoća iskazana u API stupnjevima (engl. American Petroleum Institute) sirove nafte, naftnih produkata ili naftnih mješavina. Izmjerene vrijednosti gustoće zapisuju se u  $\text{kg m}^{-3}$  ili  $\text{g cm}^{-3}$ , a temperatura na koju se gustoća korigira iznosi 15 °C. Vrijednost se na areometru očitava na gornjoj dijelu meniskusa jer se radi o neprozirnim tekućinama [9]. Nafta se mogu podijeliti i s obzirom na njihovu gustoću, stoga imamo: lake nafte (vrijednosti gustoće manje od  $855 \text{ kg m}^{-3}$ ), srednje nafte (vrijednosti gustoće između  $855$  i  $933 \text{ kg m}^{-3}$ ) i teške nafte (gustoća veća od  $933 \text{ kg m}^{-3}$ ) [3].

### Viskoznost

Mjerenje i određivanje viskoznosti sirovih nafta, njihovih mješavina i naftnih produkata vrši se prema normi HRN EN ISO 3104 (ASTM D445). Mjeri se vrijeme za točno određen volumen kapljevine koja protječe pod utjecajem gravitacijske sile kroz kapilaru kalibriranog viskozimetra pri kontroliranoj temperaturi od 40 °C. Mnogi naftni produkti se koriste kao maziva, a pravilan rad opreme ovisi o odgovarajućoj viskoznosti tekućine ili maziva koja se

koristi. Osim toga, viskoznost mnogih naftnih produkata i goriva je važna za procjenu optimalnih uvjeta skladištenja, rukovanja i rada. Stoga je točno određivanje viskoznosti ključno za mnoge specifikacije proizvoda [10].

## Tecište

Tecište se određuje pomoću norme HRN EN ISO 3016 (ASTM D97) pri čemu se mjeri tecljivost sirovih nafta i mješavina. Metoda se može koristiti za sirove nafte, mješavine i sve naftne produkte, a mjeri se temperatura pri kojoj nafta ili naftni produkt prestaje teći [11]. Do smanjenja tecljivosti dolazi pri niskim temperaturama. Hlađenjem nafte i prerađevina najprije se povećava viskoznost, a potom dolazi do izlučivanja parafinskih ugljikovodičnih kristala, odnosno do prestanka tečenja.

## Udio sumpora

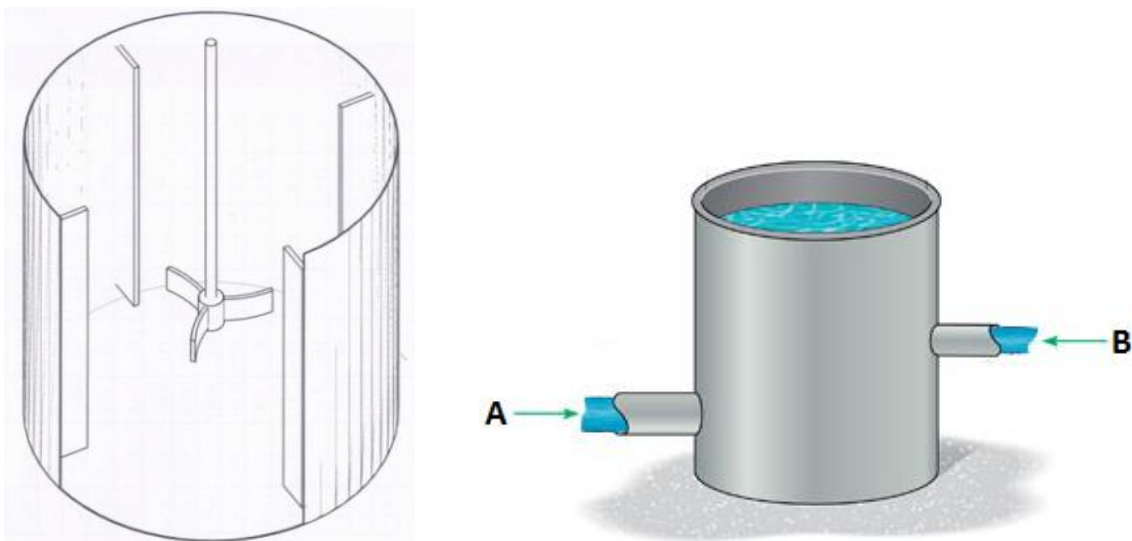
Udio sumpora u sirovim naftama i pripremljenim mješavinama najčešće se određuje pomoću normirane metode HRN EN ISO 8754 (ASTM D4294). Ova metoda obuhvaća određivanje ukupne količine sumpora u nafti i naftnim proizvodima. Produkti koji se mogu određivati ovom metodom su: dizelsko gorivo, mlazno gorivo, kerozin, benzin, bazno ulje i slični naftni proizvodi [12].

## **2.5. Namiješavanje nafte (engl. blending)**

Namiješavanje sirove nafte često se provodi kako bi se povećala prodajna cijena ili poboljšala svojstva sirove nafte lošije kvalitete miješanjem sa sirovom naftom bolje kvalitete. Cilj je proizvesti mješavinu sirovih nafta sa zadovoljavajućim svojstvima po najnižoj cijeni koristeći minimalne udjele sirovih nafta s višom cijenom [13]. Neki od najvažnijih zahtjeva zbog kojih se provodi namiješavanje nafte jesu: unaprjeđenje svojstava i vrijednosti produkta, zadovoljavanje mjera cjevovoda kojim se nafta transportira, prodaja lošijih nekvalitetnijih sirovih nafta i zadovoljavanje zahtjeva za udjel sumpora. Namiješavanje nafte može se provoditi u spremnicima ili reaktorima, cjevovodima i rafinerijama.

### 2.5.1. Namiješavanje nafte u spremnicima ili reaktorima

Namiješavanje u spremniku ili reaktoru je najtradicionalnija metoda miješanja brojnih proizvoda, ne samo naftnih. Postupak uključuje istodobno dodavanje izmjerenih volumena sirovina koje treba miješati u spremniku koji sadrži uređaje za miješanje. Sirovine se potom mehanički miješaju kako bi se homogenizirao sadržaj prisutan u spremniku, a nakon izvjesnog vremena miješanja, uzorak se analizira kako bi se provjerila kakvoća mješavine. To je proces koji traži vremena i zahtijeva dostupnost spremnika za miješanje i skladištenje miješanih produkata. Miješanje je ključna komponenta i postoje dvije metode miješanja: miješanje pomoću mehaničkih miješalica i miješanje uštrcavanjem različitih sirovina na različitim krajevima spremnika. Miješanje pomoću miješalica provodi se kada se radi o spremnicima većih volumena zbog manjih troškova i održavanja, dok se za spremnike s manjim kapacitetima koristi miješanje punjenjem, odnosno uštrcavanjem sirovina. Oba procesa su dugotrajna i na kraju se može dogoditi da uzorak unutar spremnika nije u potpunosti homogen [14].



Slika 2.4. a) Spremnik s miješalicom b) Spremnik sa dva ulaza sirovina.

Slika 2.5 predstavlja spremnike u kojima je skladištena nafta u Janaf-ovom terminalu Virje. U istom su uskladištene sirove nafte „CPC blend“ i „E.B.C.O. of Iraqi Origin“, kojima su određena svojstva. Na slici 2.5. su prikazana tri spremnika za skladištenje nafte pri čemu spremnik A4501 ima volumen od  $50.000 \text{ m}^3$ , dok spremnici A4502 i A4503 imaju volumen od  $25.000 \text{ m}^3$ .





Slika 2.5. Spremnici za skladištenje nafta u Janaf-ovom terminalu Virje.

### 2.5.2. Namiješavanje nafte u cjevovodima

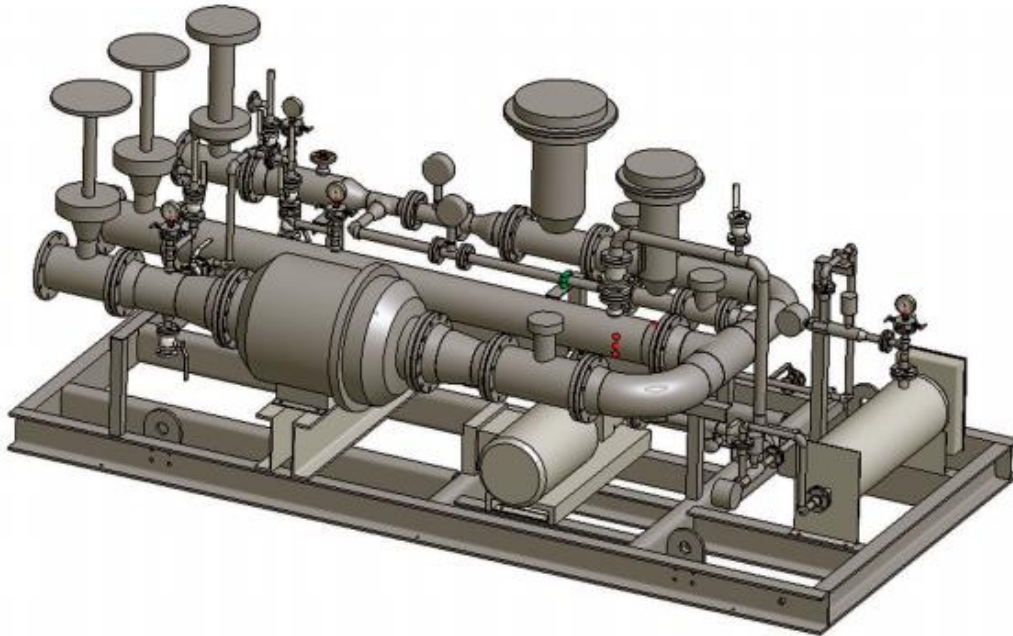
Namiješavanje nafte u cjevovodima (engl. In-line blending) je kontrolirano strujanje kontinuiranih protoka određenog broja sirovina kako bi se proizvela konačna mješavina određene kvalitete. Sirovine se cijelo vrijeme analiziraju, kontroliraju i miješaju u cijelom vremenu namiješavanja [15]. Namiješavanje nafte u cjevovodima je brži i jeftiniji tip namiješavanja od namiješavanja nafte u spremnicima ili reaktorima (tablica 2.4.).

Tablica 2.4. Prikaz vremena namiješavanja u spremniku i cjevovodu.

Namiješavanje u spremniku ili reaktoru					
Nalijevanje 3 sirove nafte	Miješanje	Uzorkovanje i analiza	Prilagodba miješanja	Punjenje	Ukupno
2+4+1 sat	6 sati	1 sat	6 sati	4 sata	24 sata
2+4+1 sat	6 sati	1 sat		4 sata	18 sati
Namiješavanje u cjevovodu					
Nalijevanje 3 sirove nafte	Miješanje	Uzorkovanje i analiza	Prilagodba miješanja	Punjenje	Ukupno
Istovremeno 6 sati	Tijekom namiješavanja				6 sati

Iz tablice 2.4. jasno je vidljivo da je ukupno vrijeme za jednu šaržu namiješavanja nafte u cjevovodu do 75 % manje od onog pri namiješavanju u spremniku.

Namiješavanje nafte u cjevovodima (slika 2.6.) najčešće se provodi tako da jedna nafta „gura“ drugu i tako dolazi do namiješavanja između dviju sirovih nafta. Također imamo slučaj gdje obje nafte ulaze istovremeno na isti ulaz i prilikom strujanja dolazi do njihovog namiješavanja. Treći slučaj je da u tok jedne nafte na određenom mjestu ulazi druga nafta i tako dolazi do njihovog namiješavanja. To se sve radi kako bi se povećali ili smanjili protoci mješavine promjenom najvažnijih svojstava: gustoće, viskoznosti, udjela sumpora i tecišta. Ovdje je omogućena veća profitabilna fleksibilnost zbog manjih operativnih troškova.

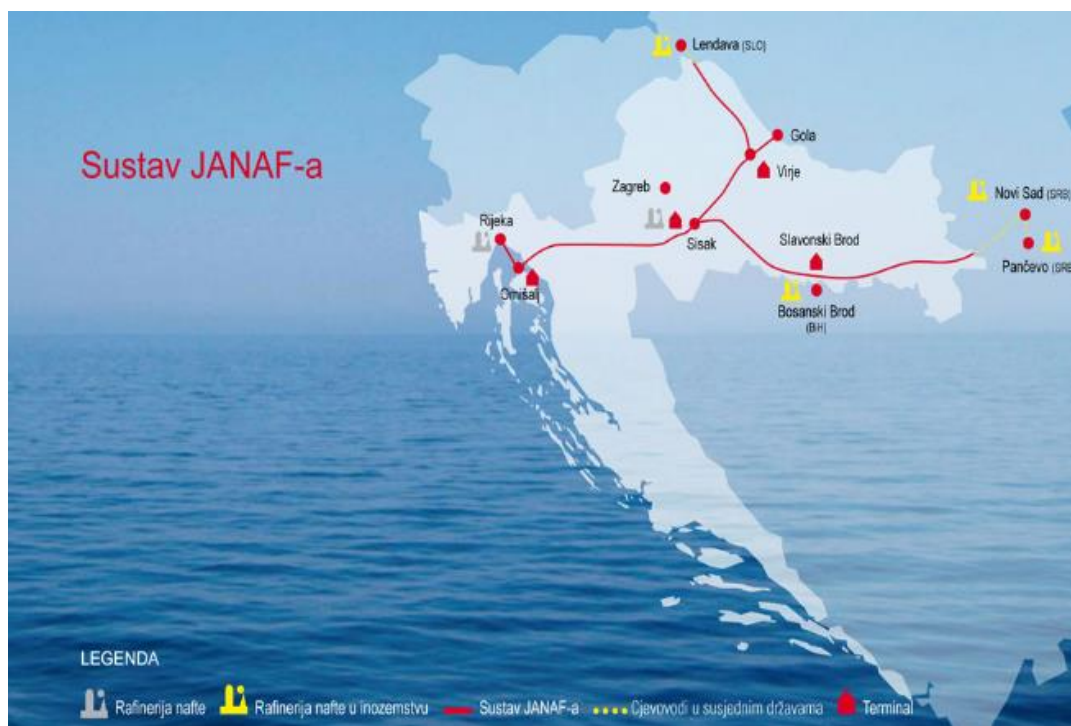


Slika 2.6. Prikaz naftovodnog cjevovoda za namiješavanje (on-line blendera).

Na slici 2.7. prikazan je cjevovod na postrojenju Janaf-ovog terminala Virje, dok slika 2.8. prikazuje prikaz transportnog sustava Jadranskog naftovoda.



Slika 2.7. Janaf-ov cjevovod na terminalu Virje.



Slika 2.8. Prikaz transportnog sustava Jadranskog naftovoda [16].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

Osnove karakteristike sirovih nafta E.B.C.O. of Iraqi Origin i CPC Blend koje su korištene u ovom radu dane su u tablici 3.1. Navedeni podaci dobiveni su iz Janafovog laboratoriju u Virju. U daljnjem tekstu zbog jednostavnosti sirova nafta E.B.C.O. of Iraqi Origin bit će označena s A, dok će sirova nafta CPC Blend biti označena kao B. Namiješalo se 7 uzoraka u različitim omjerima (tablica 3.2.), dok uzorci od 100 mas. % nafte A i 100 mas. % nafte B nisu bile namiješavane u reaktoru. Uzorci za čistu naftu A i čistu naftu B bili su ručno homogenizirani prije ispitivanja.

Tablica 3.1. Prikaz svojstava sirovih nafta E.B.C.O. of Iraqi Origin i CPC Blenda.

VRSTA SIROVE NAFTE	GUSTOĆA PRI 15°C (ASTM D1298)	VODA I SEDIMENTI	SUMPOR	TECIŠTE	VISKOZNOST mm <sup>2</sup> /s	
	kg/m <sup>3</sup>	vol. %	mas. %	°C	20 °C	40 °C
SIROVA NAFTA "E.B.C.O. OF IRAQI ORIGIN"	862,6	0,100	2,456	-32	10,896	5,931
SIROVA NAFTA „CPC BLEND"	810,5	0,025	0,659	-16	3,067	2,030

Tablica 3.2. Prikaz pripravljanja mješavina u različitim omjerima.

A / mas. %	0	10	20	35	50	65	80	90	100
B / mas. %	100	90	80	65	50	35	20	10	0

U daljnjem tekstu zbog jednostavnosti koristit će se sljedeće kratice: A100, A10B90, A20B80, A35B65, A50B50, A65B35, A80B20, A90B10 i B100.

## 3.2. Metode

U preliminarnim ispitivanjima tijekom i nakon namiješavanja pomoću areometra se određivala gustoća prema normi ASTM D1298, dok se viskoznost određivala viskozimetrima u uljnoj kupelji pri 40 °C prema normi ASTM D445. Gustoća je određivana u menzuri, viskoznost se određivala za dva pod-uzorka uzorkovana s vrha i dna reaktora. Neovisno o namiješavanju mjerena je isparljivost uzoraka, gdje je promatran gubitak mase nafte s vremenom. Sirovim naftama i pripremljenim smjesama određeno je tećište prema ASTM D97 normi i udio sumpora prema ASTM D4294 normi. Termogravimetrijskom analizom određen je gubitak mase smjesa i polaznih komponenti u ovisnosti o temperaturi.

### 3.2.1. Namiješavanje uzorka

Preliminarno namiješavanje uzorka sirovih nafta A i B provedeno je u reaktoru volumena od 250 mL da se odredi vrijeme za potpunu homogenizaciju uzorka. Namiješavanje se provodilo miješanjem sirovih nafta A i B u omjeru od 50 mas. % A i 50 mas. % B pri brzini od 50 okretaja u minuti sa sidrastim mješalom prikazanim na slici 3.1.

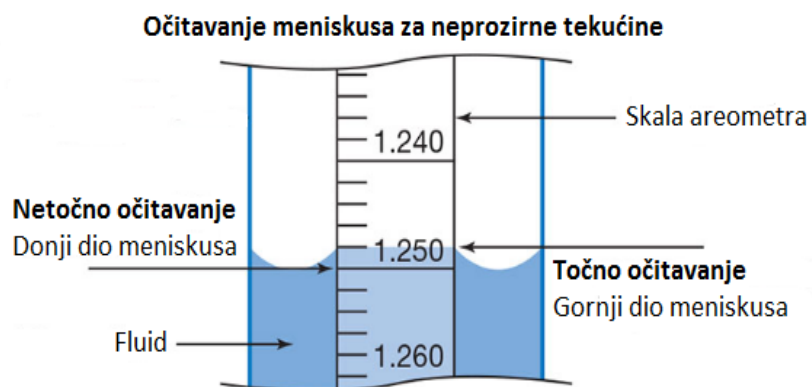


Slika 3.1. Prikaz sidrastih mješala.

Namiješavanje uzoraka sirovih nafta provodilo se u reaktoru volumena 500 mL. Pripravljeno je 7 mješavina u zadanim omjerima sirove nafte A i sirove nafte B kako je dano u tablici 3.2. Miješanje za svaku pojedinu mješavinu provodilo se 30 minuta s brzinom namiješavanja od 50 okretaja u minuti. Namiješavanje se provodilo pomoću sidrastog mješala. Dimenzije većeg sidrastog mješala iznose: visina = 7 cm, širina = 0,9 cm i debljina = 0,2 cm, dok dimenzije manjeg sidrastog mješala korištenog u preliminarnim mjerenjima iznose: visina = 5,5 cm, širina = 0,7 cm i debljina = 0,1 cm

### 3.2.2. Određivanje gustoće pripremljenih mješavina

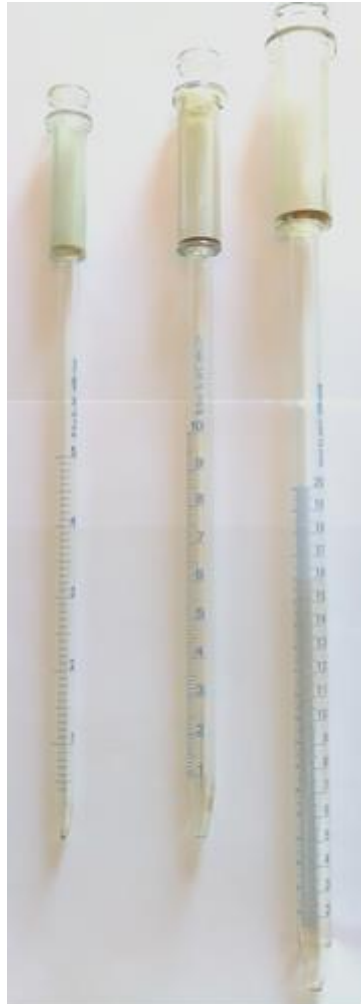
Mjerenje gustoće provodilo se pomoću areometra (slika 3.2.) na način da je svaka od sedam mješavina bila prebačena iz boce u menzure. Mjerenje se provodilo u laboratoriju na temperaturama između 23 i 29 °C, te su naknadno sve vrijednosti korigirane na 15 °C kako to nalaže norma ASTM D1298. Očitavanje vrijednosti gustoće na areometru prikazano je na slici 3.2 b). Gustoća se mjerila 0., 1., 4., 7., 14., 28. i 60. dan.



Slika 3.2. a) Areometar korišten u mjerenjima; b) Prikaz očitavanja vrijednosti gustoće na areometru za prozirne kapljevine.

### 3.2.3. Određivanje viskoznosti pripremljenih mješavina

U preliminarnim ispitivanjima viskoznost se mjerila uzorkovanjem iz menzure čija je nazivna vrijednost dvije litre, a u kojoj se nalazio uzorak od 50 mas. % A i 50 mas. % B sirovih nafta. Uzorkovanje se provodilo pomoću graduiranih pipeta (slika 3.3).



Slika 3.3. Prikaz korištenih graduiranih pipeta od 5, 10 i 25 mL s lijeva na desno.

Graduirana pipeta od 25 mL koristila za uzorkovanje dna menzure, dok su graduirane pipete od 5 i 10 mL korištene u uzorkovanju namiješanih mješavina koji se nalaze u bocama. Uzorkovanje se provodilo na način da se uzorkovalo s vrha boca ili menzure, volumen 10 mL dok se sa dna uzorkovalo na otprilike 1 cm visine kako ne bi povukli čvrste čestice nataložene na dnu. Uzorkovanje vrha i dna mješavina različitih omjera, iz namiješavanja u većem mjerilu, provedeno je iz boca (slika 3.4).



Slika 3.4. Prikaz mjesta uzorkovanja vrha i dna u boci.

Mjerenje viskoznosti se provelo pomoću 2 viskozimetra. Viskozimetar Cannon-Fenske 200 ( $C = 0,08132 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$ ) korišten je za uzorke uzorkovane s vrha, dok je viskozimetar Cannon-Fenske Fungilab 200 ( $C = 0,092341 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$ ) viskozimetar korišten za uzorke uzorkovane s dna. Viskozimetri s kojima se provodilo mjerenje prikazani su na slici 3.5. Mjerenje viskoznosti provodilo se u uljnoj kupelji pri temperaturi od  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  kako nalaže norma ASTM D445 (slika 3.6). Uzorci su se termostatirali u uljnoj kupelji 10 minuta prije mjerenja viskoznosti kako bi se temperatura uzoraka dovela na  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Viskoznost za pojedini uzorak mjerila se tri puta. Ukoliko bi razlika za tri mjerenja bila veća od jedne sekunde, tada bi se viskoznost za isti uzorak mjerila dodatnih dva puta. Mjerenje se provodilo 0., 1., 4., 7., 14., 28., i 60. dan pomoću štoperice koja je imala zapis vremena u sekundama i stotinkama.





Slika 3.5. Viskozimetri korišteni za mjerenje viskoznosti; lijevi za uzorke uzorkovane s vrha, dok je desni korišten za uzorke uzorkovane s dna.



Slika 3.6. Prikaz termostatisrane uljne kupelji pri 40 °C i uronjenih viskozimetara za mjerenje viskoznosti.

### 3.2.4. Određivanje isparljivosti

Isparljivost se određivala u čašama od 100 mL istih dimenzija u koje se ulila nafta A 40,40 g, nafte B 35,47 g i mješavine od 50 mas. % nafte A i 50 mas. % nafte B 38,33 g. Mješavina od 50 mas. % A i 50 mas. % B nije bila namiješana u reaktoru. Površina kapljevina/zrak svih triju čaša bila je jednaka kako bi isparljivost za razne uzorke bila usporediva, a iznosila je 21,24 cm<sup>2</sup>. Mora se naglasiti kako ova metoda nije normirana. Mjerenje isparljivosti provelo se u laboratoriju u potkrovlju gdje je temperatura varirala između 21 i 30 °C. Mjerenje se provodilo nulti dan svakih 70 minuta do 280 min. Mjerenja su se provodila i za 1., 4., 7., 14., 28. i 60. dan.

### 3.2.5. Određivanje sumpora u uzorcima pripremljenih blendova i čistih sirovih nafta

Određivanje sumpora provodilo se pomoću norme ASTM D4294. Analizator OXFORD EDXRF LAB X – 3500 koristio se u određivanju udjela sumpora (slika 3.7). Prije početka mjerenja uzoraka, uređaj se kalibrirao pomoću SUS standarda za koji se zna točna vrijednost udjela sumpora. Kalibracija uređaja bila bi zadovoljena ukoliko vrijednosti standarda ne bi odstupale više od 10 % od njegove poznate vrijednosti. Ako je odstupenje veće od 10 %, znamo da ili dolazi do pogreške u uređaju ili je istekao rok valjanosti standarda. Nakon što se uređaj kalibrira, počinjemo s mjerenjem. Pripremi se ćelija u koju se nalijeva uzorak. Ćelija se sastoji od plastične testne posudice na čijem dnu je prozirna folija. Plastičnu posudicu stavimo u metalno kućište, ulijemo uzorak i započnemo mjerenje. Moramo pripaziti kako ne bi kontaminirali foliju. Mjerenje se provodi tako da snop rendgenskih zraka udara u uzorak pri čemu se rezultat ispisuje na pisaču instrumenta. SUS uzorci za kalibraciju, testna posudica i metalno kućište prikazani su na slici 3.8.



Slika 3.7. Analizator OXFORD EDXRF LAB X – 3500 prije i nakon završetka mjerenja.



Slika 3.8. Testna posudica, metalno kučište i SUS uzorci za kalibraciju.

### 3.2.6. Određivanje tećišta u uzorcima pripremljenih mješavina i čistih sirovih nafta

Određivanje tećišta provodilo se prema normi ASTM D97. Određivanje točke tečenja provodilo se na instrumentu Tanaka MPC-1021 uz kriostat za hlađenje Julabo F25 (slika 3.9).



Slika 3.9. Prikaz instrumenta za određivanje tećišta Tanaka MPC-1021 uz kriostat Julabo F25.

Mjerenje se provodi tako da se uzorak ulije u posudicu do oznake i spusti u ležište instrumenta. Važno je da je spoj dobro očišćen i suhe cjevčice s ležištem glave senzora potpuno hermetičan, te da se cijela glava senzora energično i čvrsto uvije na kućište instrumenta jer i taj spoj mora biti hermetičan. Instrument pomoću antifrizna kao rashladnog medija hladi uzorak i protrese ga pri čemu se uočava pomak uzorka. Temperatura pri pretresu uzorka gdje senzor ne zabilježi pomak uzorka je temperatura tečenja ili tecište. Temperatura je prikazana na ekranu instrumenta i zapisuje se kao cijeli broj.

### **3.2.7. Određivanje promjene mase uzorka s povišenjem temperature metodom termogravimetrijske analize**

Termogravimetrijska analiza mjeri promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (npr. gubitak mase hlapljenjem lakih komponenata pri nižim temperaturama i težih komponenata pri višim temperaturama u samom uzorku, porast oksidacijom, itd.). Instrument kojim se mjeri ta promjena mase o promjeni temperature naziva se termovaga. Na posudicu se stavlja uzorak, te se uvlači u peć gdje se uzorak kontrolirano zagrijava. Termovage su vrlo precizne i redovito imaju osjetljivost od 0,1 mg, ili manje. Da bi se ta preciznost održala u svim uvjetima mjerenja, vaga je zaštićena toplinskim štitovima i propuhivanjem inertnog plina kroz kućište, a stalna temperatura se održava termostatanjem. Može se regulirati i atmosfera u peći, tako da se reakcije provode u inertnoj ili reaktivnoj atmosferi. Mjerenje je provedeno brzinom zagrijavanja od  $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  od sobne temperature do  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  u struji dušika. Mase uzoraka koje su se koristile u analizi iznosile su između 15-20 mg. Instrument na kojem se provodila termogravimetrijska analiza prikazan je na slici 3.10.



Slika 3.10. Uređaj korišten za provođenje termogravimetrijske analize.

### 3.2.8. Određivanje toplinskih tokova diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika kojom se kontinuirano prati razlika toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala, u funkciji temperature ili vremena, tijekom programiranog zagrijavanja ili hlađenja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. DSC analiza korisna je tehnika pri istraživanju višefaznih polimernih sustava i kompatibilnosti polimernih mješavina, pri praćenju kinetike kemijskih reakcija, kao i pri predviđanju primjenskih svojstava materijala, njihove toplinske i termooksidativne postojanosti. Toplinska analiza materijala može se provesti u temperaturnom području od  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $+725\text{ }^{\circ}\text{C}$  u atmosferi dušika ili kisika. Slika 3.11 prikazuje uređaj marke Mettler Toledo korišten u ovom istraživanju. Mase uzorka iznosile su 10,5 mg i 11,9 mg. Uzorci su se hladili do granice od  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  i zagrijavali do  $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$  s brzinom zagrijavanja i hlađenja od  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

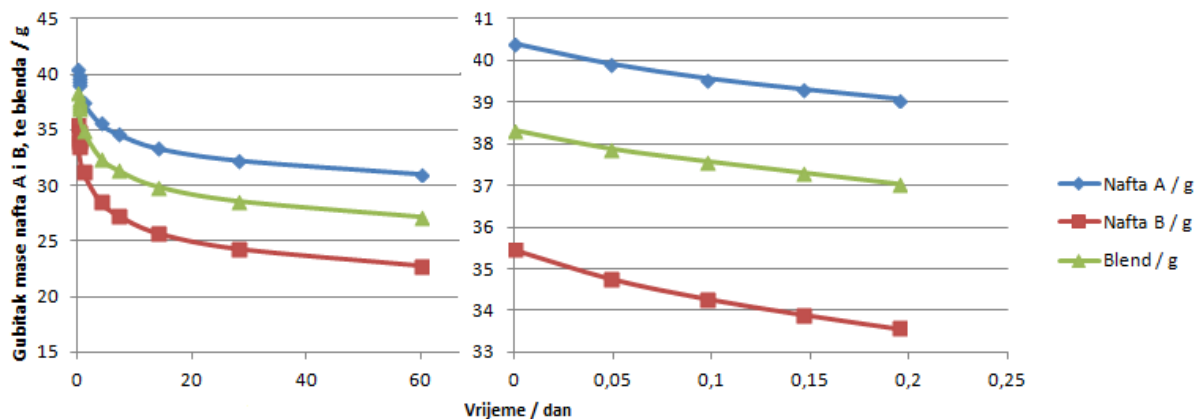


Slika 3.11. Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo s računalom.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

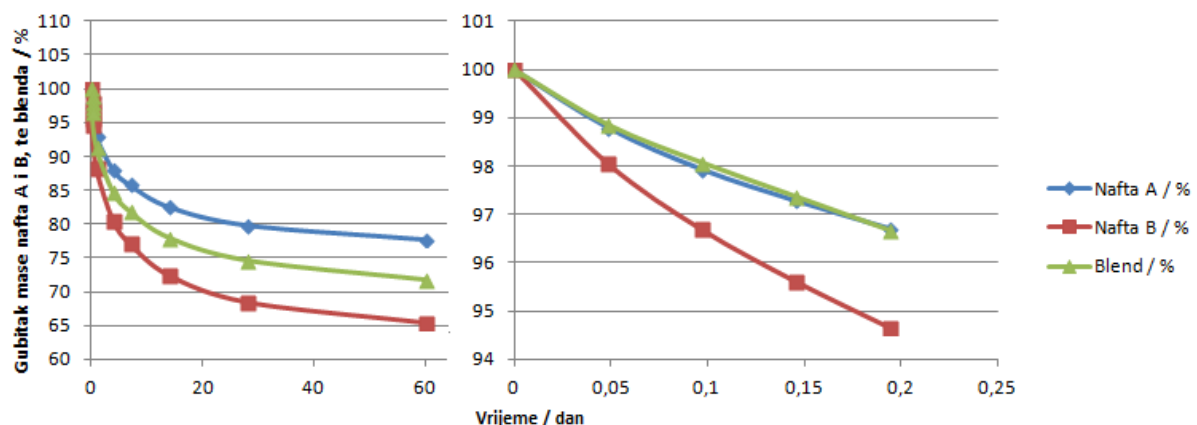
### 4.1. Rezultati određivanja isparljivosti

Slika 4.1. prikazuje grafički prikaz ovisnosti gubitka mase sirovih nafta A i B, te njihove ekvimasene mješavine o vremenu. Lijevi graf slike 4.1. prikazuje gubitak mase kroz 60 dana, dok desni graf pokazuje gubitak mase kroz 280 minuta (0,194 dana).



Slika 4.1. Graf ovisnosti gubitka mase s vremenom.

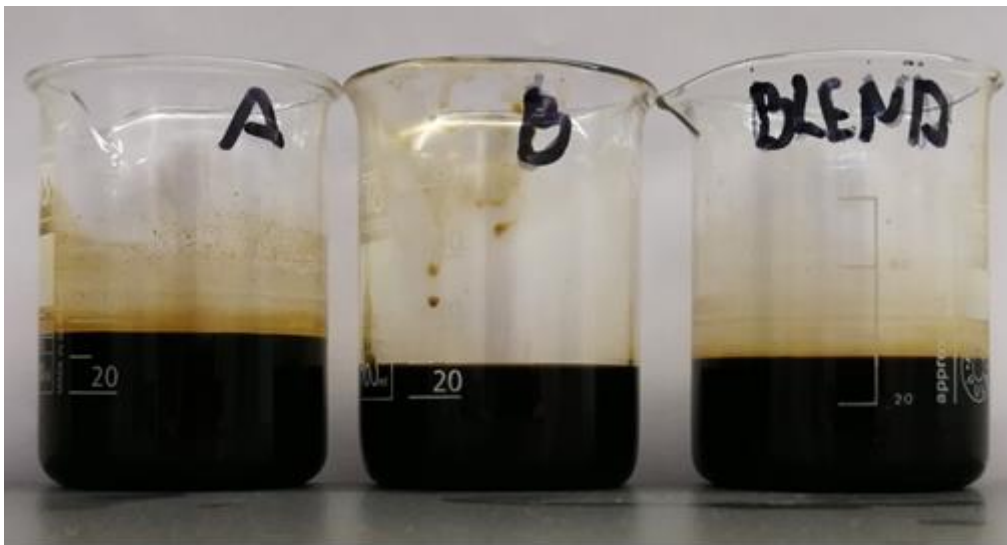
Na slici 4.1. vidimo koliko se zapravo mase izgubilo stajanjem nafti A i B, te mješavine na „otvorenom“. Nafta B je izgubila puno više mase upravo zbog toga što je lakša i što ima više lakih komponenata koje su ishlapile. Od 0. do 60. dana ispitivanja isparljivosti za sirovu naftu A ishlapilo je 9,366 g, a za sirovu naftu B ishlapilo je 12,733 g od početne mase, dok je za mješavinu ishlapilo 11,147 g.



Slika 4.2 . Graf ovisnosti postotnog gubitka mase o vremenu .

Lijevi graf slike 4.2. pokazuje postotni gubitak mase pojedine nafte A i B, te mješavine s vremenom stajanja i u tom grafu vidimo kako se mješavina nalazi upravo između nafte A i B što i priliči jer su namiješane u omjeru 50/50. Desni graf slike 4.3. prikazuje postotni gubitak mase pojedinih nafti A i B, te mješavine u petini dana. Gubitak sirove nafte A kroz vrijeme od 280 minuta iznosi 3,29 %, mješavina 3,33 %, dok je gubitak nafte B iznosi 5,33 %.

Slika 4.3. nam prikazuje čase s jednakim otvorima, odnosno jednakom površinom isparavanja pri čemu se vidi kako je najviše isparilo sirove nafte B.

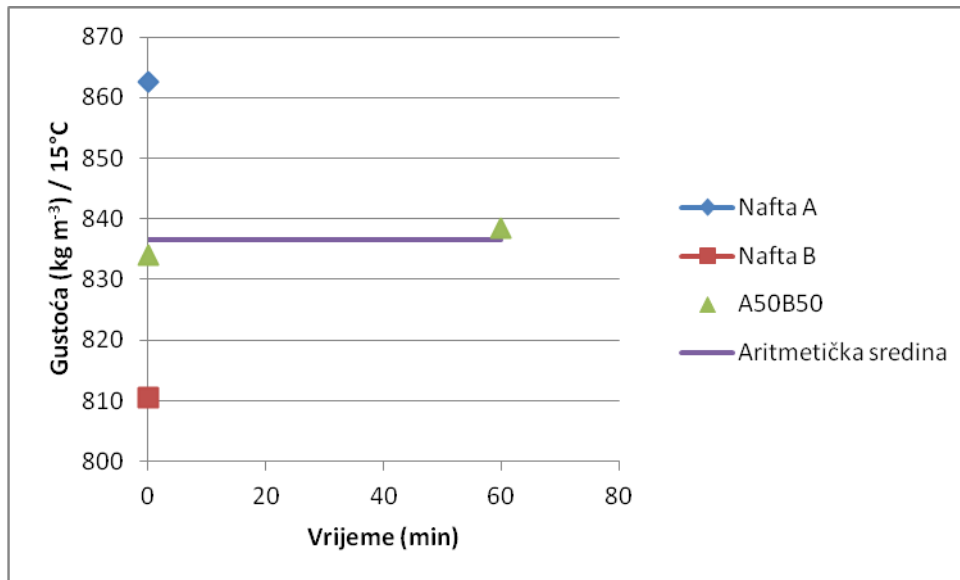


Slika 4.3. Prikaz isparljivosti sirove nafte A i B, te blenda za 60. dan mjerenja.



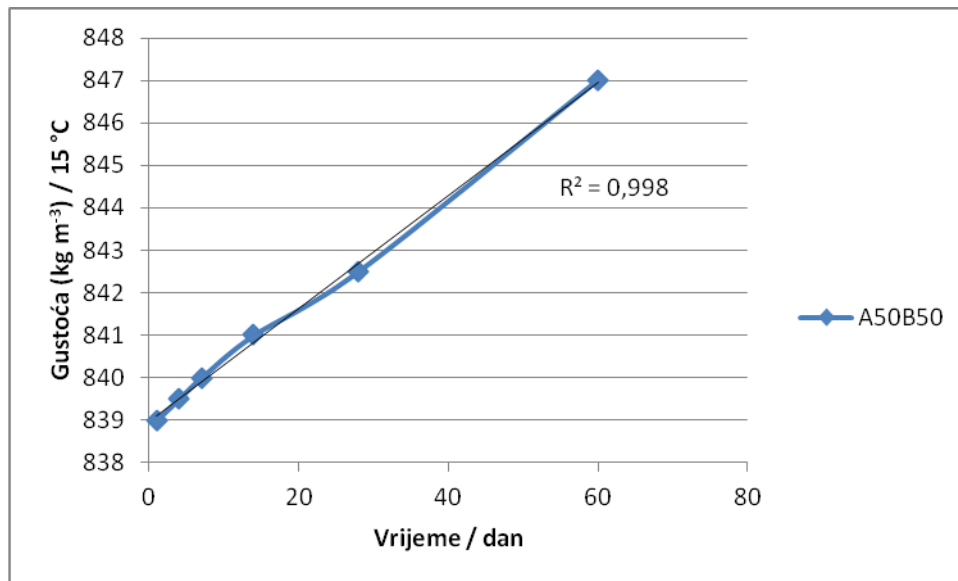
## 4.2. Rezultati određivanja gustoće

Kod preliminarnih ispitivanja na slici 4.4. uočavamo kako gustoća mješavine A50B50 raste nakon 60 minuta miješanja u odnosu na početak namiješavanja.



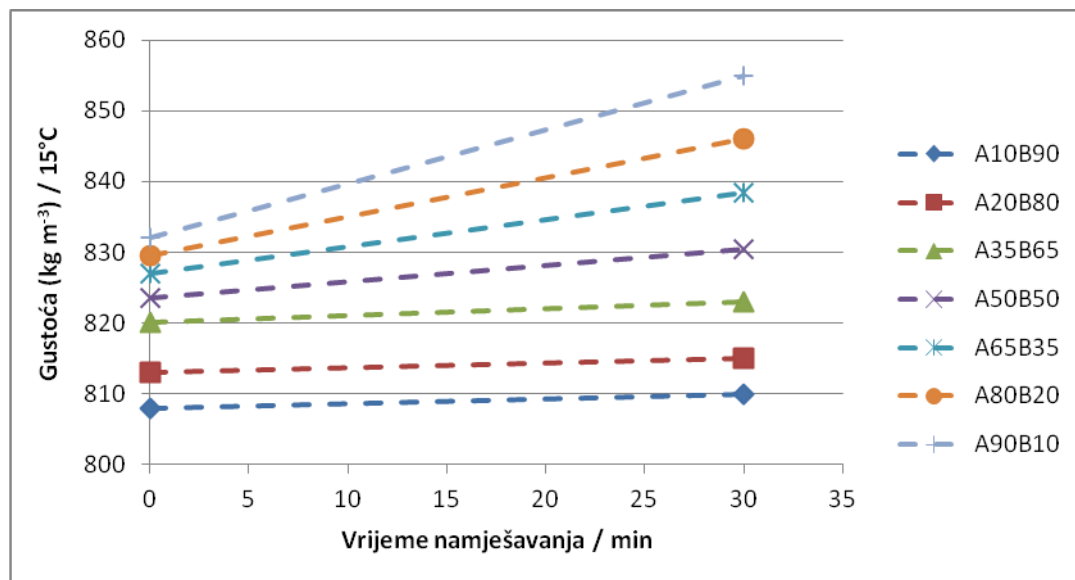
Slika 4.4. Promjena gustoće mješavine A50B50 u trenutku miješanja i nakon 60 minuta miješanja.

Dobivena gustoća sirove nafte A iznosi 862,6, odnosno 810,5 kg m<sup>-3</sup> kod nafte B. Razlog povećanja gustoće s 834,0 kg m<sup>-3</sup> na 838,5 kg m<sup>-3</sup> u vremenu 60 minuta možemo protumačiti gubitkom lakih komponenata pri čemu dolazi do povećavanja gustoće mješavine A50B50 (slika 4.4.). Iz slike 4.2., koja je vezana za isparljivost vidimo kako u vremenu od 280 minuta dolazi do velikih gubitaka mase (3,29 % za sirovu naftu A, 3,33 % za mješavinu i 5,33 % za sirovu naftu B), te to možemo povezati s povećanjem gustoće. Upravo hlapljenjem lakih komponenti zadržavaju se one teže što rezultira povećanjem gustoće u funkciji vremena.



Slika 4.5. Promjena gustoće mješavine A50B50 s vremenom.

Kod mješavine A50B50 nakon namiješavanja praćen je gubitak mase s vremenom u čaši u laboratorijskim uvjetima pri temperaturama između 21 i 31 °C (Slika 4.5.). Vidljivo je da prvi dan gustoća najbrže raste te se mijenja za  $0,5 \text{ kg m}^{-3}$  unutar 24 sata. U tom vremenu ishlape najhlapljivije komponente. Od drugog dana pa do šezdesetog dana može se uočiti linearna ovisnost ( $R^2$  iznosi 0,998) povećanja gustoće s vremenom koja iznosi  $0,133 \text{ kg m}^{-3} \text{ dan}^{-1}$ .

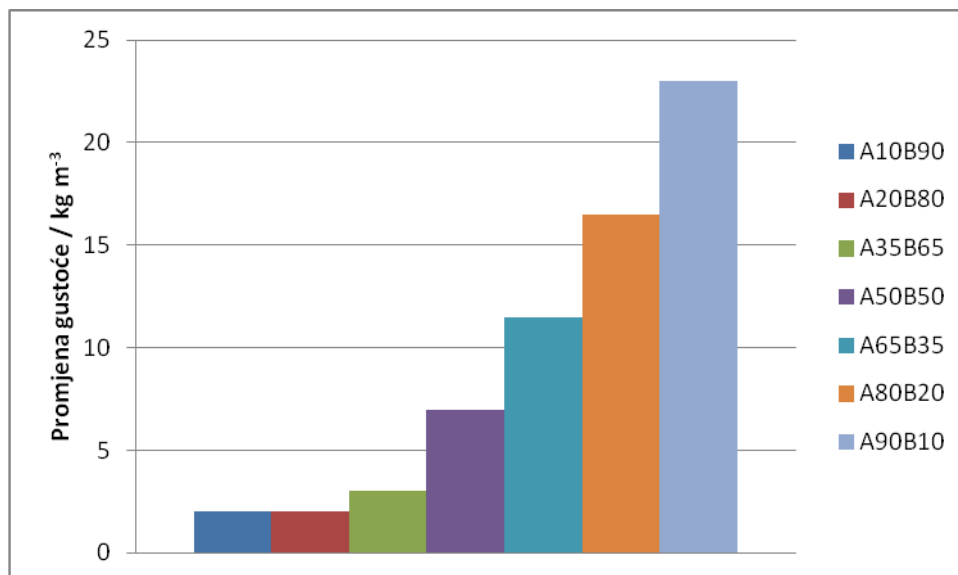


Slika 4.6. Gustoće mješavina s različitim udjelima nafte A i B na početku i nakon 60 minuta namiješavanja.

Na slici 4.6. u svim slučajevima dolazi do povećanja gustoće nakon namiješavanja u trajanju od 30 minuta, a posebice povećanje gustoće je izraženo kod mješavina gdje je veći udio gušće nafte A. U tablici 4.1. dane su vrijednosti gustoća pri idealnom miješanju i namiješavanju kroz vrijeme od minuta.

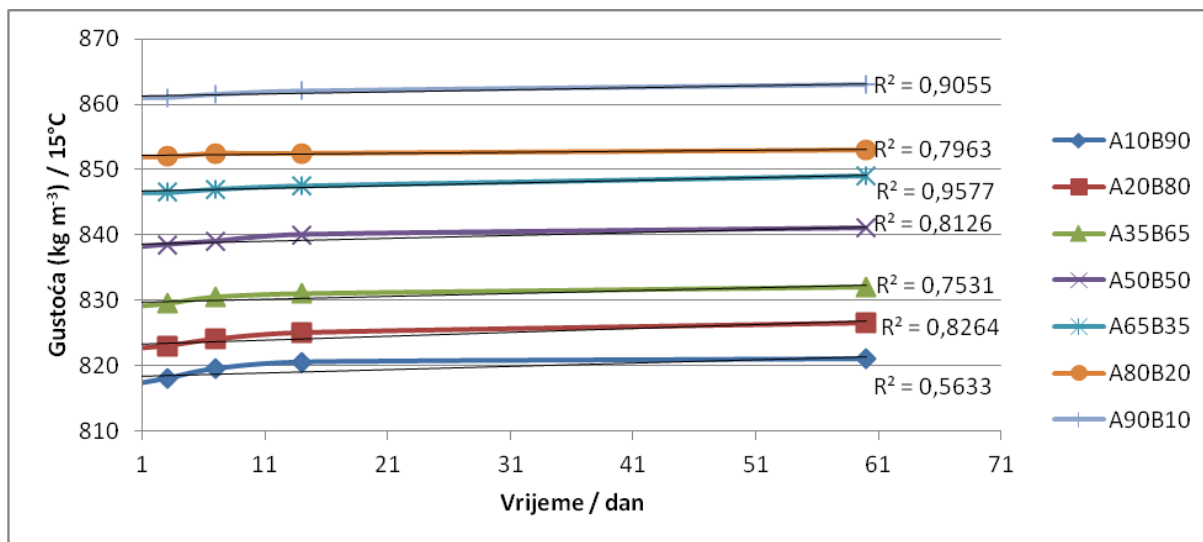
Tablica 4.1. Vrijednosti gustoća za idealno miješanje i namiješavanje kroz vrijeme 30 minuta.

	$\rho$ idealno miješanje / $\text{kg m}^{-3}$	$\rho$ namiješavanje 30 min / $\text{kg m}^{-3}$
A10B90	815	810
A20B80	821	815
A35B65	829	823
A50B50	837	831
A65B35	844	839
A80B20	852	846
A90B10	857	855



Slika 4.7. Promjena gustoće mješavina s različitim udjelima nafte A i B u ovisnosti o vremenu namiješavanja.

Prema slici 4.7. vidimo kako je do najveće promjene gustoće tijekom vremena namiješavanja od 30 minuta došlo kod mješavine A90B10. Kako sirova nafta A isparava u najmanjem udjelu, tako i isparljivost manje utječe na mješavine s većim udjelom sirove nafte A. Veliku promjenu gustoće prilikom namiješavanja izaziva idealno miješanje koje je kod mješavina manje isparljivosti povećano (tablica 4.1.). Kod mješavina s većim udjelom sirove nafte B, najveći utjecaj u promjeni gustoće događa se zbog isparljivost, a manje zbog idealnog namiješavanja.



Slika 4.8. Promjena gustoće mješavina u ovisnosti o vremenu stajanja izraženim u danima.

Na slici 4.8. gustoća mješavina u ovisnosti o vremenu ima lagani porast, a on je veći u mješavinama gdje je manji udio sirove nafte B zbog utjecaja isparljivosti.

Tablica 4.2. Razlika gustoće za pripravljene mješavine od 1. do 14. dana i od 14. do 60. Dana.

	$\Delta\rho / \text{kg m}^{-3}$ (1. – 14. dan)	$\Delta\rho / \text{kg m}^{-3}$ (14. – 60. dan)
A10B90	3,5	0,5
A20B80	2,5	1,5
A35B65	2	1
A50B50	2	1
A65B35	1	1,5
A80B20	0,5	0,5
A90B10	1	1

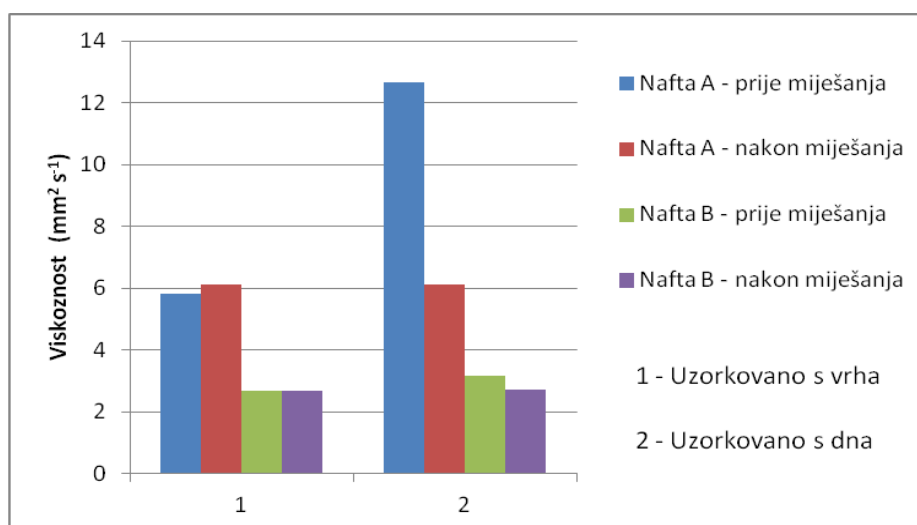
Iz tablice 4.2. jasno vidimo kako od 1. do 14. dana dolazi do manje promjene gustoće s većom koncentracijom gušće sirove nafte A. To daje različite rezultate od onih prikazanih na slici 4.7. gdje je pri vremenu namiješavanja od 30 minuta upravo najveća promjena kod mješavine A90B10 dok je u ovom slučaju to potpuno suprotno. Najveća razlika u promjeni gustoće je upravo pri namiješavanju odnosno pri stvaranju homogenog uzorka, a kasnije se ta promjena s daljnjim vremenom smanjuje. Također je iz tablice vidljivo da od 1. do 14. dana s većim udjelom rjeđe nafte, sirove nafte B dolazi do veće promjene gustoće.

Promjena gustoće od 14. do 60. dana je u svim mješavinama slična i nema neki posebni trend, a razlika od najveće do najmanje promjene gustoće iznosi  $1 \text{ kg m}^{-3}$ .

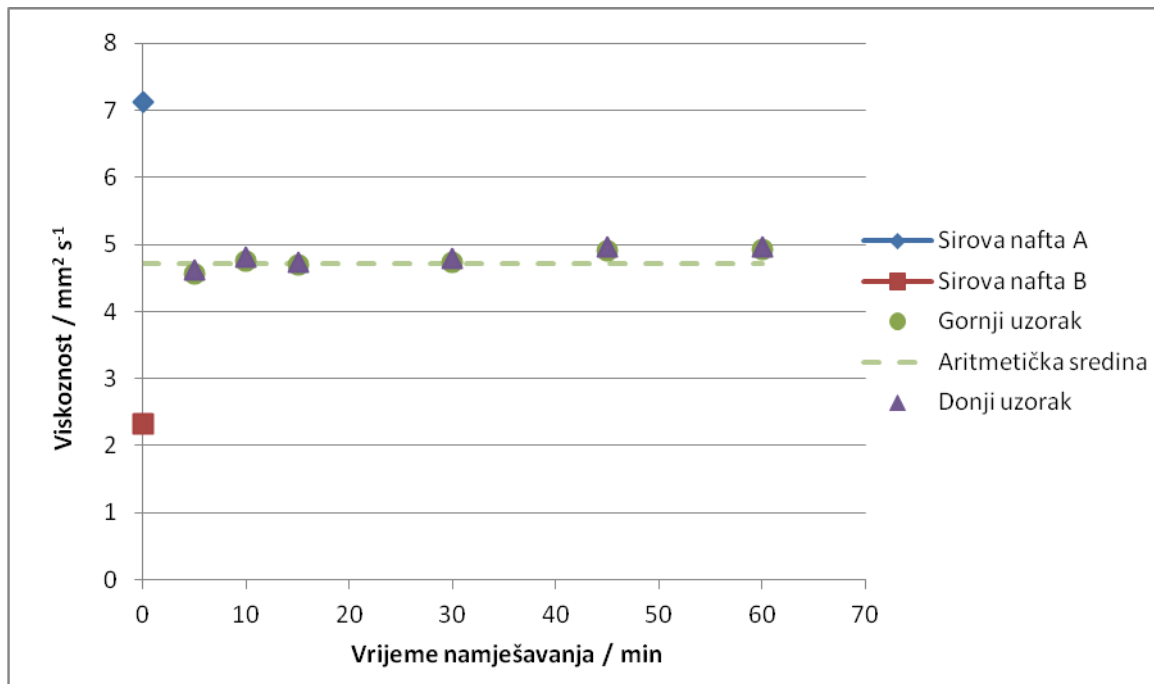
$R^2$  nam pokazuje veće odstupanje od linearnosti kod mješavina s manjim udjelom sirove nafte B, dok se kod mješavina s većim udjelom sirove nafte A  $R^2$  povećava. U prvih tjedan dana su najveće promjene gustoće, a s vremenom se one smanjuju. To je objašnjeno gubitkom lakih komponenata u nafti B koja je lakša od dvije nafte i sadrži više lakih komponenata. Gustoća se u vremenu stajanja kroz 60 dana ne slaže s promjenom gustoće prilikom namiješavanja jer je najveća promjena gustoće kroz 60 dana najizraženija kod mješavine (10% A/ 90% B), dok je u vremenu namiješavanja (30 minuta) promjena gustoće najmanja.

### 4.3. Rezultati određivanja viskoznosti

Kako bi se odredila homogenost mješavina prije mjerenja, provelo se ručno miješanje kanistera u kojima su se nalazile polazne sirovine, sirova nafta A i sirova nafta B. Viskoznost sirove nafte A uzorkovane s vrha je niža prije miješanja, dok je one uzorkovane s dna viša prije miješanja (plavi stupci). Nakon ručnog miješanja kanistera od otprilike 60-90 sekundi i ostavljanja kanistera u stanju mirovanja od otprilike 120 sekundi i uzorkovanja vidljivo je kako je nakon miješanja viskoznost vrha i dna ujednačena (crveni stupci). Može se zaključiti da se mehaničkim miješanjem kanistera stvara homogena otopina. Gotovo isto se događa i ručnim miješanjem kanistera sa sirovom naftom B (slika 4.9.).

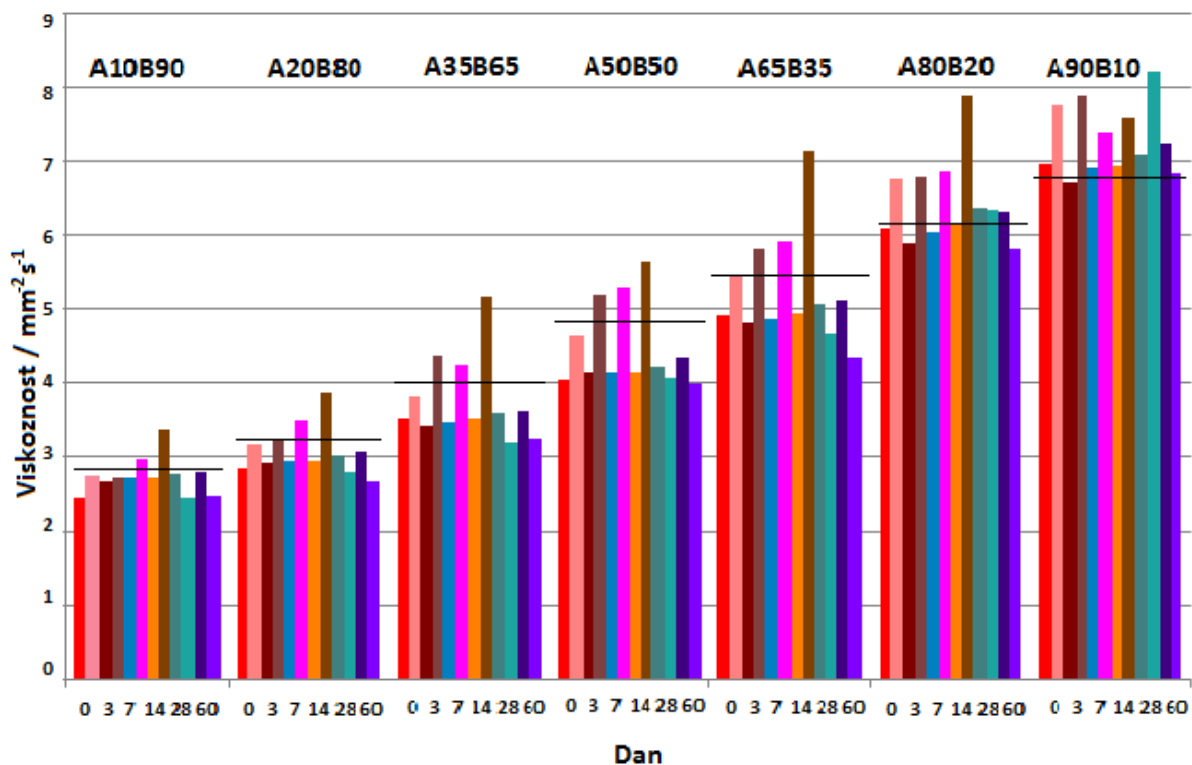


Slika 4.9. Promjena viskoznosti pri ručnom miješanju.



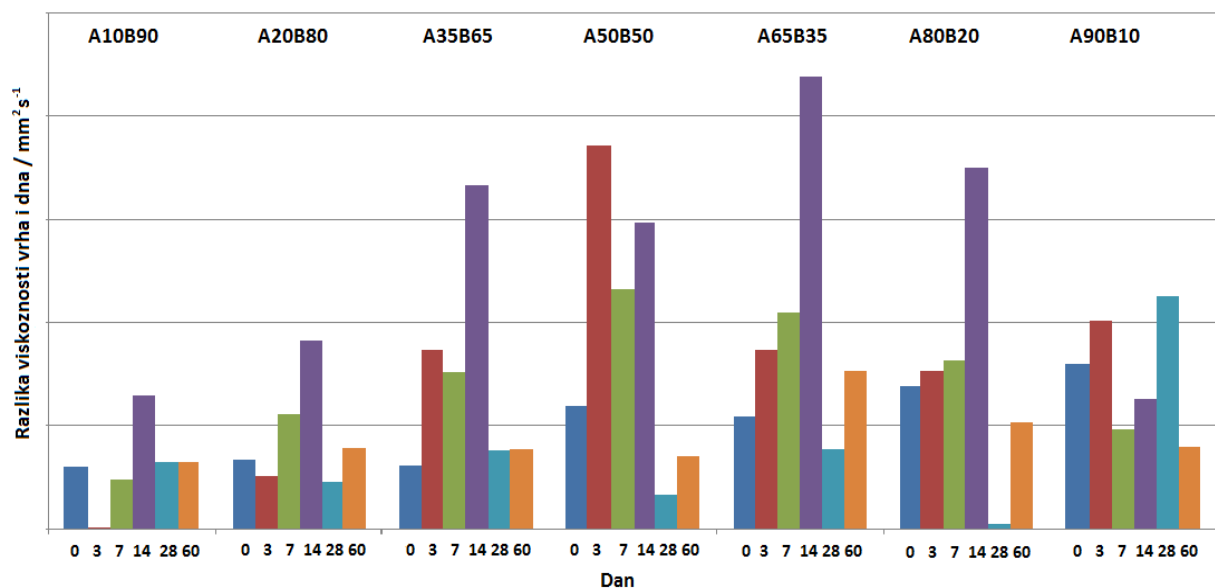
Slika 4.10. Promjena viskoznosti gornjeg i donjeg uzorka sirovih nafta A i B, te mješavine A50B50 u ovisnosti o vremenu namiješavanja.

Na slici 4.10. viskoznosti su približnih vrijednosti već na prvom vađenju uzorka od 5 minuta miješanja i iznose  $4,56 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  za uzorak uzorkovan s vrha, odnosno  $4,61 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  za uzorak uzorkovan s dna, dok je na kasnijim točkama gotovo jednaka na dnu i na vrhu pri čemu zaključujemo kako nam je mješavina homogena. Vidimo kako aritmetička sredina sječe točke u vremenu namiješavanja od 30 minuta. Aritmetička sredina je brojčana vrijednost dobivena iz viskoznosti sirove nafte A ( $v = 7,12 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) i viskoznosti sirove nafte B ( $v = 2,32 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).



Slika 4.11. Usporedba viskoznosti uzoraka vrha i dna u ovisnosti o vremenu mjerenja.

U grafu na slici 4.11. prvi stupac za određeni broj na x-osi predstavlja uzorak uzorkovan s vrha, dok desni stupac predstavlja uzorak uzorkovan s dna, a vodoravna crna linija predstavlja aritmetičku sredinu za određenu mješavinu. Iz grafa je vidljivo kako viskoznost vrha i dna raste kako raste koncentracija gušće sirove nafte A. Vidimo kako je viskoznost na dnu veća u odnosu na viskoznost na vrhu u uvjetima kada se ona određuje od lakših mješavina prema težim (od 0. do 14. dana). Kada se prvo određuje viskoznost težih mješavina (28. i 60. dan mjerenja), tada je viskoznost na vrhu veća. Prvih 14 dana mjerenja možemo pripisati težim i gušćim komponentama koje se nalaze na dnu. Isto tako može doći do začepjenja kapilare i stvaranja većeg otpora, ukoliko u uzorku uzorkovanom s dna ima čvrstih čestica, što rezultira većom viskoznošću. Kod 28. i 60. dana, viskoznost kod većine uzoraka uzorkovanih na vrhu je veća od onih uzorkovanih na dnu. Izuzetak je mješavina od 90 mas. % nafte A i 10 mas. % nafte B za 28. dan koji prati prethodni trend. Nijedna mješavina se ne slaže u potpunosti s aritmetičkom sredinom, ali valja napomenuti kako su mješavine A10B90 i A90B10 ipak najbliže teorijskoj aritmetičkoj sredini.



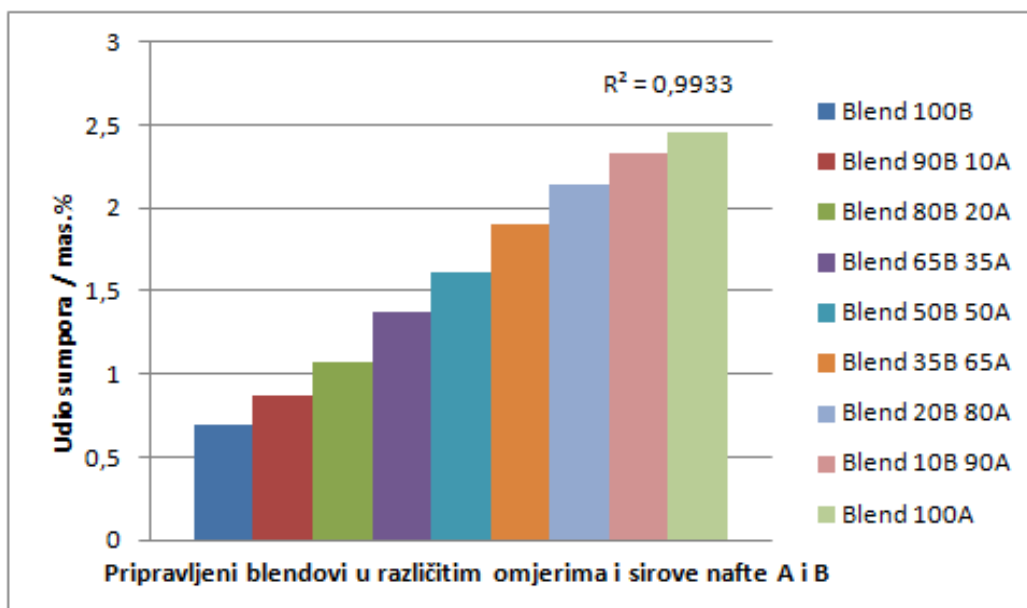
Slika 4.12. Ovisnost razlike viskoznosti uzoraka vrha i dna pripravljenih mješavina s danima.

Na slici 4.12. vidimo kako su odstupanja viskoznosti između vrha i dna najizraženija kod gotovo svih pripremljenih mješavina u 14. danu. Kod 7. dana ispitivanja imamo trend porasta razlike viskoznosti vrha i dna do mješavine A50B50 i nakon toga trend pada sve do mješavine A90B10.

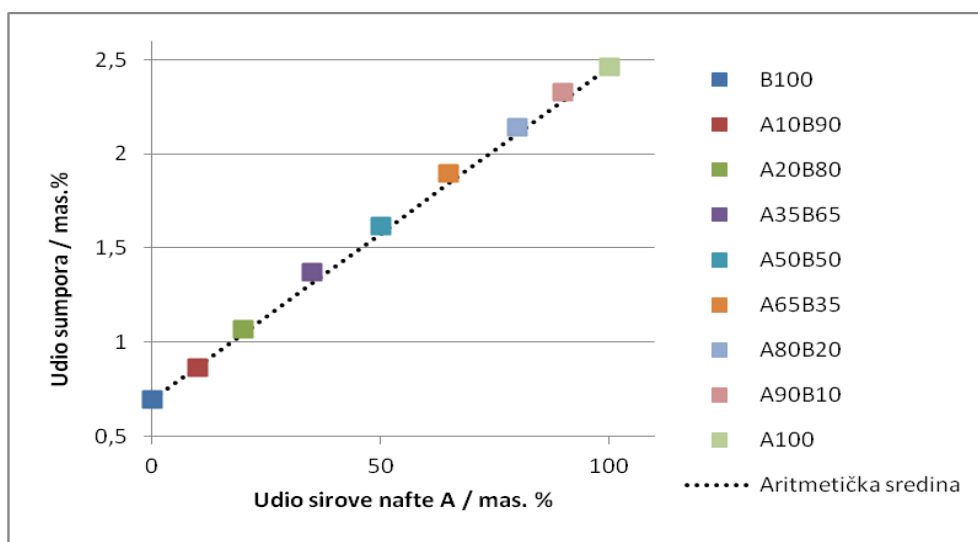
#### 4.4. Rezultati određivanja sumpora

Rezultati određivanja sumpora prikazani su na slici 4.13. Vidimo kako udio sumpora raste s povećanjem koncentracije sirove nafte A. Sirova nafta A sadrži 2,460 mas. % sumpora, a sirova nafta B samo 0,693 mas. %. Povećanje sumpora u pripravljenim mješavinama je gotovo linearno i razmjerno udjelu pojedinih sastavnica što vidimo iz  $R^2$  koji iznosi 0,9933.





Slika 4.13. Grafički prikaz ovisnosti udjela sumpora u pripremljenim mješavinama.

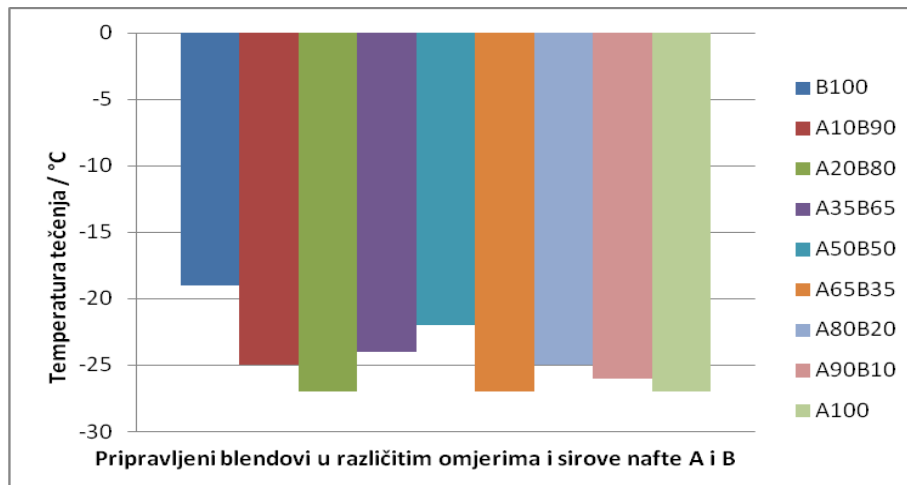


Slika 4.14. Prikaz udjela sumpora u pripremljenim mješavinama i čistim sirovim naftama s njihovom aritmetičkom sredinom.

Na slici 4.14., točke određivanja udjela sumpora u pripremljenim mješavinama se gotovo u potpunosti slažu s teorijskom aritmetičkom sredinom. Odstupanja su vrlo mala, a najveća odstupanja imamo kod mješavina A65B35 gdje je razlika 0,057 mas. %, odnosno A35B65 gdje je razlika 0,060 mas. %.

## 4.5. Rezultati određivanja tećišta

Rezultati određivanja tećišta prikazani su na slici 4.15.



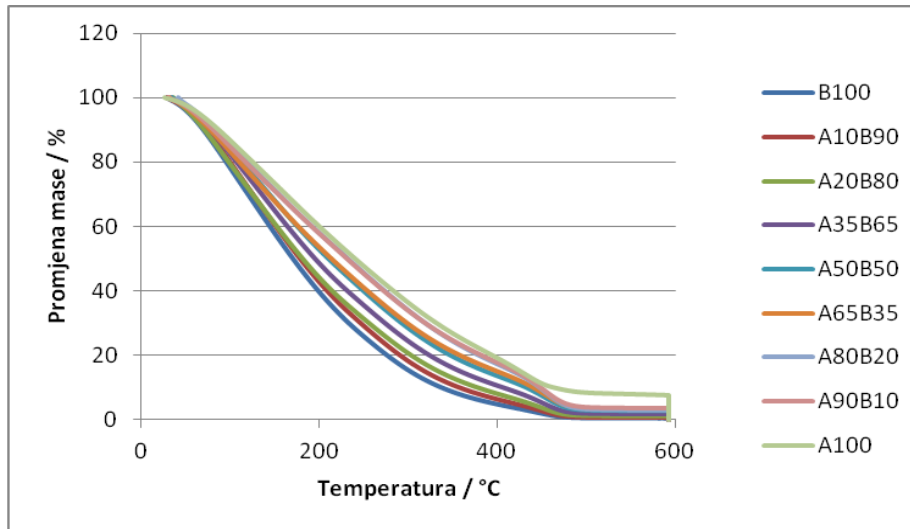
Slika 4.15. Rezultati određivanja tećišta u pripremljenim mješavinama i polaznim sirovim naftama.

Temperatura tečenja sirove nafte B iznosi  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a sirove nafte A  $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Za razliku od sumpora ovdje nemamo linearnu promjenu ili ikakav trend. Navedeno se može pripisati nehomogenošću parafina u samom uzorku i procesom kristalizacije koji se u svakom pojedinom uzorku ne odvija na isti način. Dolazi do stvaranja kristalnih jezgri odnosno kristalnih centara iz kojih nastaju kristali određenih veličina i oblika. U nekim uzorcima ima više dugolančanih parafina koji omogućavaju nastajanje parafinskih kristala pri višim temperaturama. U mješavini A50B50 tećište iznosi  $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$  što je između temperatura tečenja čistih sirovih nafta A i B. Kako obnovljivost metode iznosi  $6\text{ }^{\circ}\text{C}$  [11], a vrijednosti tećišta određenih na terminalu Virje iznosile su u prvom mjerenju:  $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$  za naftu B i  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  za naftu A, dok su u drugom ponovljenom mjerenju od strane drugog analitičara iznosile:  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$  za sirovu naftu B i  $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$  za sirovu naftu A. Navedene razlike temperature su u dopuštenim granicama obnovljivosti prema normi ASTM D4294

## 4.6. Rezultati termogravimetrijske analize

Termogravimetrijskom analizom pratila se ovisnost promjene mase ispitnog uzorka o temperaturi za pripravljene mješavine i polazne sirove nafte. Na slikama 4.16. i 4.17. prikazane su ovisnosti promjene mase i derivirane mase uzorka o temperaturi. U tablici 4.3. dani su rezultati termogravimetrijske analize, odnosno, promjene mase pri temperaturama

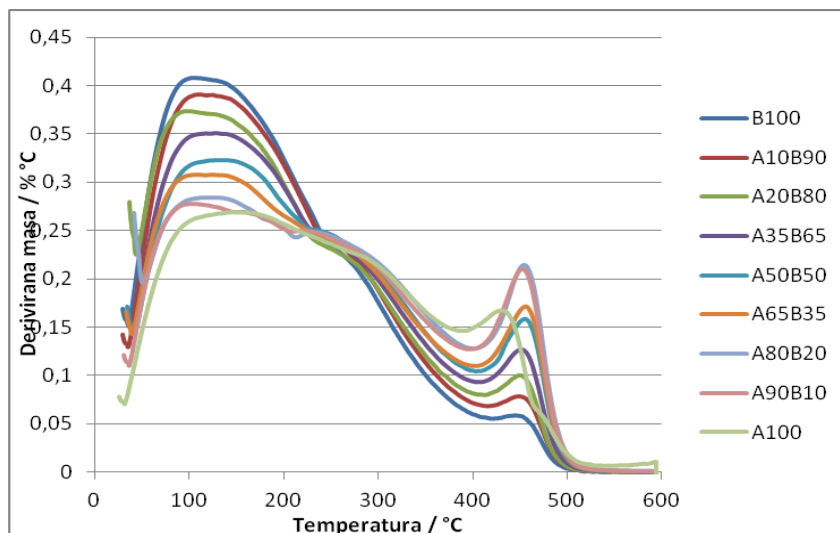
od 150, 300 i 450 °C. Pomoću termogravimetrijske analize ispitivan je gubitak mase. Također iz rezultata termogravimetrijske analize može se zaključiti o homogenosti naših mješavina.



Slika 4.16. Ovisnost promjene mase o temperaturi za pripravljene mješavine i polazne sirove nafte.

Na slici 4.16. uočljivo je kako u startu dolazi do gubitka lakih komponenata na temperaturi od 40 °C i taj gubitak se događa sve do otprilike 470 °C, ovisno o koncentraciji dviju nafta. Jedino odstupanje se događa kod sirove nafte A100 gdje se taj gubitak zaustavlja pri nešto nižim temperaturama i zaostaje veća količina preostalih komponenata u odnosu na druge pripravljene mješavine i lakšu sirovu naftu B. To je i razumljivo jer uzorak A100 je najgušći i u njemu se nalazi najmanje lakih komponenata.

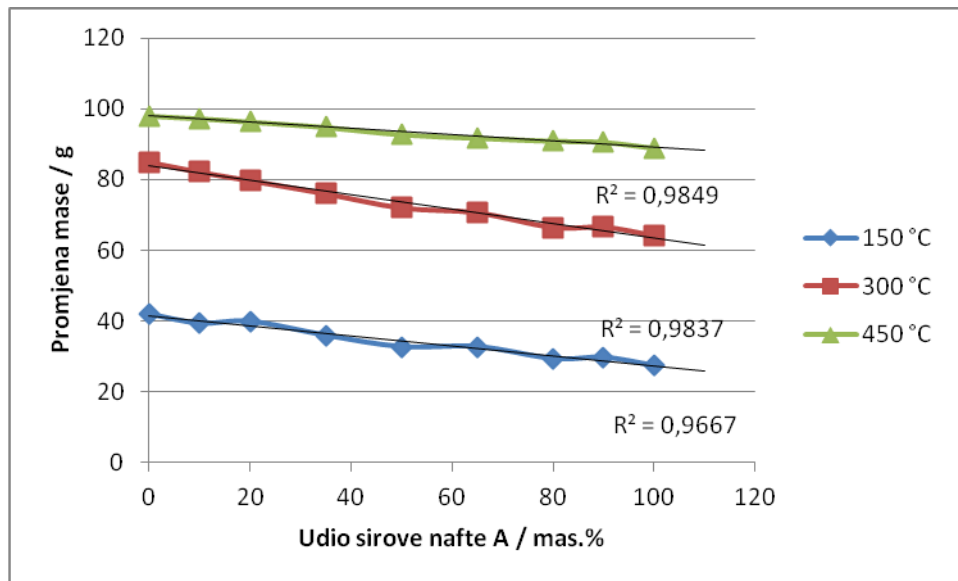
Kod promjene derivirane mase o temperaturi za pripravljene mješavine i čiste sirove nafte uočavamo dva maksimuma. Jedan maksimum je na otprilike 150 °C, dok je drugi na otprilike 450 °C (Slika 4.17.).



Slika 4.17. Ovisnost promjene derivirane mase o temperaturi za pripravljene mješavine i polazne sirove nafte.

Tablica 4.3. Gubitak mase pri temperaturama od 150, 300 i 450 °C za pripravljene mješavine i polazne sirove nafte.

Uzorak	$\Delta m$ (150 °C) / %	$\Delta m$ (300 °C) / %	$\Delta m$ (450 °C) / %
B100	41,97	84,90	98,07
10B90	39,37	82,11	97,33
A20B80	39,91	79,68	96,39
A35B65	35,93	75,97	94,84
A50B50	35,68	71,96	92,76
A65B35	32,72	70,58	91,75
A80B20	29,26	66,42	90,90
A90B10	29,64	66,53	90,59
A100	27,98	64,09	88,89



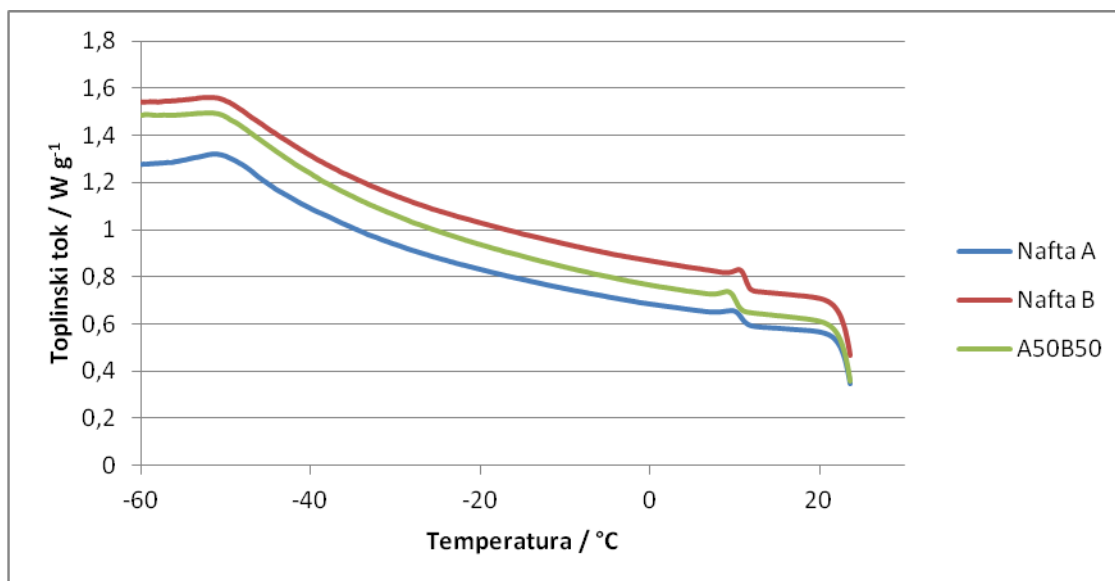
Slika 4.18. Promjena mase s temperaturom u ovisnosti o udjelu sirove nafte A.

Iz slike 4.18. vidimo kako je pri temperaturi od 150 °C  $R^2$  ima najmanju vrijednost, pri 300 °C veću, a pri 450 °C najveću. Taj trend povećanja linearnosti pripisujemo sve manjoj količini preostalih komponenata koje isparavaju u točno određenom temperaturnom području. Pri temperaturi od 150 °C ishlapilo je 41,97 % sirove nafte B100, mješavine A50B50 ishlapilo je 35,68 %, dok je sirove nafte A ishlapilo 27,98 % s obzirom na početnu vrijednost. Taj trend smanjenja postotka od početne vrijednosti za sirovu naftu A nastavlja se i na temperaturama od 300 °C i 450 °C. Sirova nafta B je lakša nafta i sadržava veći udio lakših komponenti koje ishlape brže od težih komponenti sirove nafte A, što rezultira većom promjenom ukupne mase.

#### 4.7. Rezultati toplinskih tokova diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC)

Pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije nismo mogli odrediti homogenost uzorka zbog blizine egzotermnih vrhova krivulja. Prilikom hlađenja egzotermni vrh sirove nafte A nalazi se na temperaturi od 9,58 °C, egzotermni vrh sirove nafte B nalazi se na temperaturi od 10,41 °C, dok uzorak A50B50 ima vrh na temperaturi od 9,06 °C (slika 5.19). S obzirom da egzotermni vrhovi nisu izraženi, te pomak pri temperaturama nije pretjerano različit, nismo mogli odrediti homogenost uzoraka. Također egzotermni vrh mješavine A50B50 ima najnižu

vrijednost, što nije bilo za očekivati. To možemo povezati s nelinearnim procesom kristalizacije parafina u mješavini A50B50.



Slika 5.19. Prikaz DSC krivulja za uzorke A100, B100 i A50B50.

## 5. ZAKLJUČCI

Uspješno su namiješane dvije vrste sirovih nafti u zadanim omjerima.

Mjerenjem isparljivosti kroz prvih 280 minuta ustanovljeno je kako gubitak sirove nafte A iznosi 3,29 %, gubitak nafte B iznosi 5,33 %, te njihove ekvimasene mješavine 3,33 %. Kroz 60 dana najviše je ishlapilo lakše sirove nafte B, točnije 35,90 % (12,733 g) , mješavine A50B50 je ishlapilo 29,06 % (11,147 g), dok je teže sirove nafte A ishlapilo 23,18 % (9,366 g).

Utvrđeno je kako gustoća raste pri namiješavanju od 30 minuta i s danima. Dolazi do veće promjene gustoće prilikom namiješavanja s većim udjelom gušće nafte A zbog idealnog miješanja, a manjeg utjecaja isparljivosti. Kod mješavina s više sirove nafte B, veći utjecaj ima isparljivost nego za slučaj mješavina s većim udjelom sirove nafte A. Tako promjena gustoće mješavine A10B90 nakon 30 minuta namiješavanja iznosi  $2 \text{ kg m}^{-3}$  , promjena mješavine A50B50 iznosi  $7 \text{ kg m}^{-3}$  , dok promjena gustoće mješavina A90B10 iznosi  $23 \text{ kg m}^{-3}$  . S danima imamo veću promjenu gustoće kod mješavina koje sadržavaju veći udio rjeđe sirove nafte zbog utjecaja isparljivosti kroz duži period stajanja. Tako u periodu kroz 60 dana promjena gustoće za mješavinu A10B90 iznosi  $4 \text{ kg m}^{-3}$  , za mješavinu A50B50 iznosi  $3 \text{ kg m}^{-3}$  , dok za mješavinu A90B10 iznosi  $2 \text{ kg m}^{-3}$  .

Kod viskoznosti je ustanovljeno kako nakon 5 minuta dolazi do zadovoljavajuće homogenizacije mješavina, međutim namiješavanje se provodilo u vremenu 30 minuta. Viskoznost uzoraka s dna je veća od 0. do 14. dana, dok je kod 28. i 60. dana manja vjerojatno zbog zamjene redosljeda mjerenja. Slaganjem rezultata viskoznosti vrha i dna možemo potvrditi homogenost mješavina.

Pripravljenim mješavinama i čistim sirovim naftama A100 i B100 određen je udio sumpora u uzorku pomoću rendgenske fluorescencijske spektroskopije. Rezultati pokazuju linearan trend ( $R^2 = 0,993$ ) porasta sumpora s porastom koncentracije teže sirove nafte A čime je potvrđena homogenost mješavina.

Kod tecišta je ustanovljeno kako rezultati nisu linearni kao u slučaju sadržaja sumpora, već su temperature raznolikih vrijednosti. Uzorak B100 ima tecište od  $-19 \text{ }^\circ\text{C}$  , uzorak A100  $-27 \text{ }^\circ\text{C}$  , a uzorak A50B50  $-22 \text{ }^\circ\text{C}$  . Tecište je dosta kompleksne prirode i ovisi o centrima kristalizacije kako će uzorak kristalizirati i na kraju, prestati teći.

Termogravimetrijskom analizom promatrani su gubici mase mješavina do temperature od 600 °C. Određena su tri temperaturna područja (150 °C, 300 °C i 450 °C) u kojima je utvrđena promjena, odnosno gubitak mase. Gubitak mase sirovih nafta A100 i B100, te mješavina je linearan do temperature od 470 °C. Do temperature od 450 °C, gubitak sirove nafte B iznosi 98,07 %, sirove nafte A 88,89 %, dok gubitak mješavine A50B50 iznosi 92,76 % pri čemu se lako da zaključiti kako je sirova nafta B najhlapljivija. Termogravimetrijskom analizom smo također potvrdili homogenost mješavina jer gubitci mase mješavina pri navedenim temperaturama se mijenjaju linearno u rasponu između čistih sirovih nafta A i B.

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom određeni su egzotermni vrhovi nastajanja parafinskih kristala. Metoda nije prikladna za utvrđivanje homogenosti mješavina jer vrhovi nisu izraženi, kao niti pomak na temperaturnoj skali.



## 6. LITERAURA

1. <http://time.com/4008544/american-oil-well-history> (pristup 12.7.2017.)
2. W. Grenning, History of the Otto-langen engine, Gas Engine Magasine, SAD, 1997
3. Z. Janović, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Zagreb, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, 2011
4. [http://www.coqa-inc.org/docs/default-source/meeting-presentations/20121107-08\\_stewart.pdf](http://www.coqa-inc.org/docs/default-source/meeting-presentations/20121107-08_stewart.pdf) (pristup 12.7.2017.)
5. SERTIĆ-BIONDA, K., Zaštita okoliša u preradbi nafte, Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
6. SERTIĆ-BIONDA, K., 2006. Procesni preradbe nafte: interna skripta. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
7. F. S. Manning, R. E. Thompson, Outfield processing volume two: crude oil, Tulsa, Oklahoma PennWell Books, 1995
8. C.E.Waters , Sulphur in petroleum oils, Washington, Technologic Papers of the Bureau of Standards, 1920
9. ASTM D1298, Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
10. ASTM D445, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)
11. ASTM D97, Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products
12. ASTM D4294, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry
13. <http://www.jiskoot.com/services/blending/applications/crude-oil> (pristup 10.8.2017.)
14. <http://www.jiskoot.com/services/blending/applications/bunker-fuel-oil/tank-blendin> (10.8.2017.)
15. [http://www.coqa-inc.org/docs/default-source/meeting-presentations/20121107-08\\_stewart.pdf](http://www.coqa-inc.org/docs/default-source/meeting-presentations/20121107-08_stewart.pdf) (pristup 10.8.2017.)
16. [www.janaf.hr](http://www.janaf.hr) (12.6.2010.) (pristup 10.8.2017.)

## 7. ŽIVOTOPIS

Krunoslav Šlogar, [REDACTED] Pohađao je osnovnu školu Ivana Gundulića u Zagrebu. Srednju školu završio je 2010. godine kao kemijski tehničar u Prirodoslovnoj školi Vladimira Preloga u Zagrebu. 2010. godine upisuje studij Primijenjena kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Preddiplomski studij Primijenjene kemije završava 2015. godine s temom završnog rada „Poluvodička fotokataliza i metode imobilizacije TiO<sub>2</sub> katalizatora“ pod mentorstvom prof. dr. sc. Sanje Papić, a potom upisuje diplomski studij Primijenjene kemije, modul Specifični materijali i napredne tehnologije. Stručnu praksu odradio je Centralnom ispitnom laboratoriju INA-e pod stručnim vodstvom Tatjane Tomić. Zajedno s Frankom Palčićem, dobitnik je rektorove nagrade u akademskoj godini 2016./2017. za rad na temu „Poboljšanje stabilnosti uljnih nanofluida kemijskom funkcionalizacijom ugljikovih nanocijevi metakrilatnim polimerima“ pod vodstvom prof. dr. sc. Ante Jukića. U radu na računalu koristi se programskim paketom Office, te se aktivno služi engleskim jezikom.