

Karakterizacija sirove naftenske nafte "Križ"

Palčić, Franko

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:149:674043>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
DIPLOMSKI STUDIJ

Franko Palčić

KARAKTERIZACIJA SIROVE NAFTENSKE NAFTE „KRIŽ“

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ante Jukić

Dr. sc. Fabio Faraguna

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, rujan 2017.

Zahvala:

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Anti Jukiću na mentorstvu pri izradi diplomskog rada. Hvala mu na danim smjernicama, dosadašnjim znanstvenim postignućima i kontaktima neophodnim za izradu ovog diplomskog rada. Moram ga pohvaliti kao izvrsnog profesora i predavača čijih ću se predavanja uvijek rado sjetiti.

Posebno se moram zahvaliti dr. sc. Fabiu Faraguni na uloženom trudu i vremenu te na svim savjetima i prijedlozima kojima mi je učinio provedbu eksperimenata zabavnim i vrlo poučnim iskustvom. Savjetovao bih svim djelatnicima znanstveno-obrazovnih ustanova da se ugledaju na njega kako bi podigli kvalitetu rada na višu razinu i kako nijednom studentu ne bi bio uskraćen pristup kakav sam ja imao.

Hvala svim djelatnicima INA d.d. na vremenu koje su utrošili na analize potrebne za moj diplomski rad. Veliko hvala Dijani Blažek, Jeleni Parlov Vuković, Slavici Marinović i Tatjani Tomić na provedbi analiza i na praktičnom znanju koje su na mene prenijele. Hvala im na ustupljenim podacima i na pomoći oko svega.

Hvala Editi što mi je pružala najveću podršku tijekom cijelog procesa nastajanja ovog rada.

Zahvalio bih se svim kolegama i prijateljima na lijepim i nezaboravnim trenucima koje smo zajedno proživjeli tijekom studiranja.

I za kraj, moram se zahvaliti svojoj obitelji na nesebičnoj potpori i podršci koju su mi pružali svo ovo vrijeme. Čini se da se isplatilo i drago mi je što ste ponosni na mene.

Sažetak

Provedena je karakterizacija sirove nafte „Križ“ i naftalana kako bi se istražila mogućnost korištenja navedene sirove nafte kao sirovine za proizvodnju naftalana. Karakterizacija je provedena određivanjem osnovnih fizikalno-kemijskih svojstava normiranim metodama te uz pomoć termogravimetrijske analize, NMR i FTIR spektroskopije. Karakterizacijom sirove nafte „Križ“, utvrđeno je da se radi o teškoj, srednjehumpornoj nafti s velikim udjelom vezane vode. Naftalan je definiran kao vakuumski destilat s rasponom vrelišta od 380 do 500 °C te molarnim udjelom aromatskih ugljikovodika od 12,9 % prema normi ASTM D6591.

Atmosferskom i vakuumskom destilacijom dobivene su naftne frakcije te su analizirane različitim metodama kako bi se utvrdilo koje su prikladne za proizvodnju naftalana. Na temelju rezultata istraživanja utvrđeno je da je potrebno koristiti vakuumsku destilaciju s frakcijskom kolonom za dobivanje naftne frakcije pogodne za proizvodnju naftalana. Provedena je analiza sterana u sirovoj nafti i u dvjema vakuumskim frakcijama raspona vrelišta od 370 do 460 °C te je potvrđeno da su sterani prisutni u sirovoj nafti kao i u izabranim naftnim frakcijama. Obje frakcije su bogate naftenskim biomarkerskim komponentama, ali ovisno o području destilacije, različite vrste sterana su prisutne u različitim odnosima.

Provedena je adsorpcija naftalana na aluminijevom oksidu i aktivnom ugljenu kako bi se istražila mogućnost uklanjanja polarnih hetero-organskih spojeva i aromatskih ugljikovodika. Određivanjem fizikalno-kemijskih svojstava uzoraka dobivenih adsorpcijom procijenjena je učinkovitost adsorpcije kao metode uklanjanja neželjenih spojeva. Boljim adsorbensom pokazao se aluminijev oksid zbog svog bazičnog karaktera. Dokazano je da u naftalanu većinu aromatskih ugljikovodika čine monoaromati. Maksimalno postignuto smanjenje molarnog udjela monoaromata iznosi 24,80 % te ukupnih aromata 28,45 %. Također, utvrđeno je da veći afinitet prema adsorbensu imaju polarni hetero-organski spojevi od monoaromata.

Ključne riječi:

sirova nafta, naftalan, karakterizacija nafte, frakcioniranje nafte, karakterizacija naftnih frakcija, TGA, NMR, FTIR, HPLC, uklanjanje aromata adsorpcijom

Summary

The characterization of crude oil "Kriz" and naphthalene was conducted in order to investigate the possibility of using this crude oil as a source for naphthalene production. Characterization of basic physical-chemical properties was carried out by standardized methods and additionally with the help of thermogravimetric analysis, NMR and FTIR spectroscopy. By the characterization of crude oil "Kriz", it is established that it is a heavy, medium-sulfur crude oil with a high water content (8.0 wt %). Naphthalene is a vacuum distillate with a boiling point range between 380 to 500 ° C and contains 12.9 mol % of aromatic hydrocarbons according to ASTM D6591.

Atmospheric and vacuum distillation produced oil fractions were analyzed by various methods to determine the suitable one to produce naphthalene. Based on the results of the study, it has been found that a vacuum fractionation with a fractional column for obtaining a crude oil fraction suitable for naphthalene production is required. The analysis of sterane in crude oil and in two vacuum fractions with boiling range between 370 and 460 ° C was conducted and it is confirmed that steranes are present in crude oil as well as in both selected oil fractions. Mentioned fractions are rich in naphthenic biomarker compounds, but depending on the distillation range, different types of steranes are present in different ratios.

Adsorption of naphthalene on aluminum oxide and activated carbon was conducted to investigate the possibility of removing polar hetero-organic compounds and aromatic hydrocarbons. By determination of the physical-chemical properties of obtained samples after adsorption, the adsorption efficiency was evaluated as a method of eliminating unwanted compounds. Aluminum oxide is better adsorbent due to its alkaline character. It has been determined that most of the aromatic hydrocarbon in naphthalene are monoaromatics. The maximum achieved reduction of the molar amount of the monoaromatics is 24.80 % and the total aromatics is 28.45 %. It has also been found that higher affinity to the adsorbent has polar hetero-organic compounds than monoaromatics.

Key words:

crude oil, naphthalene, crude oil characterization, crude oil fractionation, characterization of crude oil fractions, TGA, NMR, FTIR, HPLC, removal of aromatics by adsorption

Sadržaj

1.	Uvod	1
2.	Opći dio	2
2.1.	Sirova nafta	2
2.2.	Sastav nafte	3
2.2.1.	Parafinski ugljikovodici	5
2.2.2.	Cikloparafinski ugljikovodici	5
2.2.3.	Aromatski ugljikovodici	5
2.2.4.	Naftni neugljikovodici	6
2.3.	Svojstva nafte	7
2.3.1.	Gustoća nafte	7
2.3.2.	Viskoznost	8
2.3.3.	Destilacija	8
2.4.	Produkti atmosferske i vakuumske destilacije nafte	10
2.5.	Moderne tehnike karakterizacije nafte i naftnih proizvoda	12
2.5.1.	Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR)	12
2.5.2.	Simulirana destilacija	13
2.5.3.	Analiza aromata visokoučinkovitom tekućinskom kromatografijom (HPLC)	15
2.6.	Naftalan	16
2.6.1.	Sterani	17
3.	Ekperimentalni dio	19
3.1.	Materijali	19
3.1.1.	Sirova nafta „Križ“	19
3.1.2.	Naftalan	20
3.2.	Metode	21
3.2.1.	Standardna metoda za ispitivanje gustoće i relativne gustoće sirove nafte digitalnim analizatorom gustoće	21
3.2.2.	Standardna metoda za ispitivanje vode u sirovim naftama pomoću kulometrijske Karl Fischer titracije	21
3.2.3.	Standardna metoda za ispitivanje vode u sirovoj nafti destilacijom	21
3.2.4.	Standardna metoda za ispitivanje točke tečenja naftnih derivata	21
3.2.5.	Standardna metoda za ispitivanje dinamičke viskoznosti i gustoće tekućina Stabinger viskozimetrom (i izračunavanje kinematičke viskoznosti)	22

3.2.6. Standardna metoda za određivanje asfaltena (netopivih u heptanu) u sirovoj nafti i naftnim derivatima	22
3.2.7. Standardna metoda za ispitivanje kiselinskog broja naftnih derivata pomoću potenciometrijske titracije	22
3.2.8. Određivanje količine ukupnog sumpora u nafti i naftnim frakcijama	23
3.2.9. Standardna metoda za određivanje tipova aromatskih ugljikovodika u srednjim destilatima - visokoučinkovita tekućinska kromatografska metoda s detekcijom refrakcijskog indeksa.....	23
3.2.10. Standardna metoda određivanja simulirane destilacije naftnih frakcija plinskom kromatografijom.....	24
3.2.11. Standardne metode ispitivanja za instrumentalno određivanje ugljika, vodika i dušika u naftnim proizvodima i mazivima.....	24
3.2.12. NMR spektroskopija	24
3.2.13. Određivanje sterana vezanim sustavom plinske kromatografije i masene spektroskopije (GC-MS)	25
3.2.14. Termogravimetrijska analiza.....	25
3.2.15. Infracrvena spektroskopija (FTIR).....	25
3.2.16. Atmosferska destilacija	26
4. Frakcijska destilacija	26
4.1.1. Vakuumska destilacija.....	27
4.1.2. Uklanjanje aromatskih ugljikovodika i polarnih hetero-organskih spojeva adsorpcijom	28
5. Rezultati i rasprava.....	29
5.1. Karakterizacija nafte „Križ“	29
5.1.1. Fizikalno - kemijska svojstva nafte.....	29
5.1.2. Simulirana destilacija	31
5.2. Karakterizacija naftalana	33
5.2.1. Fizikalno - kemijska svojstva naftalana	33
5.2.2. Simulirana destilacija	34
5.3. Usporedba sirove nafte „Križ“ i naftalana.....	36
5.3.1. Termogravimetrijska analiza.....	36
5.3.2. Infracrvena spektroskopija (FTIR).....	38
5.4. Destilacija sirove nafte „Križ“	39
5.4.1. Atmosferska destilacija	39
5.4.2. Analiza frakcija atmosferske destilacije.....	43
5.4.3. Vakuumska destilacija.....	50

5.5. Analiza sterana u sirovoj nafti „Križ“ i frakcijama dobivenim vakuumskom destilacijom	51
5.6. Uklanjanje aromatskih ugljikovodika i polarnih hetero-organskih spojeva adsorpcijom	53
5.6.1. Fizikalno - kemijska svojstva uzoraka naftalana nakon adsorpcije	54
6. Zaključci.....	57
7. Literatura	60
8. Životopis.....	63

1. Uvod

U nekoliko drevnih kultura, posebna vrsta mineralnih ulja bila je stoljećima korištena za tradicionalno liječenje širokog spektra različitih bolesti. U Azerbajdžanu je krajem 19. stoljeća započela intenzivnija primjena nafte za liječenje zahvaljujući primjeni specijalnog mineralnog ulja zvanog „naftalan“ koje se koristilo u obliku kupki, masti i krema. Ranijim analizama utvrđena je sličnost nafte naftalan iz Azerbajdžana i nafte s polja Križ u Hrvatskoj s obzirom na fizikalno-kemijska svojstva. Utvrđeno je da su obje nafte naftenskog tipa.[2] Temeljitim istraživanjem njihovih ljekovitih efekata i sastava, otkriveno je da se iz nafte iz hrvatskih bušotina može proizvesti mineralno ulje slično onom iz Azerbajdžana. Sustavna primjena mineralnog ulja, odnosno naftalana, započela je u Hrvatskoj u Specijalnoj bolnici Naftalan u Ivanić Gradu 1989. godine. Tamo je liječeno već nekoliko desetaka tisuća ljudi, uglavnom zbog kožnih bolesti, a rezultati liječenja pokazali su se dobrim.[1]

Danas postoji mnogo objavljenih podataka o sastavu nafte. Kako se analitičke metode poboljšavaju u pogledu razdvajanja i osjetljivosti, identificiran je veliki broj molekula koje sačinjavaju naftu. Neke vrste oligocikličkih spojeva pripadaju takozvanim biomarkerima koji služe kao indikatori za određivanje starosti i podrijetla nafte. To su složeni organski spojevi koji tijekom procesa nastanka nafte u zemljinoj kori djelomično zadržavaju kemijsku strukturu izvornih organskih molekula biološkog podrijetla. Često se pojavljuju u obliku različitih stereoizomera s obzirom na uvijete u kojima su nastali. Smatra se da su upravo zasićeni oligocikli (nafteni) glavni sastojci zaslužni za liječenje kožnih bolesti. Provedena su intezivna interdisciplinarna istraživanja sastava i bioaktivnosti naftalana te su posebno apostrofirani sterani kao potencijalni biološki agensi koji imaju ljekovite učinke jer su slične kemijske strukture kao vitamin D, steroidni hormoni te kortikosteroidni lijekovi.[1-3]

Sirova nafta bi se mogla proizvoditi u okolini Ivanić Grada iz nalazišta Križ te se koristiti za preradu u naftalan. S ciljem daljnjeg razvijanja proizvodnog postupka, provedena je karakterizacija sirove nafte „Križ“ i naftalana te je ispitana adsorpcija na aluminijskom oksidu i aktivnom ugljenu kao metoda za uklanjanje aromatskih ugljikovodika i hetero-organskih spojeva. Način pripreme naftalana treba sačuvati strukture bioaktivnih komponenti tako da ostaju identične onima u sirovoj nafti za koju je utvrđeno da ima ljekovita svojstva. U mineralnim preparatima bi trebalo biti što manje aromatskih spojeva jer su neki od njih kancerogeni te bogati zasićenim oligocikličkim naftenima (posebno steranima zbog njihove bioaktivnosti).

2. Opći dio

2.1. Sirova nafta

Sirova nafta (engl. *Petroleum* ili *Crude oil*) je kapljevita do polučvrsta prirodna tvar, nalazi se u zemljinoj kori, sastavljena je pretežito od smjese brojnih ugljikovodika, pretežito uglavnom alkana, cikloalkana i aromata, a uvijek sadrži i sumporove, dušikove i kisikove organske spojeve te u vrlo malim udjelima teške metale. Pridobiva se bušenjem zemljine kore do njena ležišta, posebnim postupcima i uređajima, do dubina od nekoliko tisuća metara, potiskuje se do površine, sabire i prevozi cjevovodima, brodovima, željezničkim i autocisternama te se prerađuje u rafinerijama.[4] Naziv *Petroleum* je složenica od grčke riječi *petros* (kamen) i latinske riječi *oleum* (ulje).

Od većeg broja teorija o postanku nafte, danas se smatra kako je nafta nastala od ostataka organskih tvari taloženih u zemljinim slojevima, biljnog i životinjskog podrijetla, posebice od algi i mikroorganizama kao planktona i bakterija koje se vrlo brzo razmnožavaju. Njihove temeljne sastavnice, lipidi, proteini, ligninske i celulozne tvari, kemijskim procesima postupno prelaze u ugljikovodike. Kroz dulje vremensko razdoblje došlo je do stvaranja taloga i sedimentnih stijena, smjese organske tvari i mineralnih čestica, na velikim površinama i debelih naslaga. Utjecajem biokemijskih reakcija, organska tvar i pri blagim uvjetima postupno prelazi u kerogen koji se sastoji od velikih molekula ugljikovodika, kondenziranih cikličkih jezgara međusobno povezanih hetero-atomima i alifatskim lancima. Za nastajanje ugljikovodika iz kerogena najvažniji su, uz bakterijsko djelovanje, katalitički procesi pri povišenim temperaturama i tlakovima. Nafta se nalazi pretežito u zasebnim ležištima, nastalim pod utjecajem erozijskih procesa i zbog manje gustoće u odnosu na vodu migrira prema zemljinoj površini, kroz pukotine iz matičnih stijena u kolektorske stijene, čime se stvara ležište nafte. U tim se ležištima, uz naftu, nalazi i zemni plin koji se pretežno sastoji od metana. Prirodni plin sadrži još i pare viših ugljikovodika, sumporovodik te ugljikov dioksid.[4-6]

Sastav nafte se mijenja od nalazišta do nalazišta. Vrijednost neke nafte ovisi prvenstveno o sadržaju lakih frakcija i o količini sumpora. Nafta je vrjednija kada sadrži više lakih frakcija i manji udio sumpora. Pravilo je da udio lakih komponenti u nafti raste s dubinom i starošću ležišta. U nafti su zastupljeni ugljikovodici s jednim do 50 i više ugljikovih atoma u molekuli pa prema njihovoj vrsti i udjelu razlikujemo parafinsku, naftensku i aromatsku naftu.

Nafta je možda najvažnija sirovina koju koristi moderna zajednica. Ona ne služi samo kao izvor energije za industriju, grijanje i transport, već se koristi kao sirovina za proizvodnju sveprisutnih polimernih materijala. Prve informacije o nafti i njezinim derivatima javljaju se još u Bibliji. Istraživanja na arheološkim lokacijama su potvrdila uporabu nafte i bitumena u antici za gradnju, mumifikaciju, izradu nakita, zaštite od vode kao i za medicinske svrhe.[7]

2.2. Sastav nafte

Nafta nije uniformnog sastava, njezin kemijski sastav može varirati ne samo zbog lokacije nalazišta i starosti, već i zbog dubine pojedinog ležišta. Dva susjedna ležišta mogu sadržavati naftu s značajno različitim karakteristikama. Na molekularnoj razini, nafta je složena mješavina ugljikovodika s malim udjelima organskih komponenti koje sadrže sumpor, kisik i dušik kao i komponenti koje sadrže metale kao što su vanadij, nikal, željezo i bakar. Udio ugljikovodika može biti i do 97 mas. % u lakšim parafinskim naftama dok u teškim naftama i bitumenu može iznositi 50 %.[8]

Prema dostupnim podacima elementarne analize različitih sirovih nafte, u tablici 2.2.1. je vidljivo da se udjeli pojedinih elemenata u nafti nalaze u uskim rasponima unatoč činjenici da postoji značajna razlika u fizikalnim svojstvima (od lakih do teških nafte).

Tablica 2.2.1. Prosječni udio navedenih elemenata u sirovoj nafti.[8]

Element	Udio (mas. %)
Ugljik	83,0 - 97,0
Vodik	10,0 – 14,0
Dušik	0,1 – 2,0
Kisik	0,05 – 6,0
Metali (Ni i V)	< 1000 ppm

Nafta sadrži oko tri tisuće ugljikovodika s tim da ih je oko 600 strukturno identificirano. Veliki broj naftnih ugljikovodika je posljedica postojanja velikog broja njihovih mogućih izomera (posebice parafina s velikim brojem ugljikovih atoma) jer broj izomera raste geometrijskom progresijom s porastom broja ugljikovih atoma u molekuli.[4] Udjel pojedinih ugljikovodika u nafti izravno ovisi o njenom podrijetlu i starosti. Frakcije nafte viših vrelišta i većih molekulskih masa sadrže manje udjele „čistih“ ugljikovodika pa su tako benzinske frakcije sastavljene

pretežito od ugljikovodika, a destilacijski ostaci sadrže pretežito heteroatomne cikličke spojeve.

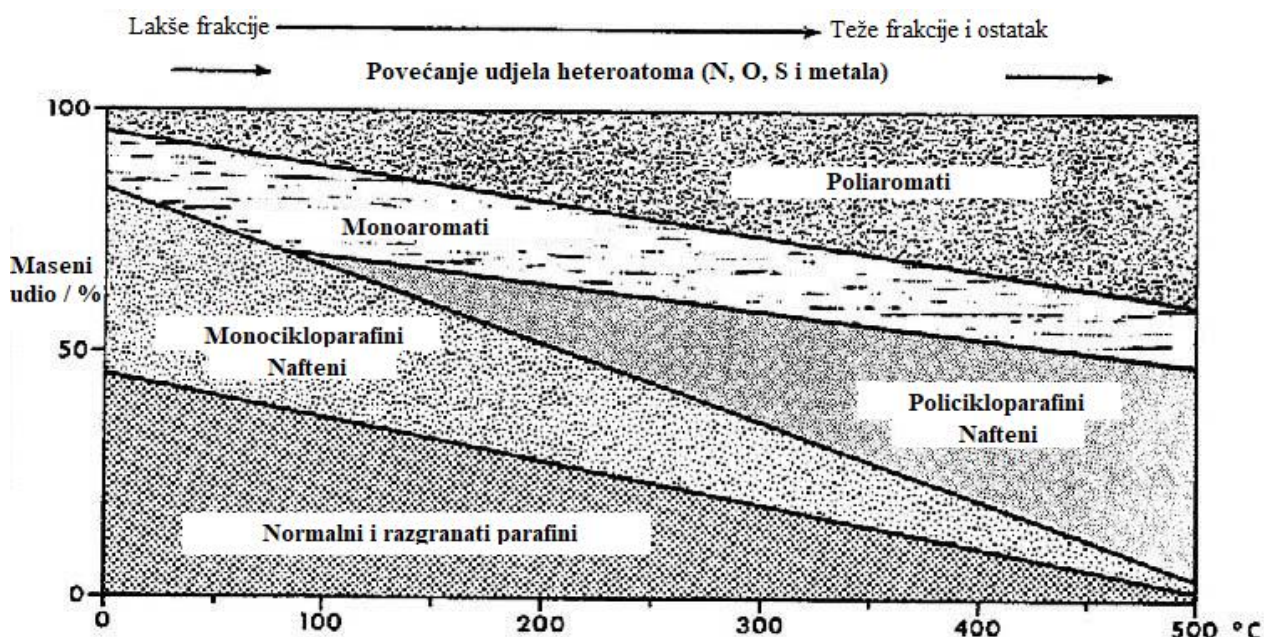
Iz praktičnih razloga, sastav nafte se vrlo rijetko iskazuje sadržajem pojedinog ugljikovodika, već udjelom njihovih triju najvažnijih skupina:

- Parafina (alkana) – zasićeni ugljikovodici ravnih ili razgranatih lanaca.
- Naftena (cikloparafina, cikloalkana) – zasićeni ugljikovodici koji sadrže jedan ili više prstenova, od kojih svaki može imati jedan ili više parafinskih bočnih lanaca.
- Aromatskih ugljikovodika – ugljikovodici koji sadrže jednu ili više aromatskih jezgri, koje mogu biti povezane ili supstituirane s naftenskim prstenovima ili parafinskim lancima.

Tablica 2.2.1. Sastav nafte prema ugljikovodičnim skupinama.[4]

Udjel (mas. %)	Skupina ugljikovodika			
	Parafini	Nafteni	Aromati	Asfalteni
Raspon	15 – 60	30 – 60	1 – 30	ostatak
Prosijek	30	50	15	5

Od navedenih skupina najviše su zastupljeni homolozi: normalni parafini, granati parafini, alkilirani ciklopentan i cikloheksan te alkilirani benzen.



Slika 2.2.2. Raspodjela različitih vrsti ugljikovodika kroz raspon vrelišta sirove nafte.[8]

2.2.1. Parafinski ugljikovodici

Parafini opće formule C_nH_{2n+2} , temeljni su sastojci svih naftâ i nazočni su u velikom rasponu od 15 do 60 mas. %. Udio parafina u sirovoj nafti ovisi o njenom tipu, ali kod svake nafte udio parafina se smanjuje u frakcijama veće molekulske mase (slika 2.2.). U benzinskim frakcijama udio parafina može biti i do 80 mas. %, dok se u frakcijama za proizvodnju mazivih ulja udio od 30 mas. % smatra vrlo visokim. Većina nafte u frakcijama mazivih ulja sadrži vrlo malo parafina. Dijele se na ravnolančane parafine (n-parafini), izoparafine (sadrže skupinu $-CH_3$ na prvom ugljikovu atomu) i granate parafine (sadrže $-CH_3$ ili druge alkilne skupine uzduž lanca molekule). Prva četiri člana homolognog niza parafinskih ugljikovodika pri normalnim uvjetima su u plinovitom stanju, od C_5 do C_{16} su kapljevine, a viši ugljikovodici su u krutom stanju.[4, 9]

2.2.2. Cikloparafinski ugljikovodici

Opća formula cikloparafina (cikloalkana, naftena) glasi C_nH_{2n} . Masenim udjelima (25 – 75 %) u većini sirovih nafti redovito nadmašuju prisutnost ostalih skupina ugljikovodika (parafina i aromata). Prisutni su u svim naftama i u svim destilacijskim frakcijama pa su po nafti i nazvani naftenima. Nafta također sadrži i policikličke naftene, kao što su terpeni, a takve molekule pojavljuju se čak i u frakcijama teških benzina (vrelište 150 – 200 °C). Naftenski prstenovi mogu biti izgrađeni od različitog broja ugljikovih atoma, to jest, od različitog broja prstenova (tri do osam). Smatra se da naftne frakcije sadrže pretežno peteročlane i šesteročlane prstenove jer su termodinamički najstabilniji. Glavna strukturna razlika naftena je broj prstenova prisutnih u molekuli. Nafteni s jednim ili dva prstena se pretežito nalaze u frakcijama nižih vrelišta dok se povećanjem vrelišta i molekulske mase frakcija javlja prisutnost alkilnih lanaca u njihovoj strukturi. Frakcije viših vrelišta (maziva ulja) mogu sadržavati dva do šest prstena po molekuli.

2.2.3. Aromatski ugljikovodici

Aromatski ugljikovodici nalaze se u nafti u masenom udjelu od 10 do 20 %, osim u posebnim aromatskim naftama koje mogu sadržavati i do 35 % aromatskih ugljikovodika. Najznačajniji i najzastupljeniji aromati u nafti su: benzen, toluen, ksileni, etil-benzen, naftalen i njegovi metilni homolozi s jednom do četiri CH_3 skupine. Općenito se povećava udio aromatskih ugljika s povećanjem molekulske mase naftne frakcije. Međutim, aromatski ugljikovodici bez pridruženih naftenskih prstenova ili alkil-supstituiranih derivata su prisutni u značajnim količinama samo u naftnim frakcijama nižih vrelišta. U frakcijama veće molekulske mase i viših vrelišta, prstenovi su obično kondenzirani.[4, 8, 10]

2.2.4. Naftni neugljikovodici

Sirove nafte sadrže organske i neugljikovodične tvari, uglavnom komponente koje sadrže sumpor, dušik i kisik, organometalne tvari u obliku otopine te anorganske soli u obliku koloidne suspenzije. Prisutnost tragova neugljikovodika može dati neprikladna svojstva gotovim proizvodima, kao što su nedostatak stabilnosti pri skladištenju ili smanjenje djelotvornosti organskih aditiva.

Sumporovi spojevi su među najznačajnijim heteroatomskim sastojcima nafte, a prisutni su u masenim udjelima od 0,1 do 3,0 %, iznimno do 9,6 % u nekim naftama (nafta Elzel iz Njemačke).[4] Sumporovi spojevi su uvijek nazočni u nafti i njezinim proizvodima u većim ili manjim udjelima. Vrlo su nepoželjni jer djeluju kao katalitički otrovi i vrlo su korozivni u brojnim procesima preradbe nafte, otrovni su, a izgaranjem stvaraju vrlo štetne plinove za okoliš. U nafti je identificiran velik broj sumporovih spojeva (više od 200), a najpoznatiji i najčešće prisutni su: sumporovodik, tioli (merkaptani), sulfidi, disulfidi, tiofen i njegovi derivati te u manjoj mjeri otopljen i dispergirani elementarni sumpor. Zbog utjecaja sumpornih spojeva na kvalitetu sirovine, to jest, kompleksnost njezine preradbe, nafte se razvrstavaju s obzirom na maseni udio sumpora na:

- Nisko sumporne nafte (engl. *sweet petroleum*), s manje od 0,5 % S
- Srednje sumporove nafte, s 0,51 – 2,0 % S
- Visoko sumporove nafte (engl. *sour petroleum*), s više od 2 % S

Kisikovi spojevi nazočni su u nafti s masenim udjelom od 2 do 3 %, pretežito kao slabe kiseline. Sadržaj kisika raste s porastom vrelišta naftne frakcije pa tako u neisparljivom ostatku maseni udio kisika može biti i do 8 %. Iako spojevi velikih molekulskih masa sadrže većinu kisika u nafti, njihove strukture nisu posebno razmatrane kao što su one molekula manjih molekulskih masa pri čemu je utvrđeno da se radi o karboksilnim kiselinama i fenolima.[8]

Dušikovi spojevi nalaze su u nafti s masenim udjelom dušika od 0,1 do 0,9 %, a neke nafte mogu sadržavati i do 2% dušika.[8] Dijele se na bazične i neutralne. Bazični dušikovi spojevi sa sumpornom kiselinom stvaraju soli topljive u vodi i pretežno su homolozi piridina, a sačinjavaju do 30 % dušikovih spojeva. Neutralni dušikovi spojevi ne stvaraju soli s mineralnim kiselinama, pretežno su derivati pirola, a sačinjavaju do 80 % dušikovih spojeva u nafti. Dušikovi spojevi toplinski su vrlo postojani pa se pri destilaciji nafte koncentriraju u frakcijama viših vrelišta i u destilacijskim ostacima.[4]

Smolasto-asfaltenske tvari su heterociklički, policiklički, visokomolekularni spojevi naftenske i aromatske osnove pa uz ugljik i vodik u molekulama redovito sadrže sumpor, dušik i kisik, a u manjim udjelima i metale kao što su nikal i vanadij. Najčešće se sastoje od 6 do 20 kondenziranih jezgara povezanih alkilnim skupinama i s ugrađenim ili slobodnim funkcionalnim skupinama heteroatoma. Njihov maseni udjel u nafti se mijenja, od uobičajenih 1 do 2 % pa sve do 40 % u nekim naftama. Vrlo su visokog vrelišta pa se prilikom destilacije koncentriraju u destilacijskim ostacima.[4]

2.3. Svojstva nafte

Sirove nafte se značajno razlikuju prema svojstvima što ovisi o njihovom podrijetlu i sastavu. Tako nafte manje gustoće (lake nafte) sadrže veći udio ugljikovodika nižeg vrelišta, što su ujedno i vrijedniji produkti. Nafte s većim udjelima neugljikovodika se teže prerađuju te je prethodno potrebno ukloniti sumporove spojeve. Najvažnija fizikalno-kemijska svojstva nafte i proizvoda su: gustoća, destilacijske krivulje, viskoznost, molekulska masa, indeks refrakcije, plamište, tecište, bromni broj, kiselinski broj, anilinska točka, ostatni ugljik i sadržaj sumpora, dušika, metala, pepela te soli.

2.3.1. Gustoća nafte

Gustoća i relativna gustoća sirove nafte (ASTM D 287, D 1298, D 1217 i D 1555) dva su svojstva koja su široko primijenjena u industriji zbog preliminarne procjene karaktera sirove nafte. Gustoća (ρ) je masa tvari u jedinici volumena (jedinica je kg m^{-3}), a relativna gustoća (d) je omjer mase tvari i mase istog volumena vode pri određenoj temperaturi pa je bezdimenzijski broj. Gustoća nafte i proizvoda, prosječne su vrijednosti gustoće njihovih komponenti. Tako je gustoća nafte u širokom rasponu, od 0,75 do 1,06 g cm^{-3} , a najčešće se nalazi u rasponu od 0,82 do 0,97 g cm^{-3} . Prosječna gustoća najvažnijih proizvoda nafte iznosi: benzin (0,75 g cm^{-3}), kerozin (0,80 g cm^{-3}), dieselsko gorivo (0,84 g cm^{-3}), loživo ulje (0,95 g cm^{-3}). Vrlo često se relativna gustoća nafte i njenih proizvoda iskazuje u posebnim stupnjevima, °API, jer je praktičnija mjerna jedinica zbog vrlo velikog raspona vrijednosti.[4] Nafte se mogu razvrstati i prema gustoći na:

- Lake nafte ($d_{15}^{15} = < 0,854$)
- Srednje nafte ($d_{15}^{15} = 0,854 - 0,933$)
- Teške nafte ($d_{15}^{15} = 0,93 >$)

Na gustoću utječe kemijski sastav nafte, ali je teško uspostaviti kvantitativnu korelaciju. Ipak, opće je poznato da povećane količine aromatskih ugljikovodika rezultiraju povećanjem gustoće, dok povećanje udjela zasićenih spojeva rezultira smanjenjem gustoće.

2.3.2. Viskoznost

Viskoznost je najznačajnija pojedinačna karakteristika tekućine koja regulira kretanje nafte i naftnih derivata, a zapravo je mjera unutarnje otpornosti na gibanje tekućine zbog sila kohezije između molekula ili molekularnih skupina. Dinamička viskoznost (η) definirana je kao omjer primijenjenog smičnog naprezanja i gradijenta brzine smicanja, a izražava se u jedinici Pa·s. Kinematička viskoznost (ν) definirana je omjerom dinamičke viskoznosti i gustoće, a predstavlja mjeru otpornosti tekućine prema protjecanju pod djelovanjem gravitacije. Mjerna jedinica za kinematičku viskoznost je $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Viskoznost nafte i prerađevina posebno je važno svojstvo pri prijevozu pa je nekad potrebno zagrijavati jako viskozne kapljevine jer se zagrijavanjem s 20 °C na 100 °C viskoznost smanji za više od deset puta. Kinematička viskoznost nafte značajno ovisi o njezinoj vrsti, a najčešće se nalazi u rasponu od 40 do 60 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ pri 20 °C.[4, 8]

2.3.3. Destilacija

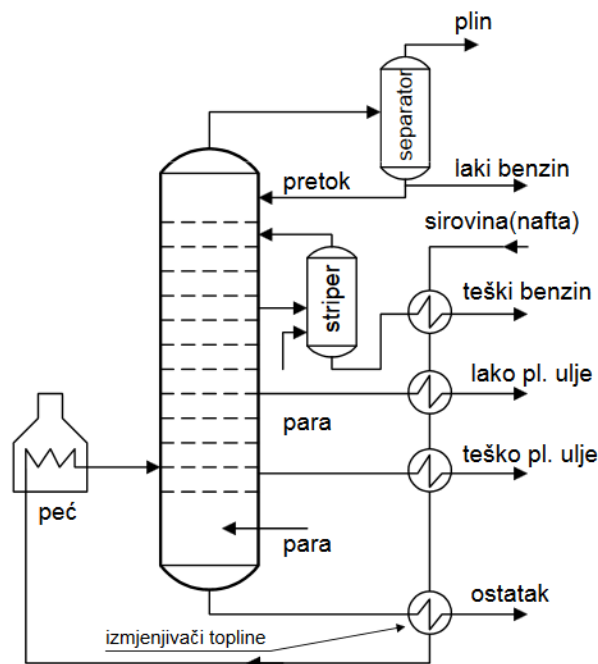
Destilacija je uobičajena metoda za frakcioniranje nafte koja se koristi u laboratoriju kao i u rafinerijama. Najvažniji podatci o pokazateljima preradbe i frakcijskom sastavu nafte dobivaju se laboratorijskim destilacijskim postupcima na temelju kojih se izrađuju tzv. destilacijske krivulje koje predstavljaju volumne udjele destilata u ovisnosti o temperaturi. Rezultati destilacije daju indicaciju o vrsti i kvaliteti proizvoda koji se mogu dobiti iz nafte te služe za međusobnu usporedbu različitih vrsti nafta. Osnovna metoda destilacije (ASTM D 86) jedna je od najstarijih u upotrebi, a provodi se na normiranoj aparaturi gdje se destilacijske pare stalno odvođe i kondenziraju pri atmosferskom tlaku bez pretoka i bez frakcijskog odvajanja. Raspon vrelišta daje informaciju o sastavu, svojstvima i ponašanju naftnih derivata i njihovih proizvoda tijekom skladištenja i uporabe. Postoji nekoliko metoda za određivanje destilacijskih svojstava nafte i naftnih derivata. Osim fizikalnih metoda, upotrebljavaju se i metode temeljene na plinskoj kromatografiji za dobivanje raspodjele vrelišta uzoraka (ASTM D 2887, ASTM D 3710, ASTM D 5307, ASTM D 6352).

U preliminaronoj analizi nafte, često se koristi normirana metoda s kolonom od 15 teorijskih tavana i refluksnim omjerom 5/1 (ASTM D 2892) kako bi se dobila krivulja pravih temperatura vrelišta (engl. *True Boiling Point curves*, TBP). Ispitivanje se provodi pri atmosferskom tlaku i zaustavlja se na 300 ° C kako bi se izbjegla termička razgradnja. Destilat i ostatak mogu se dodatno ispitati analizama gustoće, viskoznosti i sadržaja sumpora. Često je korisno imati podatke vrelišta i na višim temperaturama, nego što se može odrediti prethodno opisanom atmosferskom frakcijskom destilacijom pa se za tu svrhu može provesti vakumska destilacija bez kolone za frakcioniranje (ASTM D 1160). Ovakav način destilacije omogućuje proširenje podataka vrelišta do temperature od 600 °C pri kojoj bi se, uz standardne uvjete, odvijalo krekiranje ugljikovodika. Danas se češće koristi metoda ASTM D 5236, jer je moguće dobiti destilacijske krivulje s najvišim atmosferskim ekvivalentnim temperaturama. Izmjereni volumen uzorka destilira se pri apsolutnim tlakovima između 6,6 i 0,013 kPa pri određenim postotcima destilacije. Rezovi se uzimaju pri prethodno odabranim temperaturama. Zapisi o temperaturi pare, radnom tlaku i drugim varijablama izrađuju se u intervalima, na svakom rezu. Uz pomoć ove metode moguće je dobiti kvalitetnije podatke za frakcije u rasponu plinskih i mazivih ulja. [4, 5, 7]

2.4. Produkti atmosfarske i vakuumske destilacije nafte

Nafta u nerafiniranom obliku ima ograničenu mogućnost uporabe, a time i ograničenu vrijednost pa je potrebno rafiniranjem proizvesti proizvode koji postižu višu cijenu na tržištu. Rafiniranje nafte sastoji se od niza koraka kojima se sirova nafta pretvara u proizvode sa željenim kvalitetama i količinama koje diktira tržište. Rafinerija nafte je u osnovi skupina različitih proizvodnih pogona u kojima se dobivaju različiti produkti. Većina naftnih proizvoda, uključujući kerozin, loživo ulje, mazivo ulje i vosak, su frakcije nafte koje su obrađene kako bi se uklonile nepoželjne komponente. Drugi proizvodi, na primjer benzin, aromatska otapala pa čak i asfalt, mogu biti djelomično ili potpuno sintetizirani jer imaju sastav kakav je nemoguće postići samo direktnom separacijom komponenti sirove nafte.[8] Destilacija se provodi u destilacijskim kolonama pri atmosferskom ili sniženom tlaku.

Atmosferskom destilacijom odvajaju se frakcije s vrelištem najviše do 400 °C jer se pri višim temperaturama odvija krekiranje (toplinski raspad) ugljikovodika pa se daljnje frakcioniranje mora provoditi pri sniženom tlaku. Provodi se u rektifikacijskim kolonama s tavanima. Atmosferskom destilacijom odvajaju se ugljikovodici do 18 ugljikovih atoma sadržanih u molekuli, bez obzira na vrstu ugljikovodika, a najteža frakcija je teško plinsko ulje (C₁₅ – C₂₅). Na dnu kolone zaostaje oko 40 % ostatka destilacije koji se podvrgava vakuumske destilaciji kako bi se separirale preostale vrijedne frakcije.



Slika 2.4.1. Shema postrojenja za atmosfarsku destilaciju.

Vakuuskom destilacijom ostataka atmosferske destilacije dobivaju se daljnje naftne frakcije bez razgradnih produkata. Destilacijski uređaj je također cijevna destilacijska kolona, vrlo slična postrojenju atmosferske destilacije s oko 20 do 25 plitica, najčešće ventilske izvedbe. Razlikuju se jednostavna (engl. *Flash*) i vakuumska frakcijska destilacija. Jednostavnom destilacijom nastaju dvije frakcije i vakuumski ostatak, dok vakuuskom frakcijskom destilacijom nastaje veći broj frakcija i pretežito služi za dobivanje mineralnog mazivog ulja. U tablici 2.4.1. su prikazane prosječne vrijednosti frakcija nafte srednje gustoće dobivene atmosferskom i vakuuskom destilacijom.

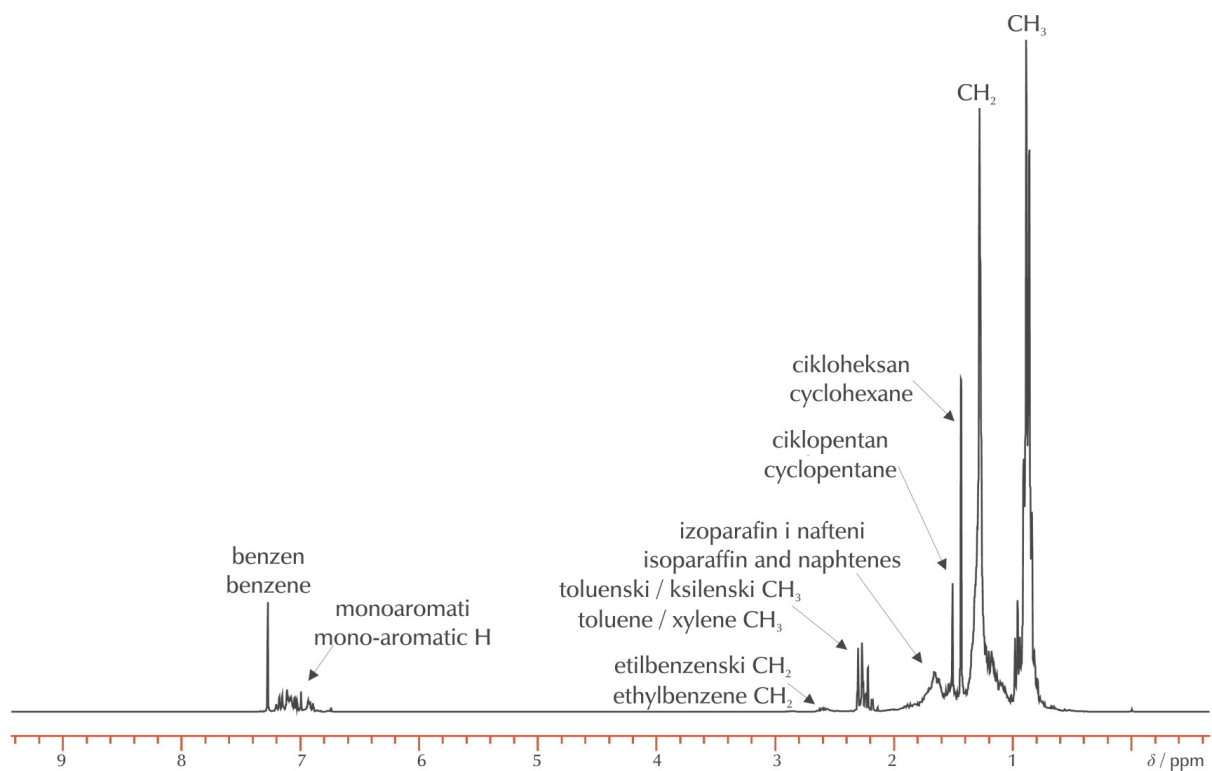
Tablica 2.4.1. Temeljne frakcije atmosferske i vakuumske destilacije nafte.

Atmosferska destilacija			Vakuumska destilacija (tlak 0,1 bar)		
Frakcija	Sastav	t_v (°C)	Frakcija	Sastav	t_v (°C)
Naftni plin	C ₁ – C ₄	< 25	Vakuusko plinsko ulje	C ₂₀ – C ₃₀	230 – 300
Laki benzin	C ₄ – C ₇	30 – 100			
Teški benzin	C ₆ – C ₁₂	100 – 200	Vakuuski destilat, laki	C ₂₅ – C ₃₅	280 – 330
Lako plinsko ulje	C ₁₂ – C ₁₅	200 – 280			
Teško plinsko ulje	C ₁₅ – C ₂₅	280 – 360	Vakuuski destilat, teški	C ₃₀ – C ₄₀	320 – 360
Ostatak	> C ₂₅	> 360	Ostatak	C ₄₀ – C ₇₀	> 360

2.5. Moderne tehnike karakterizacije nafte i naftnih proizvoda

2.5.1. Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR)

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR) je spektroskopska metoda koja se temelji na interakciji magnetskog momenta jezgre s primijenjenim magnetskim poljem uz pobudu jezgre radiofrekventnim zračenjem. Ova spektroskopska metoda ima velike mogućnosti u analizi sastava nafte i njenih produkata jer je jedna od metoda za identifikaciju i određivanje strukture organskih spojeva. Podaci o raspodjeli vodika, odnosno ugljika, po funkcionalnim skupinama dobivaju se izravnim mjerenjima ^1H i ^{13}C NMR spektara, a primjenjuju se u karakterizaciji frakcija i određivanju prosječnih strukturnih parametara. Spektroskopija NMR u naftnoj industriji sudjeluje u određivanju sastava nafte i destilata, analizi sastava komercijalnih proizvoda (motornih benzina, dizelskih goriva, avionskih goriva, petroleja), analizi plinskog kondenzata, teških ostataka nafte, sirovina za katalitičko kreiranje, sirovina za koksiranje, analizi polimernih aditiva te ispitivanju krutih i netopivih uzoraka kerogena.

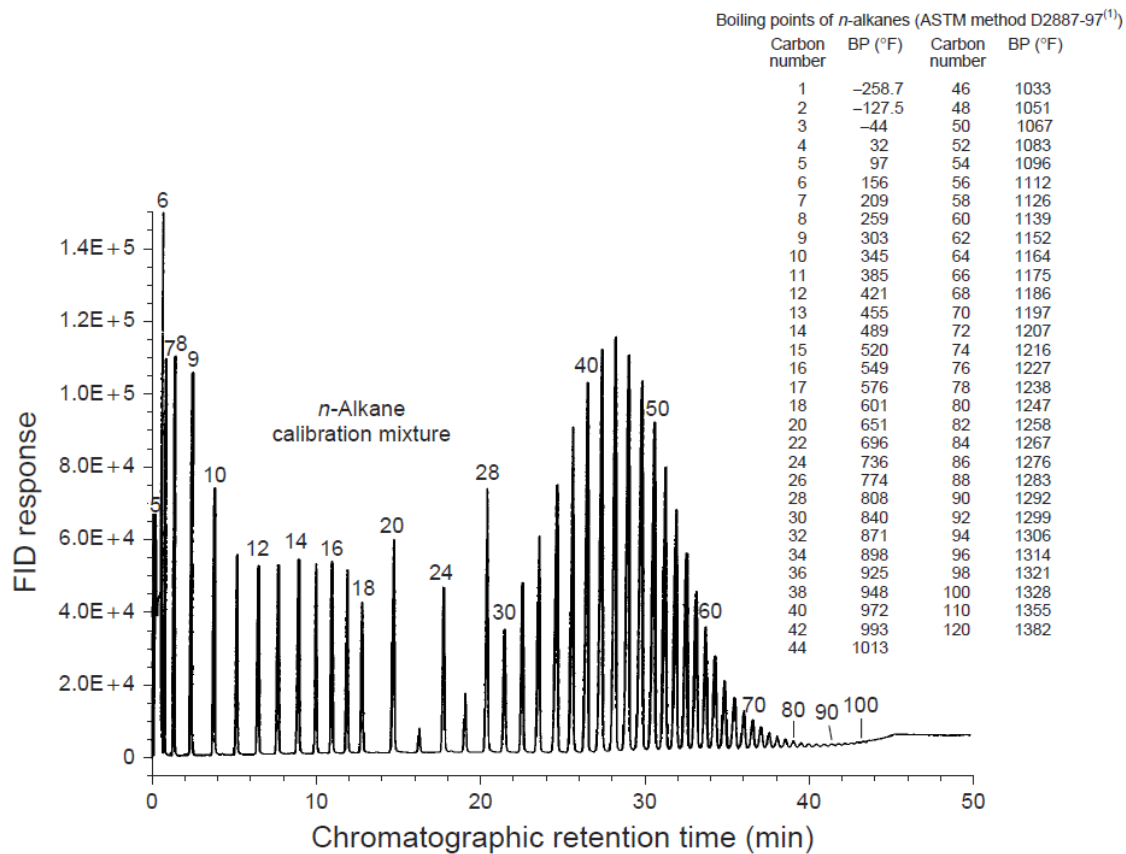


Slika 2.5.1.1. Tipičan spektar ^1H NMR uzorka nafte s označenim karakterističnim skupinama.

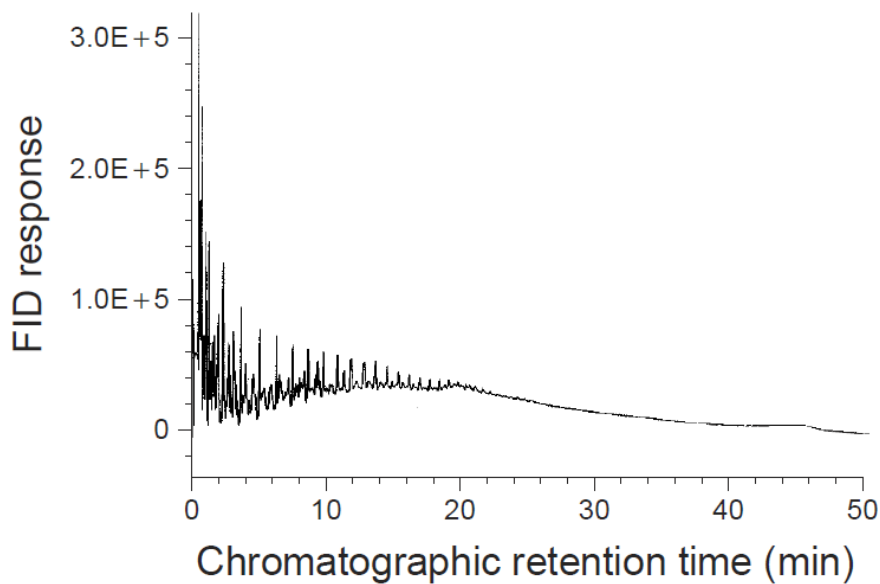
Površina ispod signala proporcionalna je broju protona u skupini i određena je integralnom vrijednošću, pa se iz spektra izravno dobiva raspodjela vodika po funkcijskim skupinama. Metoda se zasniva na pretpostavci o prosječnoj molekularnoj strukturi aromatskih, parafinskih i olefinskih ugljikovodika u naftnim derivatima kao i činjenici da je u spektru moguće odvojiti područja karakterističnih rezonancija.[11]

2.5.2. Simulirana destilacija

Određivanje simulirane destilacijske krivulje je tehnika plinske kromatografije (GC) koja odvaja pojedinačne komponente ugljikovodika u redosljedu njihovih vrelišta i koristi se za simuliranje dugotrajnih postupaka fizikalne destilacije u laboratorijima. Razdvajanje se vrši kromatografskom kolonom obloženom nepolarnom (ugljikovodičnom) stacionarnom fazom koja se nalazi u peći kromatografa, s pripadajućim injektorom. FID (engl. *Flame Ionization Detector*) detektor se koristi za detekciju i mjerenje ugljikovodičnih analita. Vrijeme zadržavanja ugljikovodika je kalibrirano s atmosferski ekvivalentnom temperaturom vrelišta parafinskog referentnog materijala. Na slici 2.5.2.1. se nalazi kromatogram referentnog parafinskog materijala, s navedenim temperaturama za pojedinu komponentu, a na slici 2.5.2.2. kromatogram realnog uzorka nafte. Rezultat simulirane destilacije se bilježi kao ovisnost kvantitativnog masenog udjela u ovisnosti o vrelištu ugljikovodičnih komponenti uzorka koji se analizira. Simulirana destilacija i fizikalna laboratorijska destilacija se rutinski koriste za određivanje vrelišta sirove nafte i rafiniranih produkata. Metoda simulirane destilacije (ASTM D 2887) pokriva područje vrelišta od 55 do 538 °C u koje spadaju n-parafini s 5 do 44 ugljikova atoma. Rezultati simulirane destilacije se koriste u operativnim odlukama inženjera u rafinerijama kako bi se poboljšali prinosi i kvaliteta produkata.[12, 13]



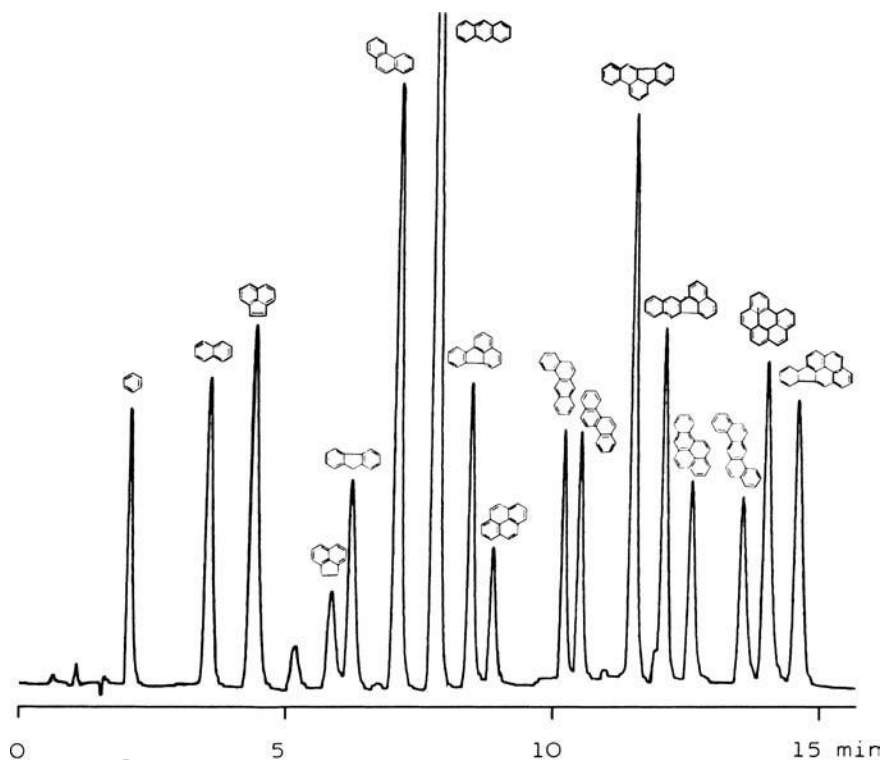
Slika 2.5.2.1. Analiza referentnog materijala sastavljenog od smjese *n*-alkana.[13]



Slika 2.5.2.2. Kromatogram zabilježen prilikom analize nafte iz Meksičkog zaljeva.[13]

2.5.3. Analiza aromata visokoučinkovitom tekućinskom kromatografijom (HPLC)

Detaljna i pouzdana karakterizacija sastava nafte, teških ostataka i srednjih frakcija je od velike važnosti za optimiranje rafinerijskih procesa, ispitivanje svojstava proizvoda, korelaciju strukture i svojstava, određivanje porijekla nafte. Određivanje udjela različitih skupina aromatskih ugljikovodika (mono-, di-, tri- i poliaromata) je važan parametar prilikom karakterizacije naftnih frakcija. Danas se analiza provodi uz pomoć visokoučinkovite tekućinske kromatografije. Separacija se provodi na polarnoj ili modificiranoj polarnoj koloni (silika, amino silika ili amino/cijano silika) uz nepolarnu pokretnu fazu (n-heptan) uz korištenje detektora indeksa loma. Kolona ne pokazuje afinitet za zasićene ugljikovodike (alifatski i ciklički), ali pokazuje naglašeni afinitet i selektivnost za aromatske ugljikovodike. Kao rezultat selektivnosti aromati su separirani od zasićenih i međusobno odvojeni jasno izraženim signalima sukladno broju prstena, tj. kao mono, di i tri i poliaromati (slika 2.5.3.1.). Monoaromati se definiraju kao spojevi koji imaju samo jedan aromatski prsten bez obzira na broj i dužinu supstituiranih parafina ili zasićenih prstenova (naftena). Di-aromati su spojevi koji sadrže dva aromatska prstena koji mogu biti kondenzirani, vezani jednostavnim vezama ili međusobno odvojeni parafinskim lancem ili naftenskim prstenom. Tri+ aromati po istoj definiciji imaju tri ili više aromatskih prstenova i u većini separacija ko-eluiraju s nekim polarnim hetero spojevima.[12, 14-17]



Slika 2.5.3.1. Primjer kromatograma dobivenog prilikom analize aromatskih ugljikovodika.

2.6. Naftalan

Naftalan je zemno mineralno ulje koje se dobiva destilacijom naftenske nafte. Takva nafta ima veliku gustoću pa spada u „teške“ nafte. To je naftna frakcija raspona vrelišta od 250 do 500 °C, slična vakuum plinskom ulju. Sadrži visok postotak naftenskih ugljikovodika, od kojih su posebno istaknuti sterani jer su strukturom slični steroidnim hormonima i provitaminu D pa se upravo njima pripisuje ljekovito svojstvo naftalana. Uporaba naftalana seže unazad 600-700 godina. Sustavno korištenje naftalana iz Azerbajdžana počelo je krajem 19. stoljeća. Nakon što je 70-tih godina 20. stoljeća otkriveno nalazište naftenske nafte kod Ivanić Grada – “kriška nafta”, učinjena su brojna usporedna ispitivanja “kriške nafte” i nafte iz Azerbajdžana u kojima je utvrđeno da imaju slična kemijska i biološka svojstva.[18]

Provedena su brojna istraživanja u kojima su karakterizirani različiti pripravci naftalana [1, 19], indentificirane su molekule koje imaju potencijalno biološko djelovanje[2, 20, 21] te su provedena klinička ispitivanja naftalanskih pripravaka.[3, 22, 23] U tablici 2.6.1. prikazana su osnovna fizikalna svojstva dvaju pripravaka naftalana, jednog iz Azerbajdžana (N1) i jednog iz Hrvatske (N2), koji se koriste za liječenje psorijaze. U tablici 2.6.2. se nalaze rezultati elementarne analize navedenih uzoraka.[19]

Tablica 2.6.1. Fizikalna svojstva dvaju različitih pripravaka naftalana.

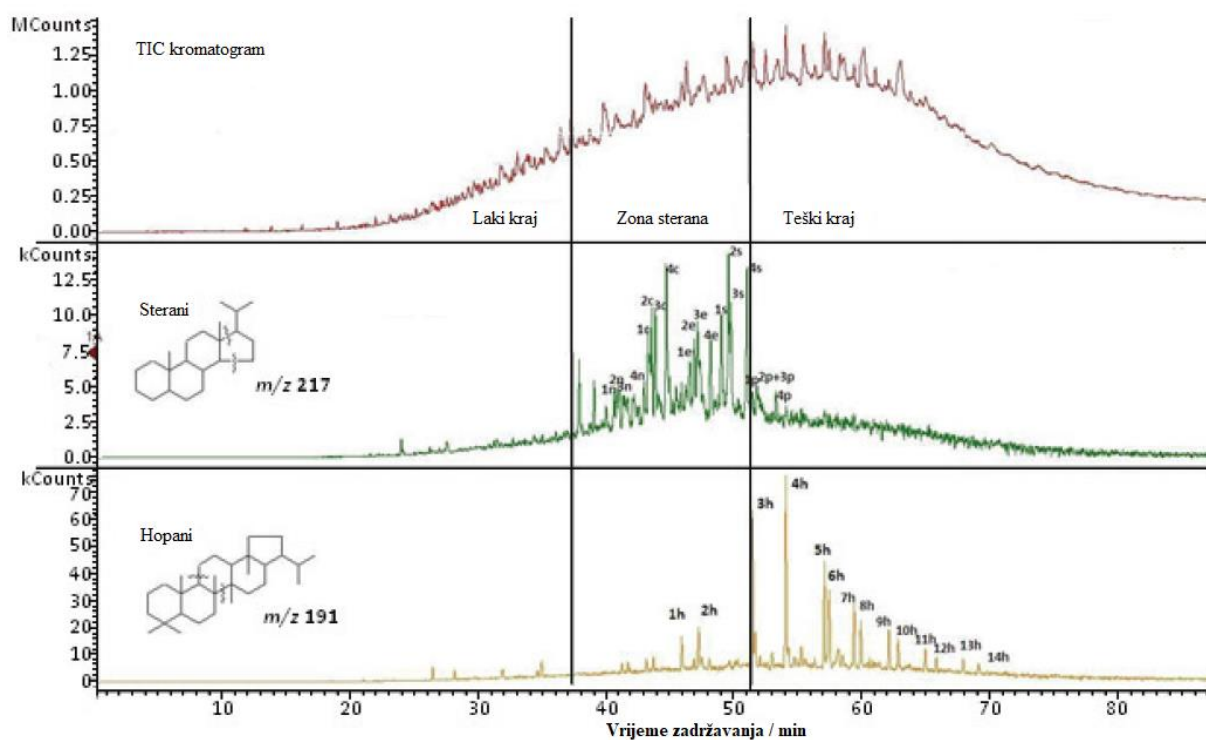
	N1	N2
Gustoća na 15 °C, ASTM D-1298 (g cm ⁻³)	0,954 ± 0,005	0,912 ± 0,005
Kinematička viskoznost na 50 °C, ASTM D-446 (mm ² s ⁻¹)	54,42 ± 0,03	10,26 ± 0,04
Indeks refrakcije (n_D^{20}), ASTM D-1218	Neproziran	1,508 ± 0,004
Tecište, ASTM D-97 (°C)	-25 ± 3	-35 ± 3

Tablica 2.6.2. Elementarni sastav (mas. %) dvaju različitih pripravaka naftalana.

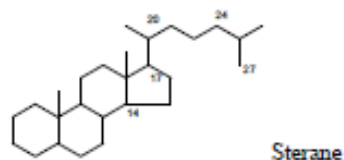
Element	N1	N2
C	86,8 ± 0,3	87,9 ± 0,3
H	11,8 ± 0,4	12,0 ± 0,4
S	0,16 ± 0,02	< 0,1
N	0,24 ± 0,02	< 0,1

2.6.1. Sterani

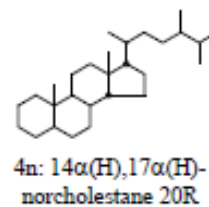
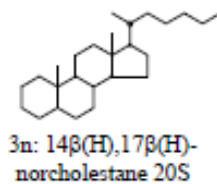
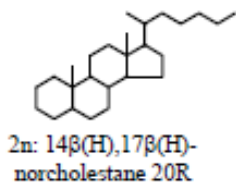
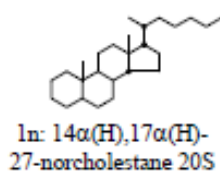
Ljekovitost neke nafte ili njene frakcije pripisuje se zasićenim cikličkim spojevima, naftenima, među kojima su osobito apostrofirani sterani. Sterani su redovito prisutni u svim naftama i to u vrlo niskim koncentracijama. Nastaju geološkim sazrijevanjem svojih prekursora sterola koji, zajedno s fosfolipidima, tvore zaštitni dvosloj membrane stanice i stanične jezgre svih eukariota. Kvalitativna analiza biomarkera, u čiju skupinu spadaju i sterani, vrši se uz pomoć vezanog sustava plinske kromatografije i masene spektrometrije (GC – MS) Identifikacija pojedinačnih sterana provodi se na temelju cjelovitih spektara masa i specifičnih fragmentograma masa (m/z 218, odnosno m/z 217, u ovisnosti o stereokonfiguraciji sterana). Sterani eluiraju na „teškom“ kraju kromatograma, djelomice se preklapajući s hopanima (slika 2.6.1.1.). Na slici 2.6.1.2. su prikazani sterani identificirani u naftalanskom pripravku prilikom njegove kemijske i fizikalne karakterizacije. [1, 20, 21, 24]



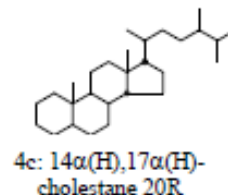
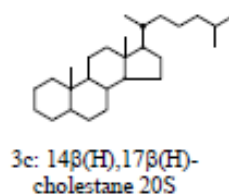
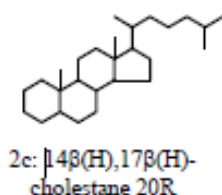
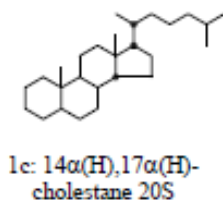
Slika 2.6.1.1. Maseni fragmentogram m/z 217 i 218 za sterane i m/z 191 za hopane te TIC (engl. *Total Ion Current*) kromatogram.



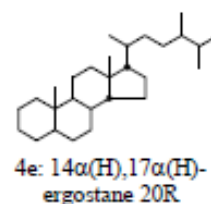
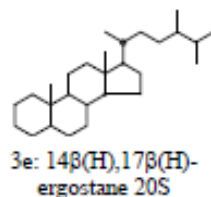
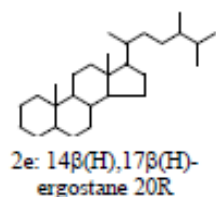
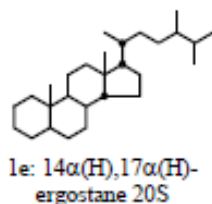
NORCHOLESTANES



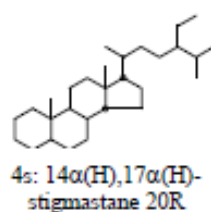
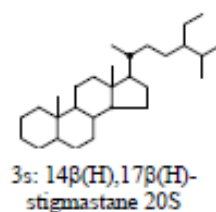
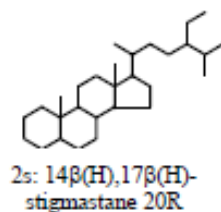
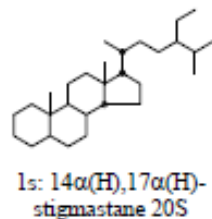
CHOLESTANES



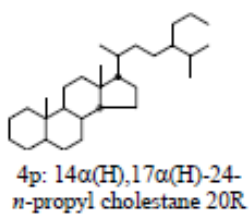
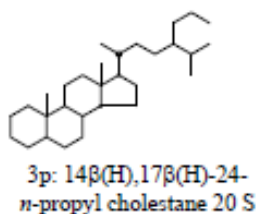
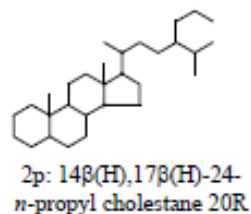
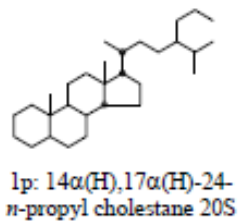
ERGOSTANES



STIGMASTANES



n-PROPYL CHOLESTANES



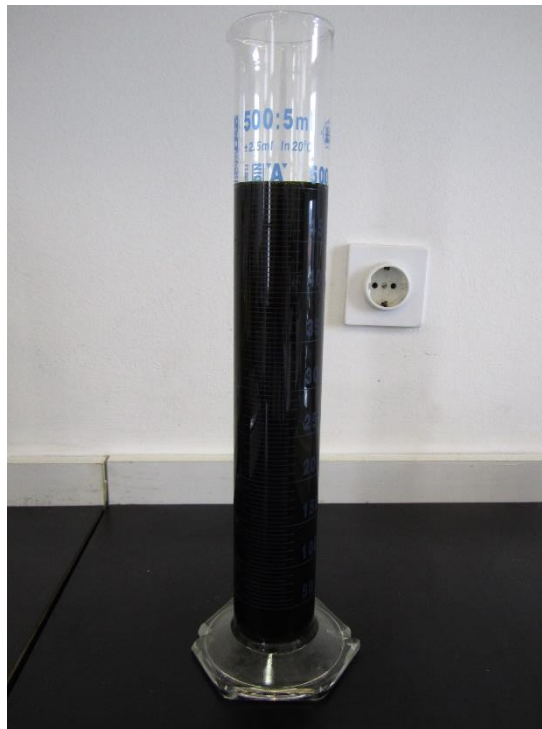
Slika 2.6.1.2. Sterani identificirani u naftalanu.

3. Eksperimentalni dio

3.1. Materijali

3.1.1. Sirova nafta „Križ“

Sirovu naftu je proizvela INA d.d. na nalazištu Križ pored Ivanić Grada. Nafta je stavljena u menzuru od 500 mL te je uočeno da se razdvaja na dvije faze. Može se pretpostaviti da je donja faza vodena te da uzorak nafte sadrži oko 1.8 % slobodne vode. Na slici 3.1.1.1. se nalazi sirova nafta „Križ“ u menzuri. Za analizu je korištena sirova nafta iz gornjeg dijela menzure (SN), nakon što se slobodna voda odvojila na dnu menzure i odvođnjena sirova nafta (SNS) uz pomoć deemulgatora..

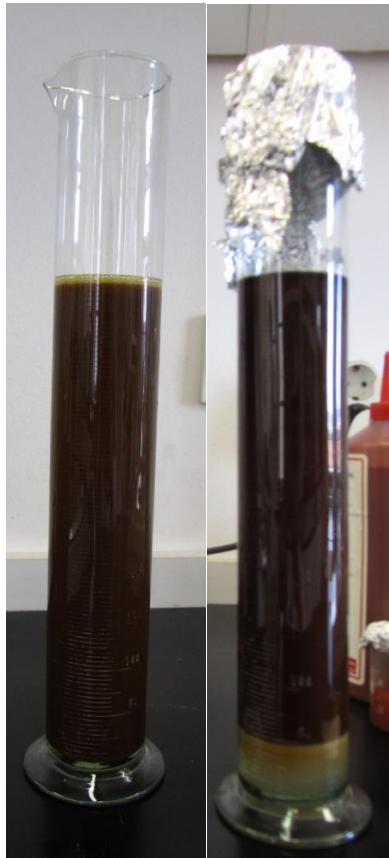


Slika 3.1.1.1. Uzorak sirove nafte „Križ“.

Postupak odvođnjavanja proveden je u 10 l staklenom reaktoru u kojemu se uzorak nafte najprije zagrijavao pri 50 °C u vremenskom periodu od 4 h uz konstantno miješanje. Nakon toga u naftu je dodan deemulgator u koncentraciji od 50 ppm. Nakon stajanja od 48 h odvojena je voda i emulzija (voda/nafta) s dna reaktora. Postupak je proveden nekoliko puta sve dok se nije dobila koncentracija vode u uzorku nafte manja od 1 %. Postupak odvođnjavanja nafte Križ provedeno je dodatkom dvije vrste deemulgatora tvrtke BASF i INA Maziva. Deemulgatori su polimerne otopine, s time da se BASF deemulgator morao prethodno razrijediti dodatkom aromatskog otapala.

3.1.2. Naftalan

Uzorak naftalana dobiven je iz Specijalne bolnice za medicinsku rehabilitaciju Naftalan iz Ivanić Grada. Naftalan je stavljen u menzuru od 500 mL te je uočeno da se, nakon nekog vremena, razdvaja na dvije faze. Donja faza se sastoji od emulzije naftalanskog ulja i vode te zauzima oko 9 % ukupnog volumena menzure. Za analizu je korištena uljna faza naftalana, nakon što se separirala voda. Na slici 3.1.2.1. može se vidjeti uzorak naftalana u menzuri u homogeniziranom obliku i nakon separacije vodene i uljne faza.



Slika 3.1.2.1. Slika naftalana neposredno nakon homogenizacije (lijevo) i naftalana nakon što se separiraju vodena i uljna faza (desno).

3.2. Metode

NMR analiza, vakuumska destilacija i metode korištene za fizikalno-kemijsku karakterizaciju sirove nafte, naftnih frakcija i naftalana (3.2.1. – 3.2.11.) provedene su u Službi Centralni ispitni laboratorij, a analiza biomarkera provedena je u Službi istraživanja stijena i fluida u sklopu INA d.d.

3.2.1. Standardna metoda za ispitivanje gustoće i relativne gustoće sirove nafte digitalnim analizatorom gustoće (ASTM D5002)

Metoda pokriva određivanje gustoće ili relativne gustoće sirovih nafti koje su u tekućem stanju pri temperaturama ispitivanja od 15 do 35 °C. Otprilike 0.7 mL uzorka sirove nafte unese se u oscilirajuću cijev uređaja. Promjena u frekvenciji oscilacije uslijed promjene mase cijevi se koristi ,zajedno s kalibracijskim podacima, kako bi se odredila gustoća uzorka.[25]

3.2.2. Standardna metoda za ispitivanje vode u sirovim naftama pomoću kulometrijske Karl Fischer titracije (ASTM D 4928)

Ova metoda ispitivanja pokriva određivanje vode u rasponu od 0,02 do 5 mas. % u sirovim naftama. Nakon homogenizacije sirove nafte miješalicom, alikvot se injektira u posudu za titraciju Karl Fischer aparata u kojem jod za Karl Fischerovu reakciju nastaje kulometrijski na anodi. Kada je sva voda titrirana, elektrokemijski detektor detektira višak joda te prekida titraciju. Na temelju stehiometrije reakcije, jedan mol joda reagira s jednim molom vode, tako da je količina vode proporcionalna ukupnoj struji prema Faradayjevu zakonu.[26]

3.2.3. Standardna metoda za ispitivanje vode u sirovoj nafti destilacijom (ASTM D 4006)

Uzorak se zagrijava pod uvjetima refluksa s otapalom koje se ne miješa s vodom i koje se destilira zajedno s vodom u uzorku. Kondenzirana voda kontinuirano se odvajaja u graduiranom cilindru za vodu, a otapalo se vraća u tikvicu za destilaciju. [27]

3.2.4. Standardna metoda za ispitivanje točke tečenja naftnih derivata (ASTM D 97)

Metoda se primijenjuje za određivanje točke tečenja naftnih proizvoda u temperaturnom rasponu od -66 do 51 °C. Nakon preliminarnog zagrijavanja, uzorak se ulije u kivetu i postavi se u automatski analizator točke tečenja. Pokretanjem programa započinje hlađenje uzorka prema zadanom profilu hlađenja te se ispisiuje u intervalima od 3 °C.[28]

3.2.5. Standardna metoda za ispitivanje dinamičke viskoznosti i gustoće tekućina Stabinger viskozimetrom (i izračunavanje kinematičke viskoznosti) (ASTM D 7042)

Metoda se primjenjuje za mjerenje dinamičke viskoznosti tekućih naftnih proizvoda i sirove nafte. Kinematička viskoznost se dobiva dijeljenjem dinamičke viskoznosti i gustoće određene na istoj temperaturi. Mala količina uzorka se injektira u ćeliju za mjerenje unutar uređaja. Ćelija se sastoji od para rotirajućih koncentričnih cilindara i oscilirajuće U-cijevi. Dinamička viskoznost se određuje na osnovu ravnoteže sile kočenja vrtložne struje unutrašnjeg cilindra pod djelovanjem smičnog naprezanja uzorka. Gustoća se određuje iz frekvencije osciliranja U-cijevi. Kinematička viskoznost se računa dijeljenjem dinamičke viskoznosti i gustoće.[29]

3.2.6. Standardna metoda za određivanje asfaltena (netopivih u heptanu) u sirovoj nafti i naftnim derivatima (ASTM D 6560)

Ova metoda ispitivanja pokriva postupak za određivanje sadržaja asfaltena netopljivih u heptanu plinskog ulja, dizelskog goriva, ulja, ulja za podmazivanje, bitumena i sirove nafte. Dio uzorka pomiješa se s heptanom i smjesa se zagrijava uz refluks, a istaloženi asfaltni spojevi, voštane tvari i anorganski materijal sakupljaju se na filter papiru. Voštane tvari se uklanjaju ispiranjem vrućim heptanom u ekstraktor. Nakon uklanjanja voštanih tvari, asfaltni se odvajaju od anorganskog materijala otapanjem u vrućem toluenu, otapalo za ekstrakciju se uparava, a asfaltni se važu.[30]

3.2.7. Standardna metoda za ispitivanje kiselinskog broja naftnih derivata pomoću potenciometrijske titracije (ASTM D 664)

Ova metoda pokriva postupke za određivanje kiselih spojeva u naftnim proizvodima i mazivima topivim ili gotovo topivim u smjesama toluena i propanola. Uzorak se otopi u smjesi toluena i propanola koji sadrži malu količinu vode i titrira se potenciometrijski s kalijevim hidroksidom u alkoholu upotrebom staklene indikatorske elektrode i kalomel referentne elektrode. Očitavanja brojila prikazana su manualno ili automatski prema odgovarajućim volumenima titrirane otopine, a krajnje točke titracije se uzimaju samo pri dobro definiranim točkama infleksijama u dobivenoj krivulji. Kada se ne dobiju određene infleksije krivulje, krajnje točke titracije uzimaju se na očitanjima brojila koje odgovaraju onima za svježe pripremljene vodene otopine kiselih i bazičnih pufera.[31]

3.2.8. Određivanje količine ukupnog sumpora u nafti i naftnim frakcijama

Određivanje količine ukupnog sumpora provedeno je na instrumentu SC-144 DR LECO prema metodi proizvođača Leco. Određivanje ukupnog sumpora se vrši visokotemperaturnim spaljivanjem nafte u struji kisika uz IR detekciju.

3.2.9. Standardna metoda za određivanje tipova aromatskih ugljikovodika u srednjim destilatima - visokoučinkovita tekućinska kromatografska metoda s detekcijom refrakcijskog indeksa (ASTM D 6591)

Metoda služi za određivanje sadržaja mono-, di- i tri-aromata u dizelskom gorivu i naftnim derivatima s točkom vrelišta u području 150 – 400 °C. Metoda je primjenjiva za dizelska goriva i naftne derivate sa sadržajem 0,2 + 30 % (m/m) mono-aromata, 0,2 – 10% (m/m) di-aromata, 0,2 – 2% (m/m) tri+aromata, 0,2 – 12 % (m/m) policikličkih aromata i 0,2 – 42 % (m/m) ukupnih aromata. Ukupni sadržaj aromata izračuna se iz sume pojedinačnih tipova aromata.

Poznata masa uzorka se razrijedi pokretnom fazom (n-heptanom). Točan volumen otopine uzorka unese se u tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti s polarnom kolonom. Kolona pokazuje slabi afinitet prema nearomatima, ali pokazuje snažan afinitet za aromate. Kao rezultat afiniteta i selektivnosti kolone, aromati se odvajaju od nearomata i separiraju se u odvojene signale prema broju prstena u strukturi. Kromatografska kolona povezana je s detektorom indeksa loma koji detektira komponente kako one eluiraju s kolone. Odzivi detektora snimaju se putem računala i računalnog programa i na osnovu koeficijenta kalibracijskih krivulja prethodno mjerenih kalibracijskih standarda, kvantitativno se određuju udjeli pojedinačnih komponenti.[32]

3.2.10. Standardna metoda određivanja simulirane destilacije naftnih frakcija plinskom kromatografijom (ASTM D 2887)

Ova metoda ispitivanja služi za određivanje simulirane destilacije naftnih proizvoda. Metoda je primjenjiva za naftne derivate i frakcije koje imaju raspon vrelišta od 55 do 538 °C te imaju dovoljno niski tlak para kako bi se omogućilo uzorkovanje pri sobnoj temperaturi. Određivanje raspona vrelišta simulira se upotrebom plinske kromatografije. Napolarna pakirana ili otvorena cjevasta (kapilarna) plinska kromatografska kolona koristi se za eluiranje ugljikovodičnih komponenti uzorka s obzirom na povećanja točke vrenja. Temperatura kolone se podiže na ponovljivoj linearnoj te se kromatogram bilježi tijekom analize. Točke vrenja dodjeljuju se vremenskoj osi iz kalibracijske krivulje dobivene pod istim kromatografskim uvjetima analizirajući poznatu mješavinu ugljikovodika koji pokrivaju vrelište koje se očekuje u uzorku. Iz tih podataka može se dobiti distribucija vrelišta.[33]

3.2.11. Standardne metode ispitivanja za instrumentalno određivanje ugljika, vodika i dušika u naftnim proizvodima i mazivima (ASTM D 5291)

Metode ispitivanja obuhvaćaju instrumentalno određivanje ugljika, vodika i dušika u laboratorijskim uzorcima naftnih proizvoda i maziva. Dobivene vrijednosti predstavljaju ukupni ugljik, vodik i dušik. U ovim ispitnim postupcima, ugljik, vodik i dušik se određuju istodobno u jednom instrumentalnom postupku. Kod nekih sustava postupak se sastoji od jednostavnog vaganja dijela uzorka, stavljanja u instrument i pokretanja analitičkog postupka. U drugim sustavima, analitički proces, do neke mjere, ručno se kontrolira. Stvarni proces može značajno varirati od instrumenta do instrumenta, budući da se različiti načini mogu koristiti za postizanje primarnih zahtjeva metoda ispitivanja.[34]

3.2.12. NMR spektroskopija

^1H NMR spektri snimljeni su na spektrometru NMR Bruker Avance 300 koji radi pri jakosti magnetnog polja od 7,05 T. Instrument posjeduje dvije probe: 5mm proba za snimanje tekućih uzoraka te 4 mm MAS proba za snimanje čvrstih uzoraka. Za snimanje spektara korištena je spektralna širina od 6172,84 Hz, akvizicijsko vrijeme od 5,31s i 32 snimka. Broj korištenih točaka u vremenskoj domeni iznose 32768, a digitalna rezolucija bila je 0,30 Hz po točki. Vrijeme relaksacije između pulseva bilo je 10s. Ovom metodom u uzorcima ugljikovodičnih smjesa nafte i derivata određuje se sadržaj vodika u karakterističnim funkcionalnim grupama primjenom spektroskopije ^1H NMR.

3.2.13. Određivanje sterana vezanim sustavom plinske kromatografije i masene spektroskopije (GC-MS)

GC-MS analiza sterana provedena je na zasićenim frakcijama uzoraka dobivenim odvajanjem aromatske frakcije na koloni. Analize je rađena na plinskom kromatografu Agilent GC 7890A povezanim s kvadropol spektrometrom masa Agilent MS 5975C. Alkanska frakcija nafte i vakuum destilata je otopljena u izooktanu i analizirana je s helijem kao plinom nosiocem. GC kolona je nepolarna, HP-5MS 30 m x 0,25 mm promjera, debljine sloja 0,25 μm . Temperaturni program je od 60 $^{\circ}\text{C}$, zatim 2 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do 315 $^{\circ}\text{C}$ te se 315 $^{\circ}\text{C}$ održava izotermno 15 minuta.

3.2.14. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza mjeri promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (npr. gubitak mase raspadom uzorka, hlapljenje uzorka 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. Mjerenja su provedena na instrumentu TGA Q 500 2910 (TA Instruments). Mjerenje je provedeno brzinom zagrijavanja od 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ od sobne temperature do 600 $^{\circ}\text{C}$ u struji dušika. Mase uzoraka koje su se koristile u analizi iznosile su od 9 do 12 mg.

3.2.15. Infracrvena spektroskopija (FTIR)

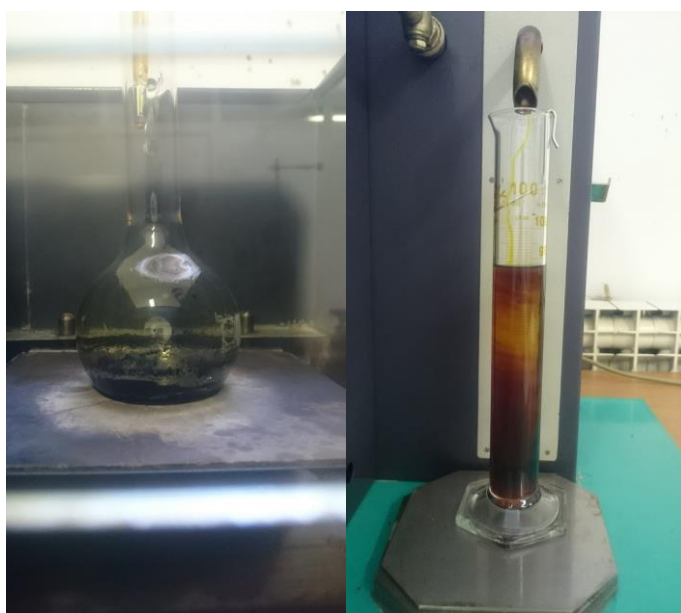
FTIR spektri snimljeni su na PerkinElmer, Spectrum One spektrometru. Svi uzorci snimljeni su ATR metodom. Prigušena totalna refleksija (ATR) je tehnika uzorkovanja koja se koristi zajedno s infracrvenom spektroskopijom te omogućava izravno ispitivanje uzoraka u krutom ili tekućem stanju bez dodatne pripreme. Uzorci su snimljeni u području od 650 do 4000 cm^{-1} sa spektralnom rezolucijom od 1 cm^{-1} .

3.2.16. Atmosferska destilacija

Atmosferska destilacija i frakcijska destilacija su provedene na uređaju Lauda RDES – 104 pri atmosferskom tlaku od 100,6 kPa. Za destilaciju je korišten uzorak odvodnjene sirove nafte (SNS).

Određivanje destilacijske krivulje

U postupku destilacije zabilježe se temperature početka i završetka destilacije, te očitavanja na termometru za 5% i 95 % predestiliranog, kao i za svakih 10 % volumena predestiliranog od 10 do 90 %. Destilat se prikuplja u menzuri, kao što je prikazano na slici 3.2.16.1.



Slika 3.2.16.1. Fotografija tikvice s prisutnim ostatkom nakon destilacije (lijevo) i fotografija menzure u kojoj je prikupljen destilat (desno).

4. Frakcijska destilacija

Destilacija je provedena na način da je uzorak podvrgnut laganom zagrijavanju kako bi prvo isparila prisutna voda u uzorku. Daljnji tijek destilacije je proveden na sličan način, postepenim povećanjem snage grijača, kako bi se frakcije što bolje odijelile. Mjerenje predestiliranog volumena nije mjereno odmjernim posuđem, nego je procijenjen ucrtavanjem linija koje predstavljaju određeni volumen sadržaja u bočici (svaka linija predstavlja 5 mL), kao što je prikazano na slici 3.2.16.2. Prikupljeno je ukupno 7 frakcija u rasponu temperatura vrelišta od <math><200</math> do 359 °C.



Slika 3.2.16.2. Fotografija bočice u kojoj je prikupljan destilat pojedine frakcije.

4.1.1. Vakuumska destilacija

Fracijska destilacija uzorka nafte Križ provedena je standardnom metodom ASTM D 1160 na aparaturi za vakuum destilaciju EuroDist System ASTM D 1160 MPS. Uzorak se destilira pod precizno kontroliranim tlakom između 0,13 i 6,7 kPa na uređaju koji je konstruiran tako da simulira jednu teorijsku pliticu. Dobiju se podaci iz kojih se može odrediti početak destilacije, završetak destilacije te destilacijska krivulja s atmosferski ekvivalentnim temperaturama.

4.1.2. Uklanjanje aromatskih ugljikovodika i polarnih hetero-organskih spojeva adsorpcijom

Adsorpcija na aluminijevom oksidu

Kolona je pripremljena na način da se na dno stavi pamučna vata te se na nju naspe određena količina Al_2O_3 . Korišten je bazični Al_2O_3 , promjera čestica 0,05 – 0,15 mm, pH vrijednosti $9,5 \pm 0,5$. Pripremljene se dvije kolone različitih visina adsorbensa. U prvu kolonu je nasuto 18 cm ($m = 116$ g) Al_2O_3 , a u drugu 3 cm ($m = 20,67$ g). U obje kolone je dodano 150 mL naftalana. Na slici 3.2.18.1. se nalaze kolone u kojima je provedena adsorpcija na aluminijevom oksidu. Nakon tri dana završena je separacija u koloni ($l = 18$ cm) pri čemu je prikupljeno oko 70 mL eluata (A1). Dva dana je trajala separacija u koloni ($l = 3$ cm) nakon čega je prikupljeno oko 110 mL eluata (A21).



Slika 3.2.18.1. Lijevo se nalazi kolona ($l = 18$ cm) nakon dva dana od početka adsorpcije, a desno kolona ($l = 3$ cm) fotografirana nakon 45 minuta od početka adsorpcije.

Adsorpcija s aktivnim ugljenom

Adsorpcija je provedena dodatkom 8,02 g aktivnog ugljena u čašu s 150 mL naftalana. Suspenzija je stajala u čaši na magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi ($T = 22 - 24$ °C). Naftalan je bio u kontaktu s aktivnim ugljenom 24 sata nakon čega je suspenzija profiltrirana i dobiveno je oko 120 mL uzorka (AC1).

5. Rezultati i rasprava

5.1. Karakterizacija nafte „Križ“

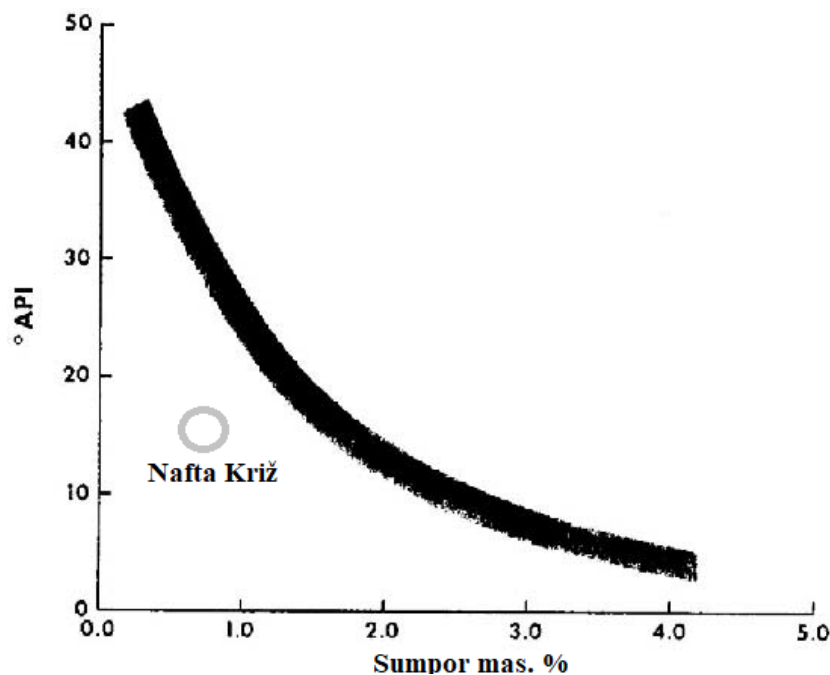
5.1.1. Fizikalno - kemijska svojstva nafte

Sirove nafte značajno se razlikuju prema svojstvima u ovisnosti o podrijetlu. Određivanje fizikalno – kemijskih svojstava nafte temelji se na poznatim metodama, kojima je moguće bez detaljnog i dugotrajnog određivanja udjela svih kemijskih spojeva odrediti kakvoću i uporabnu vrijednost. Iz navedenih razloga, provedene su analize u kojima su određena osnovna fizikalno – kemijska svojstva nafte, prema normiranim metodama ili internim metodama razvijenim za kontrolu kvalitete uzoraka sirove nafte. Ispitivanje je provedeno u Centralnom ispitnom laboratoriju (CIL), samostalnom laboratoriju kompanije INA d.d. koji pruža usluge laboratorijskih analiza sirove nafte i naftnih derivata. U tablici 4.1.1.1. su prikazani rezultati fizikalno – kemijskih svojstava nafte „Križ“.

Tablica 4.1.1.1. Fizikalno – kemijska svojstva nafte „Križ“.

Svojstvo	Metoda	Mjerna jedinica	Rezultat
Gustoća na 15°C	ASTM D 5002	g cm ⁻³	0,9564
		°API	16,32
Voda (prije odvodnjavanja)	ASTM D 4006	mas. %	8,0
Voda (nakon odvodnjavanja)	ASTM D 4928	mas. %	1,2
Tecište	ASTM D 97	°C	-18
Dinamička viskoznost na 20 °C-	ASTM D 7042	mPa s	701,6
Kinematička viskoznost 20 °C	ASTM D 7042	mm ² s ⁻¹	736,4
Količina asfaltena	ASTM D 6560	mas. %	0,76
Kiselinski broj	ASTM D 664	mg(KOH) g ⁻¹	0,04
Količina ukupnog sumpora	metoda proizvođača LECO	mas. %	0,77

Na temelju rezultata danih u tablici 4.1.1.1. nafta se može svrstati u pojedine skupine s obzirom na kemijsko – fizikalna svojstva. Tako izmjerena gustoća ukazuje da se radi o teškoj nafti jer se u ovu skupinu svrstavaju nafte koje imaju gustoću veću od $0,93 \text{ g cm}^{-3}$. Raspon udjela sumpora u nafti se kreće od 0,1 do 3,0 mas. % pa udjel od 0,77 mas. % naftu „Križ“ svrstava u kategoriju srednje-sumpornih nafte (0,51 – 2,0 mas.%). Na slici 4.1.1.1. se može vidjeti da ova nafta sadrži relativno malo sumpora s obzirom na svoju gustoću. Određivanje viskoznosti i točke tečenja vrši se prvenstveno radi utvrđivanja karakteristika protoka nafte na niskim temperaturama. Međutim, postoje opći odnosi sastava sirove nafte koji se mogu izvesti iz podataka o točki tečenja. Obično, što je niža točka tečenja sirove nafte, to ona sadrži veći udio aromata. Viša točka tečenja ukazuje na veću udio parafina u sirovoj nafti.[8] Podatci o udjelu vezane vode prije i nakon odvodnjavanja ukazuju na veliki početni sadržaj vode te na djelotvornost samog procesa odvodnjavanja. Nafta je odvodnjena uz pomoć deemulgatora i centrifugiranja nakon čega je još uvijek zaostala značajna količina vode s obzirom na to da nafta mora imati manje od 0,5 mas. % vode prije rafinerijske prerade. Uz gustoću nafte i udio sumpora, kiselinasti broj je važan parametar za preradu nafte jer ukazuje na korozivna svojstva nafte uzrokovana prisutnim naftenskim kiselinama.[35] Dobiveni rezultat kiselinastog broja je ispod granice kvantifikacije koja iznosi $0,1 \text{ mg(KOH) g}^{-1}$ prema metodi ASTM D664 pa se može očekivati da ova nafta nema značajna korozivna svojstva. Maseni udjel asfaltena uobičajeno iznosi 1 – 2 mas. % , ali postoje nafte sa sadržajem asfaltena i do 40 mas. % (1), što znači da nafta „Križ“ sadrži relativno malu količinu asfaltena.



Slika 4.1.1.1. Korelacija između gustoće i sadržaja sumpora u sirovim naftama.[8]

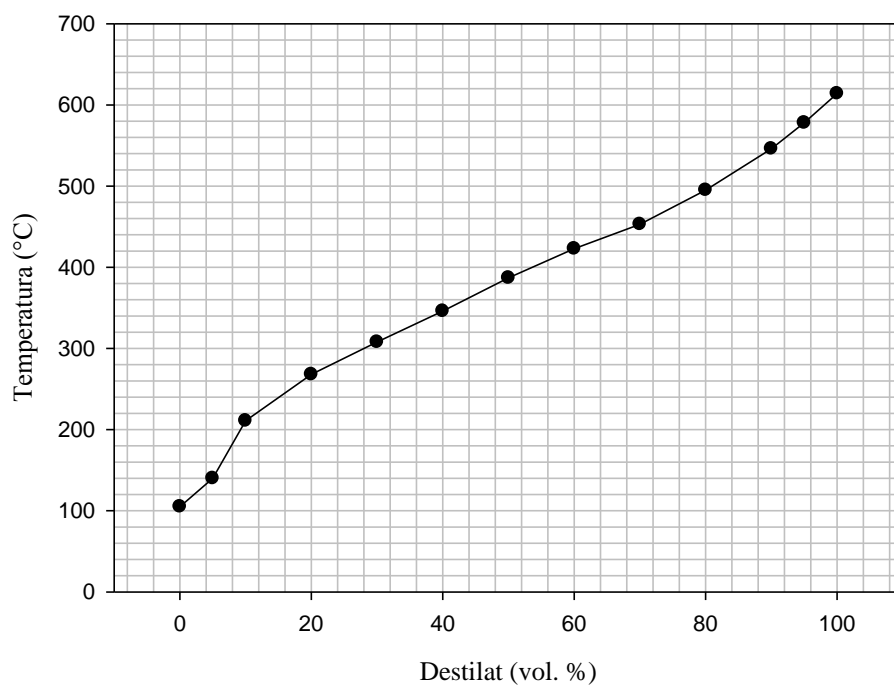
5.1.2. Simulirana destilacija

Simulirana destilacija plinskom kromatografijom često se primjenjuje u naftnoj industriji kako bi se odredila krivulja pravih vrenja sirove nafte i njenih frakcija. Destilacijsko područje ima veliko značenje u ocjeni nafte i naftnih frakcija, a dobivene informacije osobito su važne pri projektiranju i praćenju rada destilacijskih kolona. Analiza je provedena plinskom kromatografijom prema normi ASTM D2887 u kojoj se koristi nepolarna kromatografska kolona zajedno s FID (engl. *Flame Ionization Detector*) detektorom. U tablici 4.1.2.1. je prikazan rezultat simulirane destilacije sirove nafte „Križ“, a na slici 4.1.2.1. se nalazi grafički prikaz ovisnosti volumnih udjela destilata o temperaturi.

Iz prikazanih rezultata (tablica i slika 4.1.2.1.) je vidljivo da destilacija započinje pri temperaturi od 105 °C. Na temelju podataka simulirane destilacije, može se pretpostaviti da bi se destilacijom ispitivane nafte dobilo oko 10 vol. % teškog benzina ($t_v = 100 - 200$ °C), oko 12 vol. % lakog plinskog ulja ($t_v = 200 - 280$ °C) te oko 21 vol. % teškog plinskog ulja ($t_v = 280 - 360$ °C). Tako bi ukupni udio produkata atmosferske destilacije iznosio oko 43 vol. %. Volumni udio vakuumskih destilata ($t_v = 380 - 500$ °C) bi iznosio oko 33 %, a volumni udio ostatka nakon atmosferske i vakuumske destilacije bi bio oko 21 %.

Tablica 4.1.2.1. Rezultat simulirane destilacije sirove nafte „Križ“ dobiveni metodom ASTM D 2887.

% predestiliranog	t (°C)
početak	105
5	140
10	211
20	268
30	308
40	346
50	387
60	423
70	453
80	495
90	546
95	578
kraj	614



Slika 4.1.2.1. Simulirana destilacijska krivulja sirove nafte „Križ“ dobivena metodom ASTM D 2887.

5.2. Karakterizacija naftalana

5.2.1. Fizikalno - kemijska svojstva naftalana

Poznavanje fizikalno - kemijskih svojstava naftnih derivata nužno je za razumijevanje načina proizvodnje pa je iz tog razloga provedena analiza naftalana. Prema normiranim metodama određena su svojstva naftalana te su rezultati prikazani u tablici 4.2.1.1.

Tablica 4.2.1.1. Fizikalno – kemijska svojstva naftalana.

Svojstvo	Metoda	Mjerna jedinica	Rezultat
Kiselinski broj	ASTM D 664	mg (KOH) g ⁻¹	0,31
Gustoća na 15 °C	ASTM D 5002	kg m ⁻³	878,9
Tecište	ASTM D 5950	°C	-9
Dinamička viskoznost na 60 °C	ASTM D 7042	mPa s	18,53
Kinematička viskoznost na 60 °C	ASTM D 7042	mm ² s ⁻¹	21,62
Voda, Karl-Fischer	ASTM D 4928	mg kg ⁻¹	90
Ukupni aromatski ugljikovodici	ASTM D 6591	mol. %	12,9
Elementarna analiza - CHN			
Ugljik	ASTM D 5291	mol. %	86,20
Vodik	ASTM D 5291	mol. %	12,31
Dušik	ASTM D 5291	mol. %	/

Kiselinski broj ukazuje na prisutnost komponenti kiselog karaktera, najčešće naftenskih kiselina i sumpornih spojeva, koje mogu imati korozivna svojstva. Primijećeno je da nafte koje imaju kiselinski broj veći od 0,3 imaju veću korozivnost pri uvjetima viših tlakova i temperatura.(2) Pretpostavka je da naftalan sadrži manje sumpornih spojeva od sirove nafte „Križ“ i da ne sadrži anorganske tvari kiselog karaktera. Veća vrijednost kiselinskog broja naftalana (0,31) prema sirovoj nafti (0,04) može biti posljedica većeg udjela naftenskih ugljikovodika, a time i naftenskih kiselina. Tecište naftalana je na -9 °C pa se može pretpostaviti da ne sadrži mnogo dugolančanih *n*-parafina koji bi točku tečenja pomakli prema višim temperaturama. Uzorak sadrži 90 mg kg⁻¹ vode, što je zanemarivo, s obzirom da je naftalan bio u kontaktu s velikim količinama vode, vjerojatno jer ne sadrži mnogo polarnih spojeva koji bi pospješili vezivanje vode. Gustoća i viskoznost su bitni parametri za odabir odgovarajuće procesne opreme kao što su pumpe. Molarni udio aromatskih ugljikovodika iznosi 12,9 %.

Elementarnom analizom je utvrđeno da je molarni udio dušika ispod granice detekcije, a omjer vodika naspram ugljika iznosi 1,72 / 1.

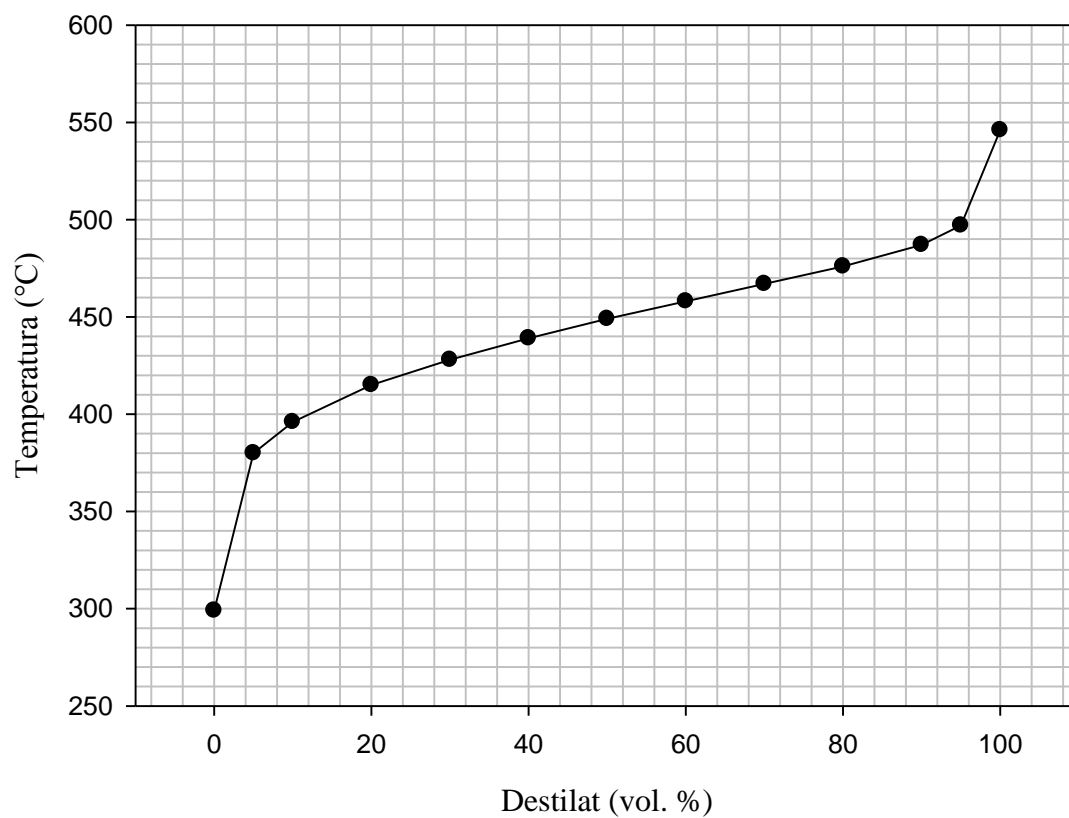
5.2.2. Simulirana destilacija

Kako bi se odredio raspon vrelišta komponenti u naftalanu, potrebno je konstruirati destilacijsku krivulju. Simulirana destilacija je provedena na identičan način kao i za sirovu naftu (poglavlje 4.1.2.). U tablici 4.2.2.1. je prikazan rezultat simulirane destilacije naftalana, a na slici 4.2.2.1. se nalazi grafički prikaz ovisnosti volumnih udjela destilata o temperaturi.

Tablica 4.2.2.1. Rezultat simulirane destilacije naftalana dobiveni metodom ASTM D 2887.

% predestiliranog	t (°C)
početak	299
5	380
10	396
20	415
30	428
40	439
50	449
60	458
70	467
80	476
90	487
95	497
kraj	546

Na temelju rezultata simulirane destilacije (tablica i slika 4.2.2.1.) može se zaključiti da je naftalan naftna frakcija vrelišta od 380 – 500 °C jer je većina predestiliranog volumena unutar tog raspona. Ovaj podatak svrstava naftalan u kategoriju vakuumskih destilata. Pod vakuumske destilate se ubrajaju vakuum lako plinsko ulje ($t_v = 370 - 430$ °C) i vakuum teško plinsko ulje ($t_v = 430 - 550$ °C). Iz navedenog proizlazi da je za proizvodnju naftalana potrebno provesti vakuumsku destilaciju ostataka atmosferske destilacije kako bi se pridobili ugljikovodici iz nafte navedenih vrelišta.

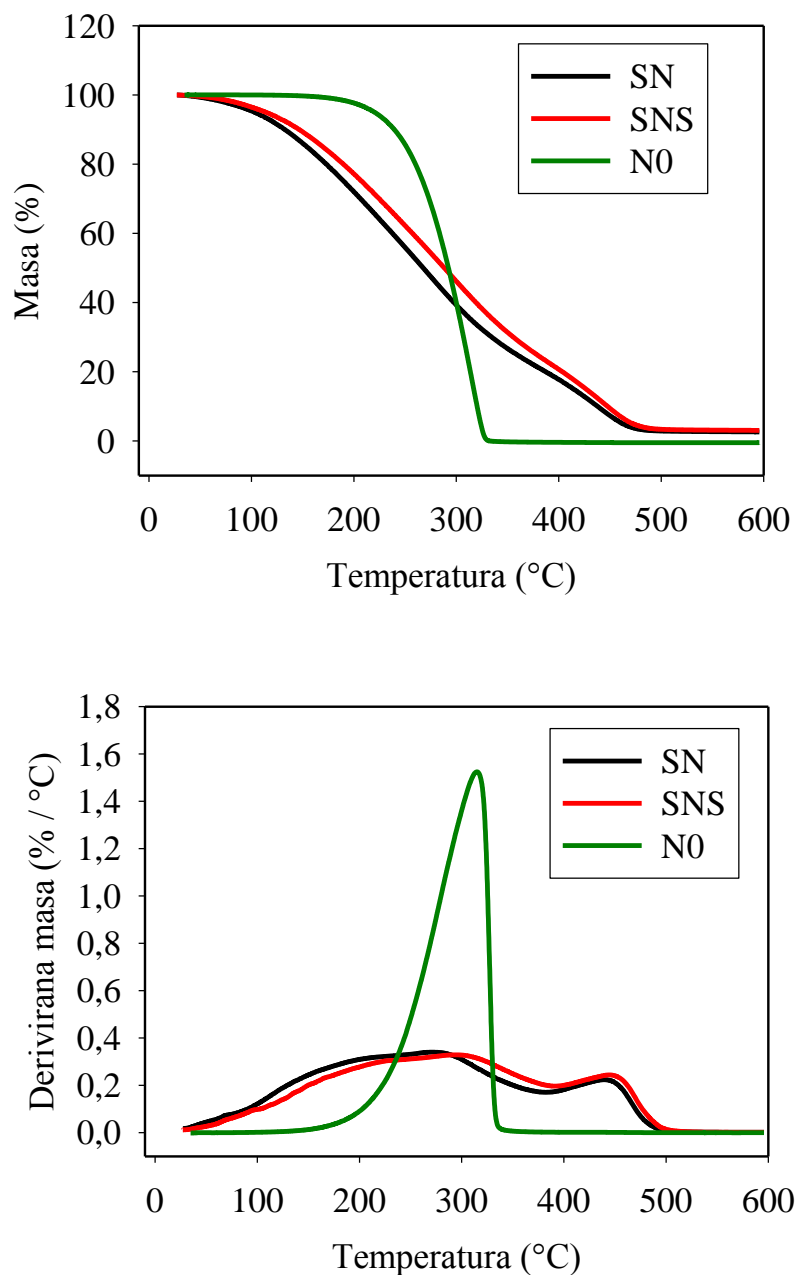


Slika 4.2.2.1. Simulirana destilacijska krivulja naftalana dobivena metodom ASTM D 2887.

5.3. Usporedba sirove nafte „Križ“ i naftalana

5.3.1. Termogravimetrijska analiza

Cilj termogravimetrijske analize je usporediti gubitak mase uzoraka sirove nafte „Križ“ (SN), odvodnjene sirove nafte „Križ“ (SNS) i naftalana (NO). Na slici 4.3.1.1. se nalazi grafički prikaz termogravimetrijske analize, a u tablici 4.3.1.1. su prikazani gubitci mase uzoraka na određenim temperaturama.



Slika 4.3.1.1. Ovisnost promjene mase (gore) i derivirane mase (dolje) o temperaturi navedenih uzoraka.

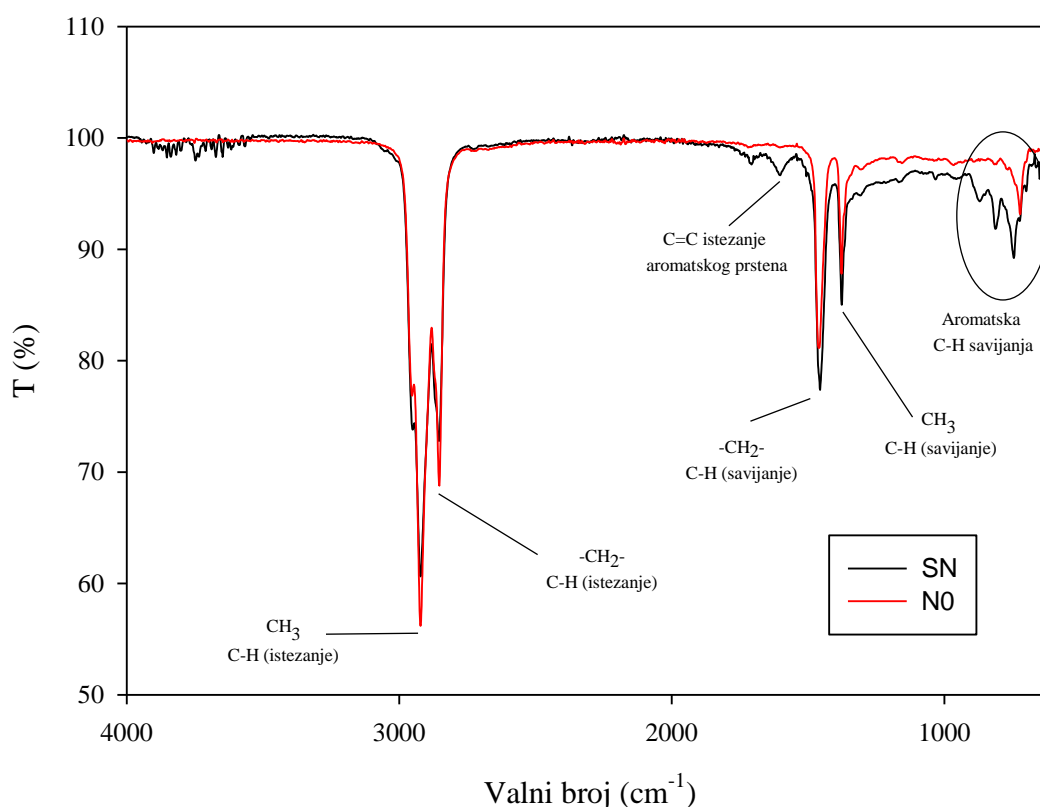
Tablica 4.3.1.1. Gubitak mase pri navedenim temperaturama ispitanih uzoraka.

Uzorak	$\Delta m / \%$ $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta m / \%$ $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta m / \%$ $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta m / \%$ $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta m / \%$ $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$
SN	14,0	44,1	73,3	92,7	97,3
SNS	10,7	37,8	68,6	90,6	96,9
NO	0,3	14,3	100,0	100,0	100,0

S obzirom da je zagrijavanje uzorka provedeno u inertnoj atmosferi, može se pretpostaviti da je gubitak mase uzrokovan isparavanjem/hlapljenjem ugljikovodičnih komponenti. Razlika u postotku gubitka mase uzoraka SN i SNS počinje se uočavati na temperaturi od 100 °C pa se može pripisati razlici u sadržaju vezane vodu u uzorcima. Uzorci nafte počinju gubiti masu na temperaturi od 50 °C zbog isparavanja/hlapljenja najlakših komponenti te se gubitak mase odvija sve do temperature od 550 °C. Na grafičkom prikazu ovisnosti derivirane mase o temperaturi (slika 4.3.1.1.) može se uočiti smanjenje brzine gubitka mase naftnih uzoraka (SN i SNS) na temperaturi od 300 °C, nakon čega brzina počinje rasti pri temperaturi od 390 °C uslijed termičkog krekiranja ugljikovodika. Početak isparavanja komponenti naftalana započinje na temperaturi od 200 °C, nakon čega brzina gubitka mase eksponencijalno raste do temperature od 310 °C. Potpuni gubitak mase se događa pri temperaturi od 330 °C. Nakon isparavanja naftalana ne zaostaju neisparljive ili termički postojane komponente kao u slučaju sirove nafte. U tablici 4.3.1.1. se može vidjeti da na temperaturi od 550 °C zaostaje 2,69 % mase uzorka neodvodnjene sirove nafte „Križ“, vjerojatno sačinjene od heteroatomnih molekula velike molekulske mase i anorganskih tvari.

5.3.2. Infracrvena spektroskopija (FTIR)

Infracrvena apsorpcijska spektroskopija je metoda za pridobivanje detaljnih informacija o kemijskom sastavu organskih spojeva. Bez obzira je li ispitivani materijal pojedinačni spoj ili smjesa, infracrvena apsorpcijska spektroskopija pruža vrijedne informacije o kosturu ugljikovodika i funkcionalnim skupinama u nafti.[8] Iz tog razloga snimljeni su spektri uzoraka sirove nafte „Križ“ (SN i SNS) i naftalana (N0). Na slici 4.3.2.1. nalazi se spektar, odnosno transmitancija pri pojedinim valnim brojevima snimljenih uzoraka.



Slika 4.3.2.1. Snimljeni spektri uzoraka sirove nafte (SN), odvodnjene sirove nafte (SNS) i naftalana (N0).

Snimljeni su spektri uzoraka sirove nafte (SN) i odvodnjene sirove nafte (SNS) kako bi se utvrdilo da li je moguće vidjeti razliku u transmitanciji zbog sadržane vode. Signal bi trebao biti vidljiv u rasponu valnih brojeva od 3200 do 3550 cm⁻¹, što u ovom spektru nije slučaj pa nije moguće uspoređivati sadržaj vode na ovaj način. Na slici 4.3.2.1. su asignirani karakteristični signali koji se pojavljuju u spektrima uzoraka. Vidljivo je da uzorci nafte i naftalana imaju slične spektre.

Najizraženiji su signali alifatskog istežanja C-H veze na 2853 i 2923 cm^{-1} , savijanja CH_3 i CH_2 skupina na 1456 i 1376 cm^{-1} te C-H savijanja aromatskih skupina između 675 i 880 cm^{-1} . [37] Najveća razlika između signala sirove nafte i naftalana je upravo u signalima koji su povezani uz aromatske ugljikovodika. S obzirom da su signali aromatskih ugljikovodika manje izraženi kod naftalana, proizlazi da naftalan sadrži manje aromata od sirove nafte.

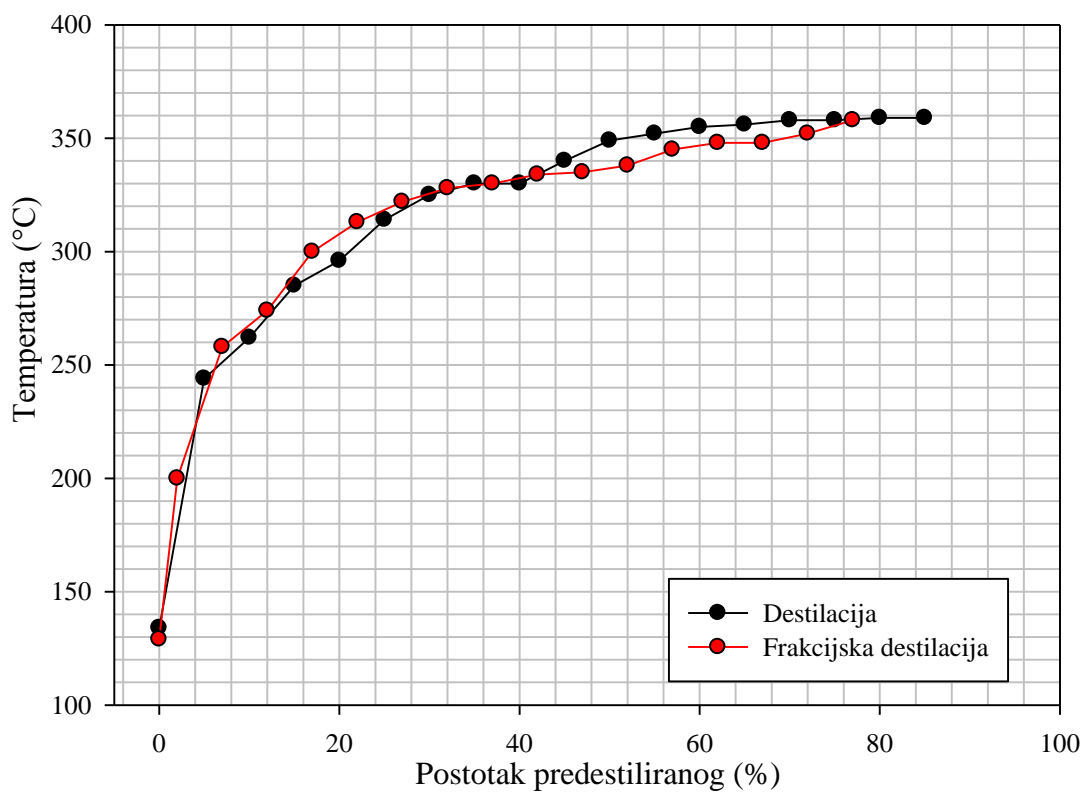
5.4. Destilacija sirove nafte „Križ“

5.4.1. Atmosferska destilacija

Destilacijsko područje ima veliko značenje u ocjeni nafte i naftnih frakcija. Provedene su dvije atmosferske destilacije sirove nafte volumena 100 mL. Prvom destilacijom je određena destilacijska krivulja pri tlaku od 100,6 kPa na temelju koje su definirane frakcije koje će se prikupiti prilikom frakcijske destilacije. Frakcijskom destilacijom prikupljeno je 7 frakcija u rasponu vrelišta od < 200 do 359 °C te je zabilježena destilacijska krivulja. U tablici 4.4.1.1. su prikazani rezultati destilacije i frakcijske destilacije, a na slici 4.4.1.1. se nalazi grafički prikaz podataka, odnosno destilacijske krivulje. U tablici 4.4.1.2. se nalaze rasponi vrelišta i volumeni prikupljenih frakcija, a na slici 4.4.1.2. se mogu vidjeti prikupljene frakcije u bočicama.

Tablica 4.4.1.1. Rezultati destilacije i frakcijske destilacije sirove nafte „Križ“.

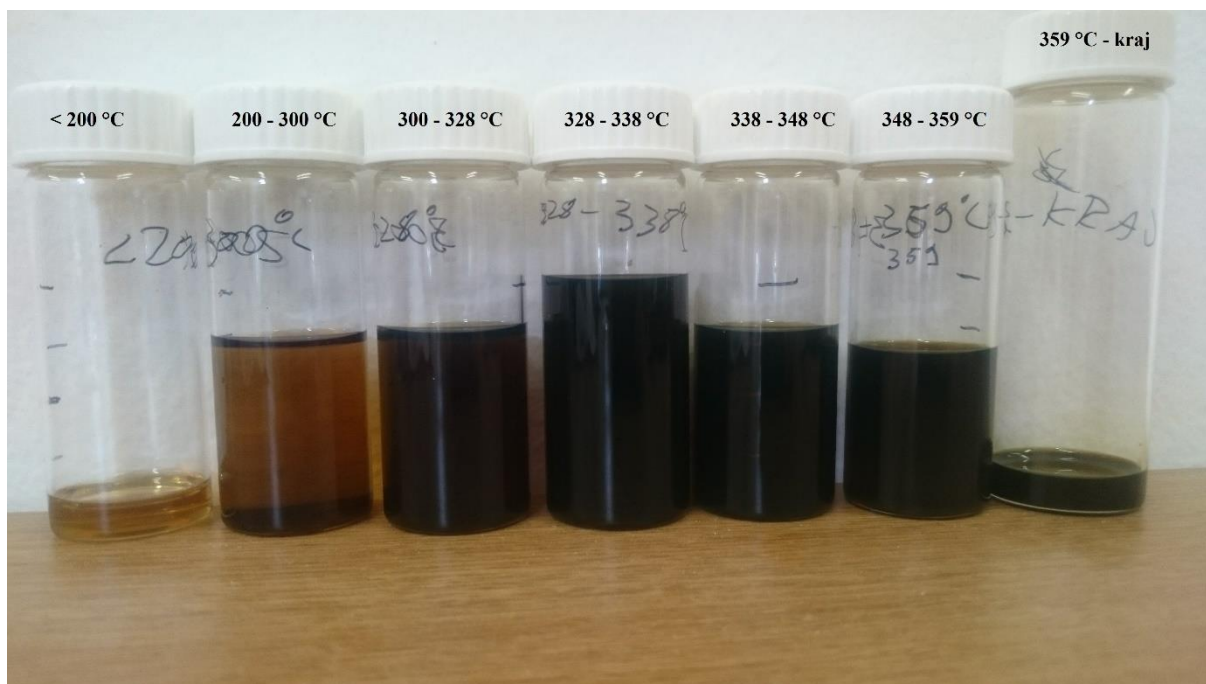
Destilacija		Frakcijska destilacija	
Postotak predestiliranog (%)	Temperatura (°C)	Postotak predestiliranog (%)	Temperatura (°C)
početak	134	početak	129
5	244	2	200
10	262	7	258
15	285	12	274
20	296	17	300
25	314	22	313
30	325	27	322
35	330	32	328
40	330	37	330
45	340	42	334
50	349	47	335
55	352	52	338
60	355	57	345
65	356	62	348
70	358	67	348
75	358	72	352
80	359	77	358
85	359	/	
90	359	/	
95	359	/	
kraj	359	kraj	359
suma predestiliranog	88 mL	suma predestiliranog	84 mL
ostatak	12 mL	ostatak	16 mL



Slika 4.4.1.2. Destilacijske krivulje zabilježene prilikom destilacije i frakcijske destilacije sirove nafte „Križ“.

Tablica 4.4.1.2. Rasponi vrelišta i volumeni prikupljenih frakcija.

Naziv	Raspon vrelišta frakcije (°C)	Volumen (mL)	Volumni udio od predestiliranog (%)
AD1	<200	2	2,4
AD2	200 - 300	15	17,9
AD3	300 - 328	15	17,9
AD4	328 - 338	20	23,9
AD5	338 - 348	16	19,1
AD6	348 - 359	13	15,5
AD7	359 - kraj	3	3,6



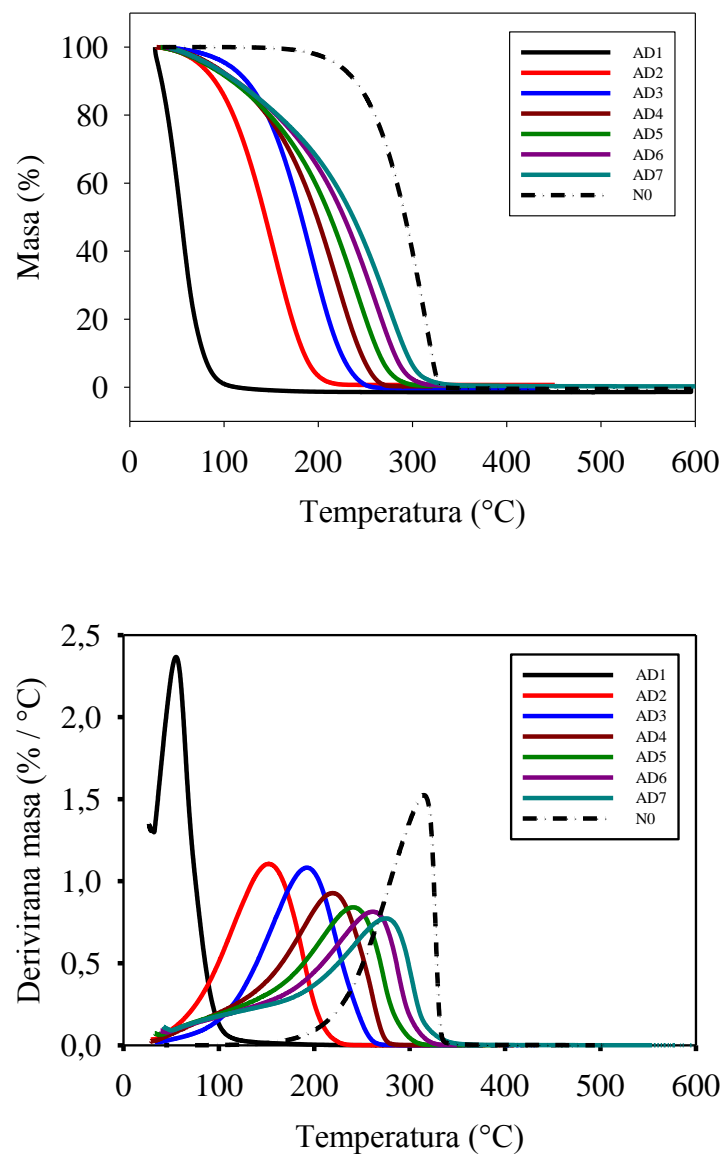
Slika 4.4.1.2. Prikupljene frakcije poslagane s lijeva na desno od AD1 do AD7.

Na temelju rezultata destilacije je konstruirana destilacijska krivulja (slika 4.4.1.2.), koja je služila kao smjernica za definiranje broja frakcija i njihovih raspona vrelišta prilikom provedbe frakcijske destilacije. Provedba destilacije bila je otežana zbog velikog sadržaja vode u uzorku nafte. Zbog prisustva vode, vrenje je bilo poprilično burno. Frakcijska destilacija je iz tog razloga provedena uz sporije zagrijavanje uzorka. Temperatura je regulirana postepeno kako bi razdvajanje komponenti u frakcije bilo što uspješnije. Zbog različite brzine zagrijavanja nafte postoji razlika između destilacijskih krivulja. Na temelju oblika krivulje i volumena prve frakcije (tablica 4.4.1.2.), koji iznosi 2 mL, može se zaključiti da sirova nafta „Križ“ sadrži malo komponenti niskog vrelišta. Većina komponenti se nalazi u rasponu vrelišta od 300 do 350 °C. Najveći volumen prikupljen je u frakciji uskog raspona vrelišta (328 – 338 °C) AD4. Ostatak nakon destilacije iznosi 12 mL za destilaciju te 16 mL za frakcijsku destilaciju. Na slici 4.4.1.2. se može vidjeti da su sve frakcije obojene, s tim da intenzitet obojenja raste s vrelištem. Kraj obje destilacije je zabilježen na temperaturi od 359 °C.

5.4.2. Analiza frakcija atmosfenske destilacije

5.4.2.1. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom je uspoređen gubitak mase pri određenim temperaturama uzoraka naftnih frakcija. Uz naftne frakcije, prikazana je i termogravimetrijska krivulja naftalana. Kako je analiza provedena u inertoj atmosferi, gubitak mase se može objasniti kao isparavanje komponenti iz uzorka. Na slici 4.4.2.1.1. su prikazani rezultati termogravimetrijske analize, a u tablici 4.4.2.1.1. se nalaze maksimalne vrijednosti deriviranih masa uz pripadajuće temperature za pojedine naftne frakcije.



Slika 4.4.2.1.1. Ovisnost promjene mase (gore) i derivirane mase (dolje) o temperaturi navedenih uzoraka.

Termogravimetrijskom analizom je moguće usporediti naftne frakcije atmosferske destilacije i naftalana. Na slici 4.4.2.1.1. se mogu vidjeti termogravimetrijske krivulje naftnih frakcija i naftalana. Vidljivo je da naftna frakcija AD1 (< 200 °C) gubi masu već na temperaturi od 50 °C. U tablici 4.4.2.1.1. se nalaze maksimalne vrijednosti derivirane mase uz pripadajuće temperature. Vidljivo je da temperatura na kojoj se nalazi maksimum raste s obzirom na porast vrelišta naftnih frakcija. Veća vrijednost maksimuma derivirane mase i uža krivulja na grafičkom prikazu znači da ispari veći dio komponenti pojedine frakcije u užem temperaturnom rasponu što se može uzeti kao mjera djelotvornosti separacije komponenti. Vidljivo je da vrijednosti maksimuma derivirane mase opadaju s porastom vrelišta naftnih frakcija. Naftne frakcije AD2 i AD3, za razliku od frakcija viših vrelišta, imaju pravilnije krivulje, sličnije naftalanu. Na temelju oblika krivulja može se zaključiti da ne dolazi do adekvatnog razdvajanja komponenti na temelju vrelišta kod frakcija AD4 – AD7. Preklapanje krivulja ukazuje da se komponente istih vrelišta nalaze u različitim frakcijama. Gledajući termogravimetrijske krivulje, može se zaključiti da naftne frakcije AD4 – AD7 sadrže komponente s vrelištima unutar raspona vrelišta naftalana, ali i komponente nižih vrelišta zbog nezadovoljavajućeg razdvajanja. Također, može se zaključiti kako naftalan sadrži i komponente viših vrelišta pa bi za njegovo dobivanje bilo potrebno koristiti vakumsku destilaciju s frakcijskom kolonom kako bi se pospješilo razdvajanje komponenti.

Tablica 4.4.2.1.1. Maksimalne vrijednosti derivirane mase uz navedene temperature za pojedine naftne frakcije.

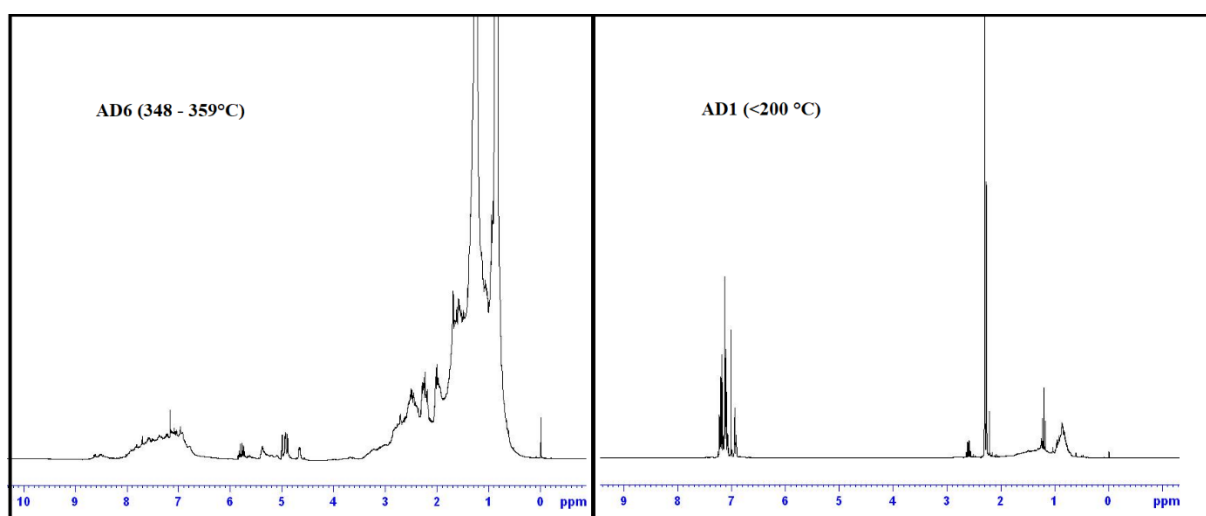
Naziv	Raspon vrelišta frakcije (°C)	Maksimalna vrijednost derivirane mase (% / °C)	Temperatura pri maksimalnoj deriviranoj masi (°C)
AD1	< 200	2,37	55,16
AD2	200 - 300	1,11	152,07
AD3	300 - 328	1,08	192,27
AD4	328 - 338	0,93	219,42
AD5	338 - 348	0,84	240,92
AD6	348 - 359	0,81	261,40
AD7	359 - kraj	0,77	275,07

5.4.2.2. Analiza smjese ugljikovodika po funkcionalnim skupinama spektroskopijom ^1H NMR

Ovom metodom u uzorcima ugljikovodičnih smjesa nafte i derivata određuje se sadržaj vodika u karakterističnim funkcionalnim skupinama primjenom spektroskopije ^1H NMR. Na slici 4.4.2.2.1. se nalaze NMR spektri frakcija AD1 i AD6 na kojima se može uočiti razlika u spektrima s obzirom na sastav frakcije. Površina signala proporcionalna je broju vodikovih jezgri u svakoj funkcionalnoj grupi, pa brojčana vrijednost integrala omogućuje direktno određivanje njihovih udjela. U tablici 4.4.2.1. se nalaze funkcionalne grupe karakteristične za uzorke nafte i naftne frakcije s pripadajućim kemijskim pomacima. U tablici 4.4.2.2. nalaze se rezultati analize raspodjele vodika po funkcionalnim grupama za različite naftne frakcije, a na slici 4.4.2.2.2. nalazi se grafički prikaz.

Tablica 4.4.2.2.1. Kemijski pomaci u NMR spektru za vodike u određenim funkcionalnim grupama.

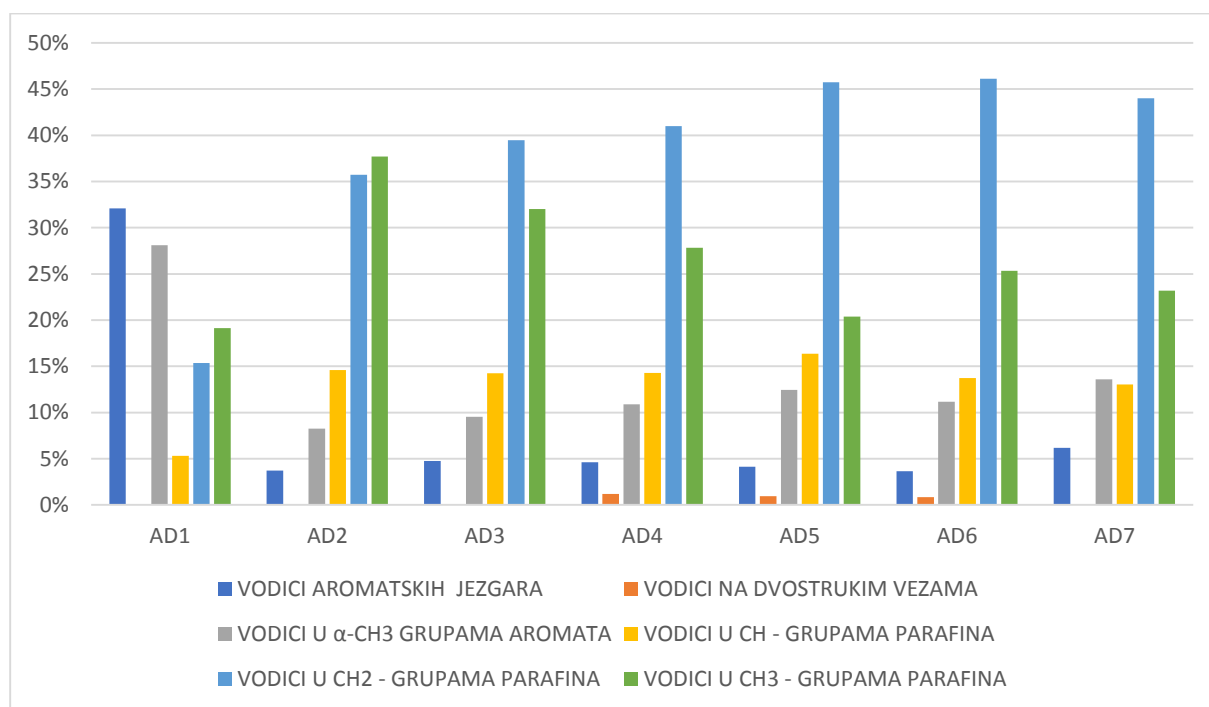
Vodici aromatskih jezgara	6.6 - 8.0 ppm
Vodici na dvostrukim vezama	4.5 - 6.0 ppm
Vodici u α - CH_3 grupama aromata	2.0 - 3.0 ppm
Vodici u CH - grupama parafina	1.5 - 2.0 ppm
Vodici u CH_2 - grupama parafina	1.0 - 1.5 ppm
Vodici u CH_3 - grupama parafina	0.6 - 1.0 ppm



Slika 4.4.2.2.1. NMR spektri naftnih frakcija AD6 (lijevo) i AD1 (desno).

Tablica 4.4.2.2.2. Molarni udjeli vodika u funkcionalnim grupama za pojedine naftne frakcije.

Naziv frakcije	AD1	AD2	AD3	AD4	AD5	AD6	AD7
Raspon vrelišta (°C)	<200	200-300	300-328	328-338	338-348	348-359	359-kraj
Vodici aromatskih jezgara	32,07	3,71	4,74	4,63	4,12	3,66	6,17
Vodici na dvostrukim vezama	0,00	0,00	0,00	1,19	0,94	0,82	0,00
Vodici u α -CH ₃ grupama aromata	28,11	8,27	9,52	10,89	12,44	11,14	13,58
Vodici u CH - grupama parafina	5,31	14,59	14,24	14,27	16,36	13,74	13,03
Vodici u CH ₂ - grupama parafina	15,36	35,73	39,48	40,99	45,73	46,13	44,01
Vodici u CH ₃ - grupama parafina	19,14	37,70	32,02	27,84	20,39	25,33	23,20

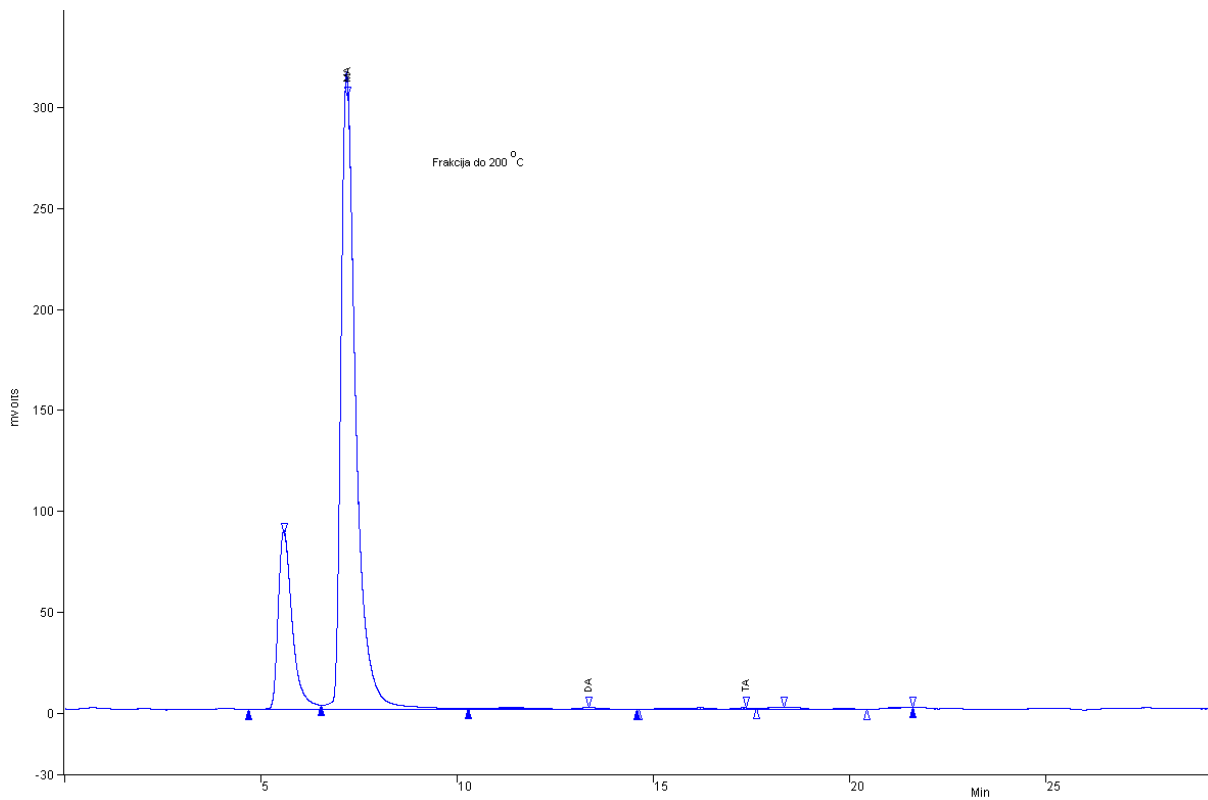


Slika 4.4.2.2.2. Raspodjela vodika po funkcionalnim grupama u različitim naftnim frakcijama.

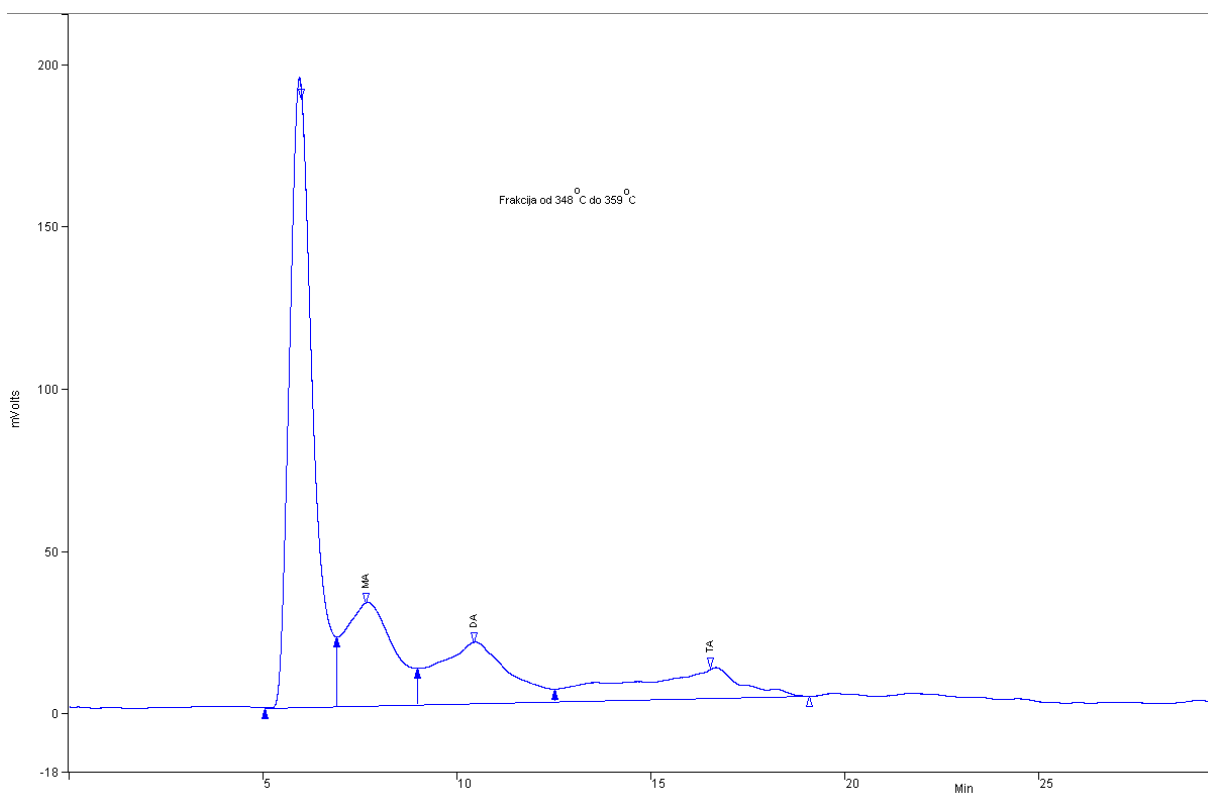
U rezultatima NMR analize (tablica i slika 4.4.2.2.2.) može se vidjeti da najviše vodika u aromatskim jezgrama sadrži naftna frakcija AD1, dok ostale frakcije imaju značajno manje vrijednosti koje se nalaze u rasponu od 3,71 do 6,17 mol. %. Može se pretpostaviti da je većina mono-aromata sadržana u naftnoj frakciji AD1 što odgovara njihovim vrelištima. Molarni udio vodika u α -CH₃ grupama aromata ukazuje na stupanj supstituiranosti aromatskih jezgri. Kod svih frakcija, osim AD1, vidljivo je da sadrže više vodika u α -CH₃ nego u aromatskim jezgrama. Vodici u CH grupama parafina indikator su grananja njihovih lanaca. Iz toga proizlazi da se najmanje parafinskih izomera nalazi u frakciji AD1, a najviše u frakciji AD5 raspona vrelišta od 338 do 348 °C. Udio vodika u CH₂ - grupama parafina direktno je povezan s duljinom njihovih lanaca. Može se primijetiti da postoji trend porasta njihovog molarnog udjela, s obzirom na porast vrelišta naftnih frakcija što je očekivano, jer ugljikovodici većih molarnih masa imaju više vrelište. Vodici u CH₃ - grupama parafina imaju veći molarni udio u frakcijama nižih vrelišta jer su u njima sadržani kraći parafinski lanci. Vodici na dvostrukim vezama detektirani su u frakcijama vrelišta iznad 328 °C. Nisu prisutni u sirovoj nafti, već nastaju prilikom toplinskog krekiranja ugljikovodika uslijed zagrijavanja nafte. Detektirani su u frakcijama AD4, AD5 i AD6 s time da njihov molarni udio opada navedenim nizom. U frakciji prikupljenoj na kraju destilacije, AD7, udio olefinskog vodika pada ispod granice detekcije.

5.4.2.3. Određivanje udjela aromatskih ugljikovodika visokoučinkovitim tekućinskom kromatografijom (HPLC)

Normiranom metodom ASTM D6591 je moguće odrediti udio ukupnih aromatskih ugljikovodika u uzorku naftne frakcije. Metoda je primjenjiva za naftne derivate sa sadržajem ukupnih aromata u rasponu od 0,2 do 42 mol. %. Na temelju kromatograma se odrede površine ispod signala te se pomoću prethodno određenog kalibracijskog pravca izračunaju udjeli pojedinih vrsta aromata. Na slikama 4.4.2.3.1. i 4.4.2.3.2. se nalaze kromatogrami dviju različitih naftnih frakcija na kojima su označeni signali za mono-, di- i triaromate (MA, DA, TA). Moguće je odrediti udio mono-, di- i tri-aromata, ali za ovo istraživanje bitan je samo udio ukupnih aromata koji se dobije zbrajanjem udjela pojedinih vrsta aromata. U tablici 4.4.2.3.1. prikazani su rezultati analize pojedinih naftnih frakcija.



Slika. 4.4.2.3.1. Kromatogram naftne frakcije AD1 vrelišta do 200 °C.



Slika. 4.4.2.3.2. Kromatogram naftne frakcije AD6 vrelišta 348 – 359 °C.

Tablica 4.4.2.3.1. Rezultati analize udjela ukupnih aromatskih ugljikovodika za pojedine naftne frakcije.

Naziv	Raspon vrelišta frakcije (°C)	Udio aromatskih ugljikovodika % (m/m)
AD1	< 200	41,7
AD2	200 - 300	21,8
AD3	300 - 328	23,8
AD4	328 - 338	20,2
AD5	338 - 348	18,6
AD6	348 - 359	18,1
AD7	359 - kraj	16,2

Na slikama 4.4.2.3.1. i 4.4.2.3.2. se može vidjeti da naftna frakcija AD1 sadrži pretežito mono-aromate, dok frakcija AD6 sadrži i di- i tri-aromate. Mono-aromati imaju vrelišta do 200 °C pa je njihov molarni udio najveći u frakciji AD1. U frakcijama viših vrelišta se postepeno povećava udio di- i tri-aromata jer povećanjem broja aromatskih jezgri raste i vrelište komponenti.

Na temelju rezultata prikazanih u tablici 4.4.2.3.1. vidljivo je da najviše aromata sadrži frakcija AD1, i to dvostruko više od ostalih frakcija. Uočljiv je trend smanjenja ukupnog udjela aromatskih ugljikovodika porastom vrelišta frakcija. Može se zaključiti da se porastom vrelišta naftnih frakcija smanjuje udio mono-, di-, i tri-aromata. Na temelju NMR analize (poglavlje 4.4.2.2.) može se vidjeti da ne dolazi do smanjenja udjela aromatskih vodika u frakcijama porastom vrelišta frakcija pa se može pretpostaviti da su u višim frakcijama aromatske jezgre sadržane u molekulama kompleksnije strukture od mono-, di-, i tri-aromata.

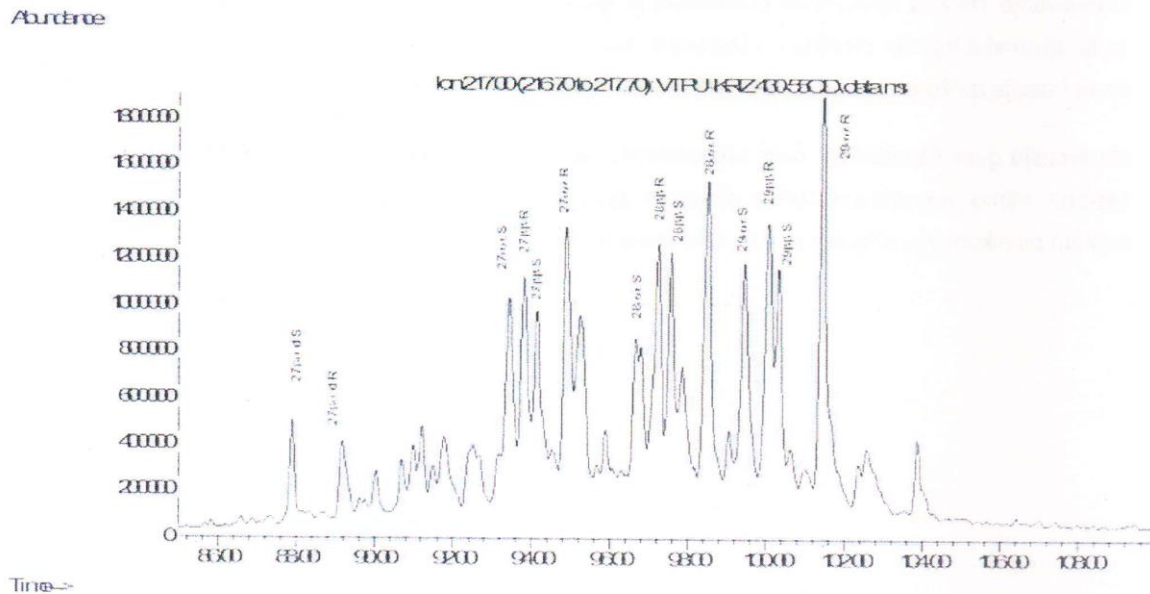
5.4.3. Vakuumska destilacija

Vakuumsku destilaciju je potrebno provesti kako bi se mogle razdvojiti naftne frakcije viših vrelišta, nego što je to moguće postići atmosferskom destilacijom. Frakcijska destilacija uzorka nafte Križ provedena je standardnom metodom ASTM D 1160 na aparaturi za vakuum destilaciju EuroDist System ASTM D 1160 MPS. Ovaj postupak se koristi za određivanje karakteristika destilacije naftnih derivata i frakcija koje se razgrađuju pri atmosferskoj destilaciji. Određena je gustoća na 15 °C dobivenim naftnim frakcijama normiranom metodom ASTM D 5002. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 4.4.3.1.

Tablica 4.4.3.1. Rezultati vakuumske frakcijske destilacije sirove nafte „Križ“.

Naziv	Raspon vrelišta frakcije (°C)	Prinos na naftu (vol. %)	Gustoća na 15 °C (kg/m ³)
VD1	> 225	2,00	859,4
VD2	225 - 270	6,00	875,9
VD3	270 - 310	9,00	900,5
VD4	310 - 340	8,00	919,2
VD5	340 - 370	-	-
VD6	370 - 430	7,00	944,1
VD7	430 - 460	6,00	958,7
VDO	VO > 460	62,00	-

U tablici 4.4.3.1. prikazane su prikupljene frakcije vakuumskom destilacijom te njihovi volumni prinosi na naftu i gustoće. Može se uočiti trend porasta gustoće naftnih frakcija s porastom njihovog vrelišta. Ovom metodom je predestilirano 38 vol. % nafte, nakon čega zaostaje 62 vol. % vakuumskog ostatka. Najveći prinos na naftu imaju frakcije VD3 i VD4. S obzirom na raspon vrelišta naftalana određenog simuliranom destilacijom (poglavlje 4.2.2.), za njegovo dobivanje su pogodne naftne frakcije VD6 i VD7 jer se nalaze u rasponu vrelišta naftalana od 380 do 500 °C. Iz toga proizlazi da je od sirove nafte „Križ“ moguće dobiti oko 13 vol.% naftnih frakcija pogodnih za njegovu proizvodnju.



Slika 4.5.3. Sterani (m/z 217) u frakciji VD7 dobivenoj vakuumskom destilacijom.

Kod fragmentograma naftnih frakcija VD6 i VD7 (slike 4.5.2. i 4.5.3.) identificirani su svi spojevi kao i kod sirove nafte. Navedene frakcije su bogate biomarkerskim komponentama, ali ovisno o području destilacije, različiti sterani su prisutni u različitim odnosima. Sukladno tome, odnos komponenti značajno ovisi o rasponu vrelišta naftne frakcije. Određivanje sterana navedenim postupkom je kvalitativno, a ne kvantitativno. Budući da je približno ista masa alkanske frakcije otopljena u izooktanu kod analize biomarkera, prema odazivu instrumenta za dane frakcije može se približno usporediti koncentracija sterana u jednoj i drugoj vakuum frakciji. Može se zaključiti da su u obje frakcije prisutne slične količine sterana, uz neznatne razlike u njihovoj koncentraciji.

5.6. Uklanjanje aromatskih ugljikovodika i polarnih hetero-organskih spojeva adsorpcijom

Kako bi se istražila mogućnost uklanjanja nepoželjnih komponenti iz naftnih frakcija za dobivanje naftalana, provedena je adsorpcija na Al_2O_3 i aktivnom ugljenu. Za ispitivanje djelotvornosti adsorpcije je korišten naftalan. Adsorpcijom na Al_2O_3 dobiveni su uzorci A1 i A21, a adsorpcijom s aktivnim ugljenom dobiven je uzorak AC1. Na ovaj način je ispitana djelotvornost adsorpcije u koloni ispunjenoj s različitom masom Al_2O_3 (uzorci A1 i A21) te djelotvornost adsorpcije na aktivnom ugljenu (uzorak AC1). Na slici 4.6.1. se nalaze uzorak naftalana i uzorak A1 kod kojeg je jedino vidljiva razlika golim okom. Uzorak A21 je iste boje, ali nešto manje izraženog karakterističnog mirisa naftalana, dok je uzorak AC1 ostao nepromijenjen.



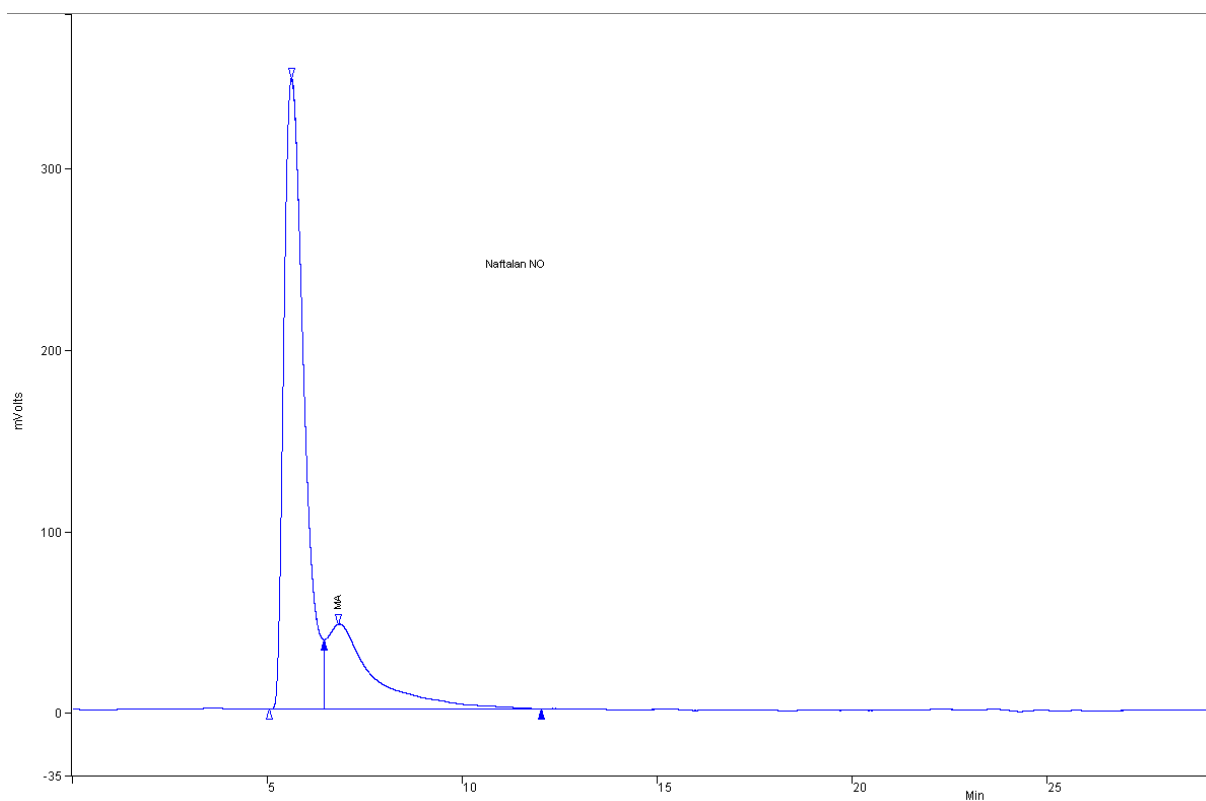
Slika 4.6.1. Uzorak naftalana (lijevo) i naftalana nakon adsorpcije, A1 (desno).

5.6.1. Fizikalno - kemijska svojstva uzoraka naftalana nakon adsorpcije

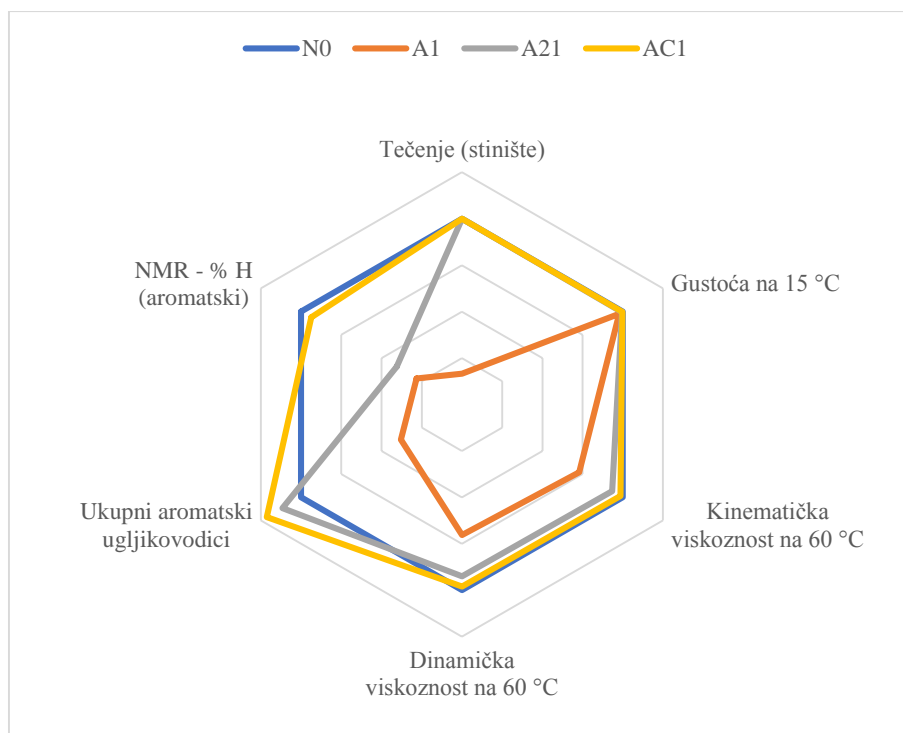
Zbog procjene djelotvornosti, određene su fizikalno – kemijske karakteristike uzoraka naftalana nakon adsorpcije kako bi se mogli uspoređivati s izvornim naftalanom. U tablici 4.6.1.1. se nalazi popis određenih karakteristika te metode kojima su izmjerene vrijednosti za navedene uzorke. Uz pomoć NMR spektroskopije i HPLC kromatografije određeni su molarni udjeli aromatskih vodika i ukupnih aromatskih ugljikovodika. Na slici 4.6.1.1. nalazi se kromatogram uzorka naftalana (N0) na temelju kojega je određen ukupan molarni udjel aromatskih ugljikovodika. Na slici 4.6.1.2. se nalazi grafički prikaz učinkovitosti adsorpcije izražen kao postotna razlika uzoraka nakon adsorpcije s izvornim naftalanom.

Tablica 4.6.1.1. Fizikalno - kemijska svojstva uzoraka nakon adsorpcije.

Svojstvo	Metoda	Mjerna jedinica	N0	A1	A21	AC1
Tecište	ASTM D5950	°C	-9	-6	-9	-9
Gustoća na 15 °C	HRN EN ISO 12185	kg m ⁻³	878,9	870,8	877,1	878,1
Kinematička viskoznost na 60 °C	ASTM D7042	mm ² s ⁻¹	21,62	19,27	21,04	21,5
Dinamička viskoznost na 60 °C	ASTM D7042	mPa s	18,53	16,33	17,97	18,38
Ukupni aromatski ugljikovodici	ASTM D6591	mol. %	12,9	9,7	13,5	14
NMR - % H (aromatski)	vlastita metoda	% m/m	0,8	0,57	0,61	0,78



Slika 4.6.1.1. HPLC kromatogram naftalana (N0).



Slika 4.6.1.2. Usporedba navedenih svojstava uzoraka nakon adsorpcije.

Kako je već navedeno, najbolji rezultati su postignuti dobivanjem uzorka A1. Gledajući rezultate tećišta, vidljivo je da dolazi do promjene jedino kod navedenog uzorka. Porast tećišta može se pripisati dominaciji parafina, nakon što je uklonjen dio aromata, jer im je olakšan proces stvaranja centara kristalizacije zbog veće koncentracije. Smanjenje gustoće se može primijetiti kod svih uzoraka, ali značajna razlika postoji jedino kod uzorka A1. Smanjenje gustoće može biti posljedica adsorpcije molekula velike molekulske mase, kao što su polarni hetero-organski spojevi jer se kao adsorbens koristi Al_2O_3 bazičnog karaktera. Smanjenje dinamičke i kinematičke viskoznosti prisutno je, u značajnijoj mjeri, jedino kod uzorka A1. Razlog smanjenja viskoznosti vjerojatno je isti kao i razlog smanjenja gustoće. Najveći faktor uspješnosti adsorpcije je smanjenje udjela aromatskih ugljikovodika.

Najizraženije smanjenje molarnog udjela aromatskog vodika postignuto je kod uzorka A1, zatim slijede uzorci A21 te AC1. Molarni udio aromatskog vodika je indikator prisutnosti aromatskih jezgri u mono-, di- i tri-aromatima, poli-aromatima te u spojevima velike molekulske mase kao što su asfalteni. Metoda ASTM D 6591 detektira samo mono-, di- i tri-aromate čiji zbroj molarnih udjela predstavlja udjel ukupnih aromata. Na kromatogramu uzorka naftalana (slika 4.6.1.1.) može se vidjeti da su detektirani samo mono-aromati iz čega slijedi da rezultat ove metode predstavlja samo udio mono-aromata u uzorku.

Smanjenje molarnog udjela mono-aromata događa se samo kod uzorka A1, dok je kod ostalih uređaja vidljiv porast. Porast udjela mono-aromata može se objasniti smanjenjem udjela polarnih hetero-organskih spojeva i ostalih komponenti koje imaju veći afinitet prema adsorbensu pa nakon njihovog uklanjanja zaostaje više mono-aromata u uzorku. Može se zaključiti da je Al_2O_3 mnogo bolji adsorbens od aktivnog ugljena zbog svog bazičnog karaktera i mogućnosti vezivanja polarnih spojeva. S obzirom da su uzorci A1 i A21 dobiveni adsorpcijom naftalana na različitoj masi Al_2O_3 , proizlazi da se na ovaj adsorbens prvo vezuju polarni hetero-organski spojevi i molekule velike molekulske mase s prisutnim aromatskim jezgrama, a zatim mono-aromati. Taj zaključak proizlazi iz činjenice da dolazi do smanjenja molarnog udjela vodika kod oba uzorka, a do smanjenja udjela mono-aromata dolazi samo kod uzorka A1.

6. Zaključci

U radu je provedena karakterizacija sirove nafte „Križ“ i naftalana kako bi se istražila mogućnost korištenja navedene sirove nafte kao sirovine za proizvodnju naftalana. Atmosferskom i vakuumskom destilacijom dobivene su naftne frakcije te su analizirane različitim metodama kako bi se utvrdilo koje su pogodne za proizvodnju naftalana. Provedena je adsorpcija naftalana na aluminijskom oksidu i aktivnom ugljenu kako bi se istražila mogućnost uklanjanja polarnih hetero-organskih spojeva i aromatskih ugljikovodika.

Karakterizacijom sirove nafte „Križ“ utvrđeno je da se radi o teškoj, srednesumpornoj nafti gustoće $956,4 \text{ kg m}^{-3}$ s masenim udjelom sumpora od 0,77 %. Početni sadržaj vezane vode u nafti iznosi 8,0 mas.%, a nakon odvodnjavanja 1,2 mas. % što je dvostruko više od maksimuma propisanog za rafinerijsku preradu nafte. Dobiveni rezultat kiselinskog broja je ispod granice kvantifikacije koja iznosi $0,1 \text{ mg(KOH) g}^{-1}$ prema metodi ASTM D664 pa se može očekivati da ova nafta nema značajna korozivna svojstva. Asfalteni su prisutni u nafti s masenim udjelom od 0,76 %. Na temelju podataka simulirane destilacije, može se pretpostaviti da bi se destilacijom ispitivane nafte dobilo oko 43 % vol. atmosferskih destilata, 33 % vol. vakuumskih destilata te oko 21 % vol. ostataka nakon vakuumske destilacije.

Prilikom karakterizacije naftalana, utvrđeno je da sadrži samo 90 mg kg^{-1} vezane vode, iako je bio u kontaktu s velikim količinama vode. Gustoća naftalana iznosi $878,9 \text{ kg m}^{-3}$. Molarni udio aromatskih ugljikovodika iznosi 12,9 % mol. Elementarnom analizom utvrđeno je da je molarni udio dušika ispod granice detekcije, a omjer vodika naspram ugljika iznosi 1,72 / 1. Rezultati simulirane destilacije ukazuju na to da je naftalan vakuumski destilat raspona vrelišta od 380 do 500 °C.

Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da naftalan počinje gubiti masu na temperaturi od 200 °C, a završava na 330 °C. Nakon isparavanja naftalana ne zaostaju neisparljive ili termički postojane komponente kao u slučaju sirove nafte. Također, ovom analizom je utvrđeno da toplinsko kreiranje sirove nafte započinje na temperaturi od 390 °C.

Snimljeni su spektri infracrvenom spektroskopijom (FTIR) sirove nafte i naftalana te su asignirani karakteristični signali. Najveća razlika između signala sirove nafte i naftalana je upravo u signalima koji su povezani uz aromatske ugljikovodika s obzirom da ih naftalan sadrži manje.

Atmosferskom frakcijskom destilacijom prikupljeno je 7 frakcija u rasponu vrelišta od 129 do 359 °C. Najveći volumen predestilirani je u rasponu vrelišta od 300 do 350 °C. Prikupljene naftne frakcije analizirane su termogravimetrijskom analizom. Utvrđeno je da naftne frakcije AD4 – AD7 sadrže komponente s vrelištima unutar raspona vrelišta naftalana ali i komponente nižih vrelišta zbog nezadovoljavajuće separacije prilikom destilacije. Također, utvrđeno je kako naftalan sadrži i komponente viših vrelišta, od onih dobivenih atmosferskom destilacijom, pa je za njegovo dobivanje potrebno koristiti vakumsku destilaciju s frakcijskom kolonom kako bi se pospješilo razdvajanje komponenti.

NMR analizom utvrđeno je da se najviše aromatskih ugljikovodika nalazi u frakciji AD1 te da se najviše parafinskih izomera nalazi u frakciji AD5. Primijećen je trend porasta duljine parafinskih lanaca porastom temperature vrelišta te je uočeno prisustvo olefinskih ugljikovodika u frakcijama vrelišta iznad 328 °C koji nastaju uslijed termičkog kreiranja. Udio ukupnih aromata određen je pomoću visokoučinkovite tekućinske kromatografije prema normi ASTM D6591. Uočen je trend smanjenja ukupnog udjela aromatskih ugljikovodika porastom vrelišta frakcija. Na temelju rezultata NMR i HPLC analize, utvrđeno je da su u višim frakcijama aromatske jezgre sadržane u molekulama kompleksnije strukture od mono-, di-, i tri-aromata.

Vakuuskom destilacijom dobiveno je 7 frakcija raspona vrelišta od 225 do 460 °C. mjerenjem gustoće frakcija vakuumske destilacije primijećen je trend porasta gustoće s porastom vrelišta. Ukupni volumen dobivenih frakcija iznosi 38 vol. % od volumena nafte. Najveći prinos na naftu imaju frakcije VD3 i VD4 koje se nalaze u rasponu vrelišta od 270 do 340 °C. S obzirom na destilacijsko područje naftalana, naftne frakcije VD6 i VD7 su prikladne kao sirovine za njegovu proizvodnju. Rezultati vakuumske destilacije ukazuju da se oko 13 % vol. sirove nafte „Križ“ može iskoristiti kao sirovina za dobivanje naftalana.

Provedena je analiza sterana u sirovoj nafti i naftnim frakcijama VD6 i VD7 vezanim sustavom plinske kromatografije i masene spektroskopije (GC-MS) kako bi se potvrdilo njihovo prisustvo i raspodjela s obzirom na temperaturu vrelišta frakcije. Obje frakcije su bogate steranima, ali ovisno o području destilacije, različiti sterani su prisutni u različitim odnosima.

Adsorpcijom na Al_2O_3 dobiveni su uzorci A1 i A21, a adsorpcijom s aktivnim ugljenom dobiven je uzorak AC1. Povećanje tecišta uzorka A1 pripisuje se povećanom udjelu parafinskih ugljikovodika zbog smanjenja udjela aromatskih ugljikovodika. Najveće smanjenje gustoće, dinamičke i kinematičke viskoznosti evidentirano je kod uzorka A1, a pretpostavljeni uzrok smanjenju je adsorpcije molekula velike molekulske mase, kao što su polarni hetero – organski spojevi. Najizraženije smanjenje molarnog udjela aromatskog vodika postignuto je kod uzorka A1, zatim slijede uzorci A21 te AC1. Visokoučinkovitom tekućinskom kromatografijom (HPLC) utvrđeno je da u naftalanu nisu prisutni di- i tri-aromati, već samo monoaromati. Uspješnost adsorpcije u smislu uklanjanja aromatskih i hetero-organskih spojeva je veća kada se kao adsorbens koristi aluminijev oksid zbog njegovog bazičnog karaktera. Utvrđeno je da polarni hetero-organski spojevi imaju veći afinitet prema adsorbensu od mono-aromata.

7. Literatura

1. Rezultati analize nafti Naftalan (SSSR) i Križ, INA Naftaplin, Služba za laboratorijska istraživanja, Zagreb, 1985.
2. ALAJBEG, Ivan, et al. Chemical composition and physical properties of “pale yellow” naphthalan. *Croatica chemica acta*, 2011, 84.4: 521-530.
3. ALAJBEG, Ivan, et al. Comparison of the composition of some petroleum samples which may be applied for skin and mucous membrane treatment. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 2000, 22.1: 75-84.
4. SMEH-SKRBIN, Ankica, et al. Naphthalene in the treatment of patients with atopic dermatitis. *Acta Dermatovenerologica Croatica*, 2007, 15.1: 0-0. JANOVIĆ, Zvonimir. *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*. Hrvatsko društvo za goriva i maziva, 2011.
5. JANOVIĆ, Zvonimir. *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*. Hrvatsko društvo za goriva i maziva, 2011.
6. ASTM D5236, Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method)
7. VUKOVIĆ, Jelena Parlov. *Structural characterization of diesel and petrol fuels using NMR spectroscopy*. 2011. PhD Thesis. FKIT, Sveučilište u Zagrebu.
8. SPEIGHT, James G. *Handbook of petroleum product analysis*. John Wiley & Sons, 2015.
9. SPEIGHT, James G. *The chemistry and technology of petroleum*. CRC press, 2014.
10. WAUQUIER, Jean-Pierre. *Petroleum Refining: Crude oil, petroleum products, process flowsheets*. Editions Technip, 1995.
11. BJÖRSETH, Alf; RAMDAHL, Thomas. *Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons, Volume 2, Emission sources and recent progress in analytical chemistry*. 1985.
12. PARLOV VUKOVIĆ, Jelena; SRIĆA, Vlasta; NOVAK, Predrag. Primjena spektroskopije NMR u analizi naftnih derivata i proizvoda. *Kemija u industriji*, 2012, 61.11-12: 513-522.
13. NIESSEN, Wilfried MA (ed.). *Current practice of gas chromatography-mass spectrometry*. CRC Press, 2001.
14. VILLALANTI, Dan C.; RAIJA, Joseph C.; MAYNARD, Jim B. High- temperature Simulated Distillation Applications in Petroleum Characterization. *Encyclopedia of analytical chemistry*, 2000.

15. PASADAKIS, N.; VAROTSIS, N. Optimization of the HPLC separation of aromatic groups in petroleum fractions. *Fuel*, 2000, 79.12: 1455-1459.
16. ŠEGUDOVIĆ, Nikola, et al. Local round robin test for determination of aromatics in diesel fuels by HPLC. *Journal of Separation Science*, 2004, 27.1- 2: 65-70.
17. ŠKROBONJA, Liviana; TOMIĆ, Tatjana; ŠEGUDOVIĆ, Nikola. KARAKTERIZACIJA KOMPONENATA DIZELSKOG GORIVA HPLC METODOM. *Goriva i maziva: časopis za tribologiju, tehniku podmazivanja i primjenu tekućih i plinovitih goriva i inženjerstvo izgaranja*, 2005, 44.3: 217-220.
18. TOMIĆ, Tatjana; ŠEGUDOVIĆ, Nikola. UDIO POLICIKLIČKIH AROMATSKIH UGLJIKOVODIKA U UZORCIMA DIZELSKOG GORIVA HPLC METODOM. *Goriva i maziva: časopis za tribologiju, tehniku podmazivanja i primjenu tekućih i plinovitih goriva i inženjerstvo izgaranja*, 2003, 42.4: 283-287.
19. <http://www.naftalan.hr/index.php/hr/onaftalanu> (pristup 27.8.2017.)
20. ALAJBEG, Andja, et al. Characterization of Azerbaijani and Croatian brown naphthalene. *Journal of separation science*, 2005, 28.13: 1512-1519.
21. ALAJBEG, Ivan, et al. Study of Croatian non-aromatic naphthalene constituents with skeletons analogous to bioactive compounds. *Journal of Chromatography A*, 2001, 918.1: 127-134.
22. ALAJBEG, Ivan, et al. Study of Croatian non-aromatic naphthalene constituents with skeletons analogous to bioactive compounds. *Journal of Chromatography A*, 2001, 918.1: 127-134.
23. ALAJBEG, Ivan, et al. Non-aromatic naphthalene preparation; preliminary clinical study in the treatment of psoriasis vulgaris. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 2001, 26.5: 801-809.
24. ANDABAK ROGULJ, Ana, et al. NAVS Naphthalan for the Treatment of Oral Mucosal Diseases—A Pilot Study. *Acta Dermatovenerologica Croatica*, 2014, 22.4: 250-250.
25. PETERS, Kenneth E.; WALTERS, Clifford C.; MOLDOWAN, J. Michael. *The biomarker guide*. Cambridge University Press, 2005.
26. ASTM D5002-16, Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
27. ASTM D4928-12, Standard Test Method for Water in Crude Oils by Coulometric Karl Fischer Titration, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

28. ASTM D4006-16e1, Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
29. ASTM D97-17a, Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
30. ASTM D7042-16e3, Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
31. ASTM D6560-12, Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
32. ASTM D664-11ae1, Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.
33. ASTM D6591-11(2017), Standard Test Method for Determination of Aromatic Hydrocarbon Types in Middle Distillates—High Performance Liquid Chromatography Method with Refractive Index Detection, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
34. ASTM D2887-16a, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
35. ASTM D5291-16, Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
36. JINGYAN, Li; XIAOLI, Chu; SONGBAI, Tian. Research on determination of total acid number of petroleum using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy. *Energy & Fuels*, 2012, 26.9: 5633-5637.
37. LAREDO, Georgina C., et al. Identification of naphthenic acids and other corrosivity-related characteristics in crude oil and vacuum gas oils from a Mexican refinery. *Energy & Fuels*, 2004, 18.6: 1687-1694.
38. SANTOS, Jandyson M., et al. Chemical Aspects of Onshore Crude Oils from the Carmópolis Field, Sergipe-Alagoas Basin, Brazil: A Case Study on the Industrial Process for Water–Oil Separation. *Energy & Fuels*, 2015, 29.3: 1315-1322.

8. Životopis

Franko Palčić, [REDACTED] Pohađao je Osnovnu školu Jurja Dalmatinca u Pagu te je završio osnovnoškolsko obrazovanje 2007. godine. Srednjoškolsko obrazovanje je završio 2011. godine u Srednjoj školi Stanka Ožanića u Zadru. Preddiplomski studij, primijenjena kemija, upisuje 2011. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Obranom završnog rada pod nazivom „Snižavanje tećišta baznih ulja uz disperzantne metakrilatne polimere“ završava preddiplomski studij 2015. godine te upisuje diplomski studij primijenjene kemije na istom fakultetu. Sudjelovao je na XI. Susretu mladih kemijskih inženjera gdje je usmenim izlaganjem prezentirao svoj završni rad. U akademskoj godini 2016/2017. sudjeluje kao demonstrator u izvođenju vježbi iz kolegija Fizikalna kemija te sudjeluje na Danu otvorenih vrata 2017. Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije gdje upoznaje posjetitelje sa Zavodom za inženjerstvo površina polimernih materijala. Iste godine dobiva Rektorovu nagradu u kategoriji „individualni znanstveni i umjetnički rad“ u području tehničkih znanosti za znanstveni rad pod nazivom „Poboljšanje stabilnosti uljnih nanofluida kemijskom funkcionalizacijom ugljikovih nanocijevi metakrilatnim polimerima“. U rujnu 2017. godine započinje karijeru kao pripravnik u Službi za opskrbu, trading i optimizaciju u INA d.d.