

FKIT: OTVOREN LABORATORIJ ZA NAFTNO-PETROKEMIJSKO PROCESNO INŽENJERSTVO

Sažetak

Laboratorij za naftno-petrokemijsko procesno inženjerstvo ustrojen je na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije te je svečano otvoren u okviru znanstvenog kolokvija AMACIZ-a dana 04. srpnja 2011. godine. Svrha mu je omogućiti provođenje istraživanja i razvoja procesa obrade i prerade naftnih frakcija, te na taj način studentima omogućiti neposredno i praktično obučavanje za rad u naftnoj industriji. U laboratoriju se provode istraživanja i razvoj separacijskih i katalitičkih procesa uz odgovarajuću istraživačku i analitičku opremu. Separacijski procesi koji se istražuju su adsorpcija i kapljevinska ekstrakcija kao procesi za desulfurizaciju s ciljem dobivanja goriva poboljšanih svojstava koja će zadovoljavati stroge propise o sadržaju sumpora u gorivima. Laboratorij je opremljen s četiri uređaja za ispitivanje ovih procesa u šaržnim i kolonskim adsorberima, odnosno ekstraktorima. Katalitički konverzijski procesi istražuju se na uređaju koji je izveden tako da omogućuje provođenje reakcija u čvrstom nepokretnom sloju katalizatora u prisutnosti vodika ili nekog drugog plina kod temperatura od 25 do 400 °C i pri tlakovima od 1 do 40 bar te protoku sirovine od 0,01 do 10,00 cm³ min⁻¹ i protoku vodika do 2000 cm³ min⁻¹. Laboratorij je opremljen s tri uređaja za provođenje kemijske analize uzoraka i to plinskim kromatografom s plameno ionizacijskim detektorom i ZB-1 kapilarnom kolonom za analizu ugljikovodika s 1 do 12 C atoma, valno disperzivnim rendgenskim fluorescencijskim spektrometrom za elementarnu analizu kapljevitih organskih otopina te UV-VIS spektrometrom.

Laboratorij za naftno-petrokemijsko inženjerstvo ustrojen je u okviru Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, s ciljem provođenja istraživanja naprednih i ekološki prihvatljivih procesa prerade i obrade naftnih frakcija kojima se dobivaju naftni i petrokemijski produkti poboljšanih svojstava i smanjenog utjecaja na okoliš. Nastajanje i opremanje laboratorija se odvijalo postupno u razdoblju od travnja 2008. do studenog 2010. kada je kompletirana temeljna oprema laboratorija. Laboratorij je svečano otvoren u okviru znanstvenog kolokvija AMACIZ-a dana 4. srpnja 2011. Osnivanje i opremanje laboratorija provedeno je uz pomoć Fakulteta i više izvora financiranja uključujući znanstveni projekt Ministarstva znanosti RH "Napredni procesi odsumporavanja ugljikovodičnih goriva" i natječaj za dodjelu kapitalne opreme, kao i INA – Industrija nafte d.d. preko stručne suradnje na projektima "Odsumporavanje FCC benzina kapljevinskom ekstrakcijom" i "Optimiranje izomerizacije lakog benzina". U okviru laboratorija provode se istraživanja separacijskih i katalitičkih konverzijskih procesa za što laboratorij sadrži odgovarajuću analitičku opremu. Separacijski procesi koji se istražuju uključuju adsorpciju i ekstrakciju kapljevina-kapljevina koji se primjenjuju za izdvajanje organskih sumporovih spojeva iz naftnih frakcija, odnosno istražuju se kao procesi adsorpcijske i ekstrakcijske desulfurizacije.

Katalitički konverzijski proces koji se istražuje je izomerizacija lakih n-alkana kojim se dobivaju njihovi izomeri sa znatno većim vrijednostima oktanskog broja. Ovi procesi se provode na istraživačkim uređajima koji su osmišljeni i projektirani na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju, a izrađeni su u suradnji s tvrtkom Lab Air Media d.o.o. iz Siska.

U navedenom razdoblju formiranja i rada laboratorija u okviru provedenih istraživanja izrađena je jedna doktorska disertacija i tri doktorske disertacije su u izradi, objavljeno je ukupno 8 znanstvenih radova u CC časopisima i 2 su u izradi te je objavljeno još ukupno 14 drugih znanstvenih radova.¹

Istraživani procesi i oprema

Adsorpcijska desulfurizacija

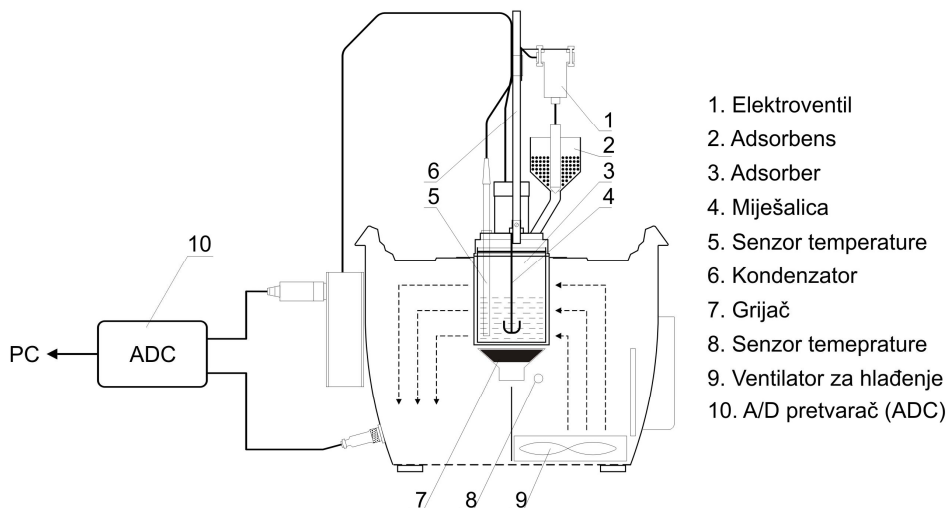
Adsorpcija je proces tijekom kojeg se na graničnoj površini između krute i tekuće faze (plinovite ili kapljevite) nakuplja neka tvar iz plinske ili kapljevite faze u koncentraciji većoj nego što je u unutrašnjosti susjednih faza. Desulfurizaciju procesom adsorpcije moguće je provesti na temelju sposobnosti prilagođenog adsorbensa da selektivno adsorbira organske sumporove spojeve koji su prisutni u nafti i njezinim frakcijama.^{2,3}

Adsorpcija se istražuje provođenjem šaržnog procesa u kotlastim adsorberima i kontinuiranog procesa u adsorpcijskoj koloni s uobičajeno nepokretnim slojem adsorbensa. Prema tome su u laboratoriju razvijene i izrađene aparature za šaržnu i kontinuiranu kolonsku adsorpcijsku desulfurizaciju. Šaržni adsorpcijski eksperimenti se provode kako bi se utvrdili ravnotežni odnosi i ispitala učinkovitosti različitih komercijalno dostupnih adsorbensa, a s ciljem utvrđivanja adsorbensa s najboljim svojstvima za uklanjanje organskih sumporovih spojeva. Istraživanje procesa adsorpcijske desulfurizacije u koloni provodi se kako bi se približili uvjetima provedbe procesa u praksi, a modeliranjem procesa omogućava se njegova simulacija i tzv. "scale-up" proračun.⁴ Aparatura za šaržnu adsorpcijsku desulfurizaciju prikazana je na slici 1. Proces se u ovoj aparaturi provodi u adsorberima, posudama od nehrđajućeg čelika volumena 250 ml pri atmosferskom tlaku i kod temperatura u području od 20 °C do 80 °C. Specifičnost ove aparature je inovativno rješenje sustava za doziranje adsorbensa koji se sastoji od elektroventila s klipom i lijevka. Aparaturom se upravlja pomoću računala što znatno olakšava rukovanje i provođenje eksperimenata te omogućava ostvarivanje znatno bolje ponovljivosti rezultata.

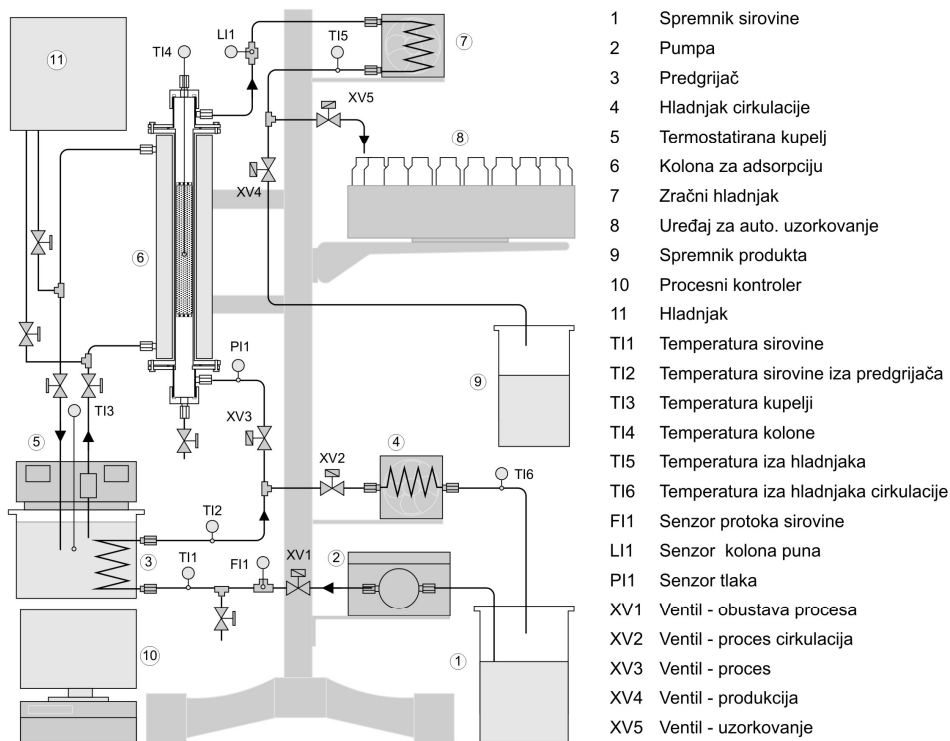
Kontinuirana adsorpcijska desulfurizacija u koloni s nepokretnim slojem adsorbensa provodi se na aparaturi za kolonsku adsorpciju prikazanoj na slici 2. Aparatura osigurava preciznu regulaciju i mjerenje postavljenih parametara: temperature, protoka, vremena te uzorkovanje određenih količina produkta u postavljenom vremenu. Proces se provodi u koloni od nehrđajućeg čelika, promjera 2,2 cm i ukupne duljine 28,4 cm, uz mogućnost odabira tri različite visine sloja adsorbensa. Aparaturom upravlja procesni kontroler preko odgovarajućeg računalnog sučelja.

Računalni program osigurava potpunu automatizaciju aparature i maksimalnu fleksibilnost u slučaju bilo kojeg kvara, poremećaja ili prekida procesa. Akvizicija podataka odvija se prema namještenim parametrima. Računalno sučelje sastoji se od nekoliko grupa podataka koji omogućuju namještanje procesnih parametara (radne temperature, protoka sirovine i uzorkovanja), kontrolu procesa te brojača vremena i količine sirovine koja prolazi kroz aparaturu. Protok sirovine je reguliran digitalnim podešavanjem pumpe u rasponu od 0,01 do 30,00 cm³ min⁻¹, a temperatura regulatorom temperature u rasponu 5-80 °C. Za temperature od 5 °C do sobne temperature tekućina za hlađenje kolone cirkulira preko kompresorskog hladnjaka, a za temperature od sobne do 80 °C tekućina se grije u vodenoj kupelji. Preko upravljačkog sučelja omogućeno je i podešavanje broja uzoraka, količine uzorka, te razmaka u cm³ između uzorkovanja, za maksimalno 20 uzoraka. Uvjet za uzimanje uzorka je aktiviranje senzora koji prati ispunjenost kolone sirovinom. U slučaju kvara ili zastoja proces se automatski prebacuje u cirkulaciju. Spremanje podataka omogućeno je na tri načina, a u normalnoj proceduri rada aktivira se uzorkovanje prema listi uzoraka. Podaci se spremaju u odgovarajuće mape u tekstualnom formatu.

Shema procesa na računalskom sučelju prikazuje pokazatelje stanja pojedinih dijelova aparature i tokova, "prozore" sa mjerenim vrijednostima temperatura, tlaka i protoka sirovine te stanja senzora. Razina spremnika se računa na temelju postavljene vrijednosti o količini sirovine u spremniku te se brojčano i vizualno prikazuje na sučelju. U ovu grupu podataka spada i grafičko prikazivanje varijabli u realnom vremenu.⁴



Slika 1. Aparatura za šaržnu adsorpciju



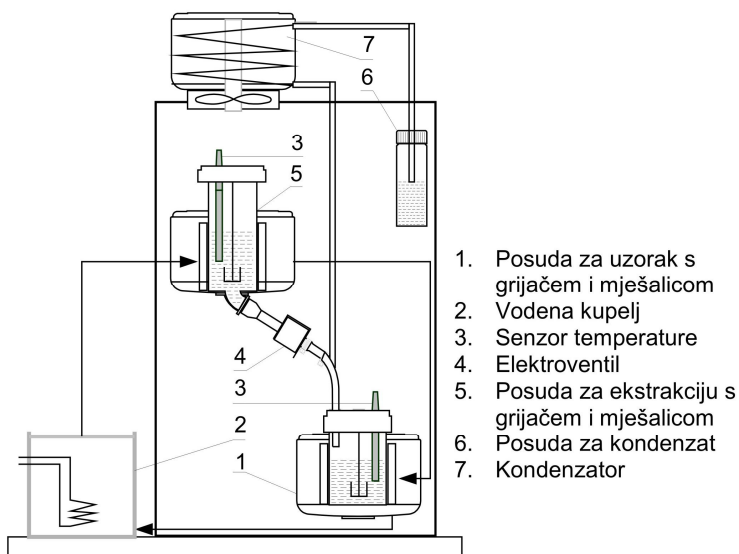
Slika 2. Aparatura za kolonsku adsorpciju

Ekstrakcijska desulfurizacija

Ekstrakcija se može primijeniti kao proces za desulfurizaciju zbog razlike u topljivosti organskih sumporovih spojeva u naftnim frakcijama i određenom otapalu, a koji se međusobno ne miješaju. Kapljevinska ekstrakcija je difuzijski proces tijekom kojeg se vrši prijenos mase jedne ili više komponenti iz jedne kapljevite faze u drugu kapljevitu fazu, s ciljem selektivnog izdvajanja tih komponenti. Ispitivanje procesa ekstrakcije, kao i adsorpcije, provodi se šaržnim i kolonskim eksperimentima.

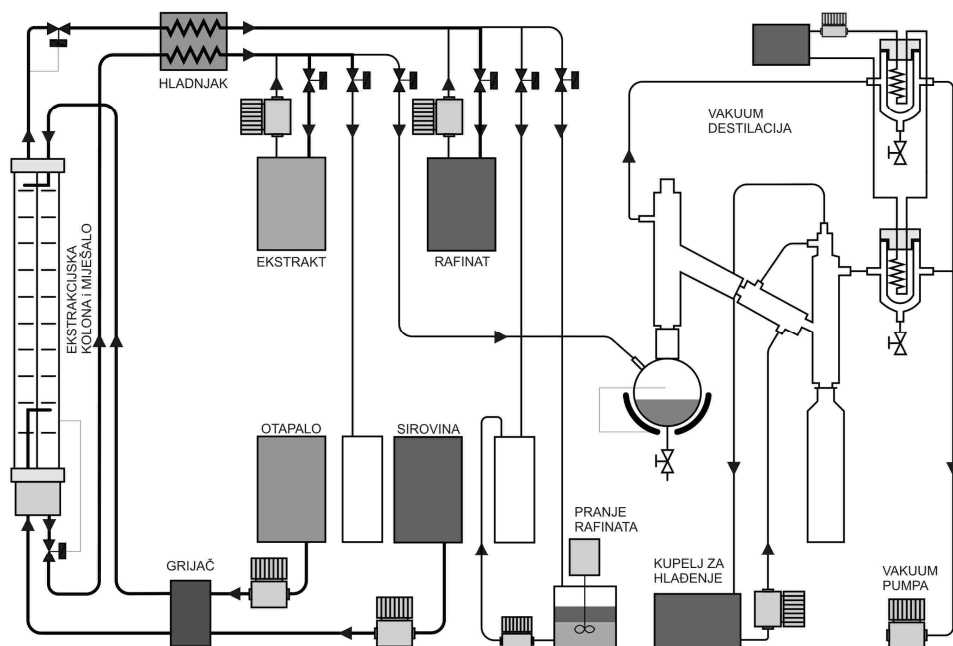
Aparatura za šaržnu ekstrakciju prikazana je na slici 3, a glavni dijelovi aparature su posuda za otapalo i posuda za ekstrakciju, tzv. ekstraktor s miješalicom i senzorom temperature, vodena kupelj, izmjenjivači topline i elektroventil. Aparatura je namijenjena za provedbu eksperimenata u temperaturnom području od 20 do 90 °C. Miješalica na ekstraktoru ima mogućnost regulacije broja okretaja u skladu s potrebama eksperimenata, u području od 100 do 700 okretaja u minuti. Posuda za otapalo i ekstraktor povezani su elektroventilom preko kojeg se u trenutku postizanja zadanih radnih uvjeta pokreće proces. Tijek postizanja uvjeta za proces, te sam proces vodi se odgovarajućim računalnim programom.

Za provedbu ispitivanja ekstrakcijske desulfurizacije, u uvjetima što sličnijim industrijskom procesu, razvijena je i izrađena aparatura za provođenje kontinuirane kolonske kapljevinske ekstrakcije prikazana na slici 4. Osim što omogućuje proučavanje procesa ekstrakcije za industrijska istraživanja, aparatura je pogodna i za obuku studenata. Glavni dijelovi aparature su jedinica za ekstrakciju, jedinica za vakuum destilaciju i jedinica za pranje rafinata. Jedinica za ekstrakciju sastoji se od staklene kolone dužine 1000 mm i promjera 30 mm u kojoj se nalazi miješalo s perforiranim pliticama čija se vertikalna brzina miješanja može podešavati. Sirovina i otapalo se u kolonu uvode pumpama s podešivim protokom u rasponu od $10\text{-}300\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Tokovi se prije ulaska u kolonu zagrijavaju na potrebnu temperaturu, a nakon kolone i prije ulaska u spremnike, hlade se zračnim hladnjacima. Manipulacija kapljevinama olakšana je ugradnjom posebnih pumpi kojima se nakon završenog procesa pojedini dijelovi aparature prazne u tzv. „slop“ posude. Jedinica za vakuum-destilaciju omogućava regeneraciju otapala i njegovo ponovno korištenje, a glavni dijelovi su vakuum pumpa, grijač destilacijske tikvice i uređaji za hlađenje.^{5,6} Jedinica za pranje rafinata se koristi u eksperimentima kada se kao otapalo koristi sulfolan radi uklanjanja zaostalog sulfolana iz obrađene sirovine, a sastoji se od sustava za punjenje, posude za pranje, miješala i sustava za pražnjenje. Aparaturom se upravlja računalom i odgovarajućim upravljačkim programom koji omogućava preciznu regulaciju i mjerenje postavljenih parametara te sadrži i integrirani video sustav za snimanje fotografija mjehurića kapljevine u procesnom toku.^{5,6}



1. Posuda za uzorak s grijačem i mješalicom
2. Vodena kupelj
3. Senzor temperature
4. Elektroventil
5. Posuda za ekstrakciju s grijačem i mješalicom
6. Posuda za kondenzat
7. Kondenzator

Slika 3. Aparatura za šaržnu ekstrakciju



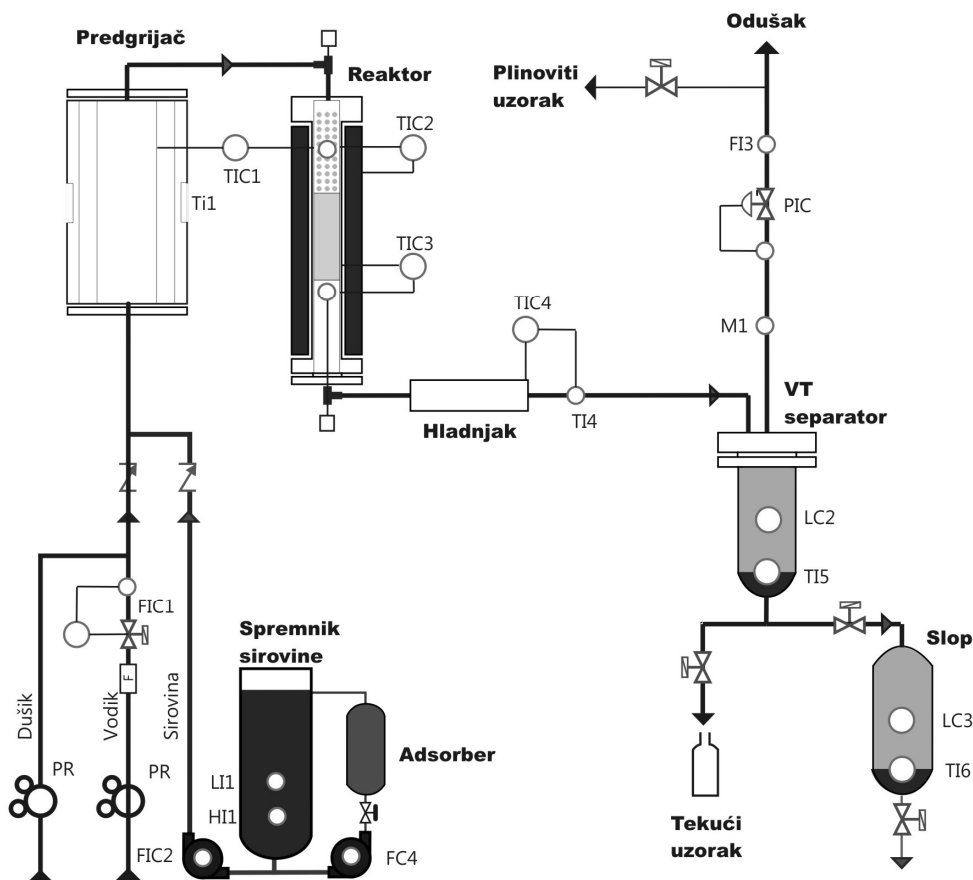
Slika 4. Aparatura za kolonsku ekstrakciju

Izomerizacija

Izomerizacija se u Laboratoriju istražuje kao proces kojim se može nadoknaditi gubitak oktanskog broja u benzinskim gorivima zbog smanjenja propisanih sadržaja aromatskih spojeva i oštrije obrade u procesu hidrodesulfurizacije te ograničavanja uporabe aditiva.⁷ Na slici 5 je prikazana shema uređaja za katalitički konverzijski proces na kojem se provode istraživanja procesa izomerizacije, a može se s obzirom na primijenjeni katalizator koristiti za istraživanja procesa hidrogenacije i hidrodesulfurizacije lakših naftnih frakcija. Glavni dijelovi uređaja uključuju sustav za dobavu sirovine, vanjski predgrijač, reaktorski sustav i visokotlačni separator. Sustav za dobavu sirovine sadrži dvolitarski spremnik s kontrolom razine kapljevite faze, procesnu pumpu s mogućnošću podešavanja protoka od 20 do 200 cm³ min⁻¹ i tlaka do 40 bara te podsustav za sušenje u slučaju primjene realne sirovine.⁸

Sušenje se provodi tako da se dodatnom pumpom sirovina provodi kroz adsorpcijsku kolonu koja je ispunjena higroskopskim adsorbensom, odnosno sredstvom za sušenje koje je u ovom slučaju silikagel. Mjerenje sadržaja vlage je omogućeno kontinuirano pomoću senzora HMT tipa u području vrijednosti od 0 do 1000 mgkg⁻¹. Sirovina se uvodi u tok vodika i zajedno se predgrijavaju prije ulaska u reaktor u vanjskom predgrijaču kako bi se ostvarila bolja regulacija i kontrola temperature tijekom procesa. Predgrijač je izveden u obliku spiralne čelične cijevi

koja se nalazi unutar aluminijskog bloka s ugrađenim grijačima. Zagrijana sirovina i vodik ulaze u cijevni reaktor ukupnog volumena $61,5 \text{ cm}^3$ u kojem se nalazi nepokretni sloj katalizatora koji može biti volumena do 20 cm^3 . Ispred sloja katalizatora nalazi se sloj keramičkih kuglica s ulogom unutarnjeg predgrijača i ravnomjerne distribucije reakcijske smjese. U plaštu reaktora nalaze se dva grijača upravljana PID regulatorima – prvi kontrolira dodatno predgrijavanje, dok drugi održava zadanu temperaturu sloja katalizatora. Nakon izlaska iz reaktora smjesa se hladi i odvodi u visokotlačni separator. Visokotlačni separator je ukupnog volumena 350 cm^3 s kontrolom i regulacijom razine kapljevine. Plinska faza preko regulatora tlaka ispušta se u ventilacijski sustav, a kapljevita se faza akumulira do potrebne razine. Održavanje razine kapljevine u separatoru omogućava uzorkovanje bez utjecaja na tlak u sustavu.



Slika 5. Aparatura za katalitičke konverzijske procese

Računalni program ima mogućnost mjerenja i regulacije 16 procesnih varijabla te 16 analognih izlaza potrebnih za upravljanje ventilima, očitavanje senzora i sakupljanje podataka. Omogućeno je istovremeno grafičko praćenje do 6 varijabla po izboru. U tijeku rada procesa, tri softverska brojača mjere ukupne količine vodika i sirovine za vrijeme trajanja procesa i za jedno punjenje katalizatora.⁸

Analiitička oprema

Analiitičke metode prisutne u laboratoriju uključuju plinsku kromatografiju, valno disperzijsku fluorescencijsku rendgensku spektroskopiju i UV-Vis spektroskopiju. Plinski kromatograf je Shimadzu GC-2014 opremljen s dva plamano ionizacijska, odnosno FID detektora i kapilarnom Phenomenex Zebron ZB1 kolonom prilagođenom za analiziranje ugljikovodičnih spojeva s 1 do 12 C atoma. Valno disperzivni rendgenski fluorescencijski spektrometar je PANalytical Venus 200 MiniLab sa skandijevom rendgenskom cijevi snage 200W. Ovim uređajem se provode elementarne analize krutih i praškastih tvari te organskih otopina. Izlaganjem uzorka djelovanju rendgenskog zračenja iz vanjskog izvora, dolazi do pojave sekundarnog rendgenskog zračenja, odnosno primarnog fluorescencijskog zračenja koje je specifično za svaki pojedini kemijski element iako može doći do preklapanja. Podešavanjem detektora pod određenim kutom odnosno usmjeravanjem fluorescencijskog zračenja pod određenim kutom prema nepokretnom detektoru može se utvrditi prisutnost određenog kemijskog elementa, a mjerenjem intenziteta dospjelog zračenja može se odrediti i količina prisutnog kemijskog elementa.⁹ UV-Vis spektrometar je PerkinElmer Lambda 16 koji se koristi za određivanje sadržaja obojenih spojeva u kapljevitom uzorku, a u ovom laboratoriju do sada je korišten u istraživanjima obrade otpadnih voda naftne industrije.

Literatura

1. <http://bib.irb.hr/>
2. Gomzi Z., Kemijski reaktori, HINUS, Zagreb, 1998.
3. Cooney D. O., Adsorption desing for wastewater treatment, CRC Press, Boca Raton, 1999.
4. Mužic M., Napredni procesi desulfurizacije naftnih frakcija, Disertacija, FKIT, Zagreb, 2009.
5. Sertić-Bionda K., Janović Z., Gomzi Z., Mužic M., Adžamić T., Zoretić Z., Odsumporavanje FCC benzina kapljevinskom ekstrakcijom 2, Elaborat, FKIT, Zagreb, 2007.
6. Sertić-Bionda K., Adžamić T., Mužic M., Glasnović A., Sander A., Zoretić Z., Odsumporavanje FCC benzina kapljevinskom ekstrakcijom 5, Elaborat, FKIT, Zagreb, 2009.
7. Janović Z., Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, GOMA, Zagreb, 2005.
8. Sertić-Bionda K., Gomzi Z., Adžamić T., Mužic M., Marčec-Rahelić N., Adžamić Z., Optimiranje izomerizacije lakog benzina 5, Elaborat, FKIT, Zagreb, 2009.
9. Brouwer P., Theory of XRF, PANalytical B.V., Almelo, 2006.

Autori

dr. sc. Marko Mužic, dr. sc. Katica Sertić-Bionda, red. prof.
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
mmuzic@fkit.hr