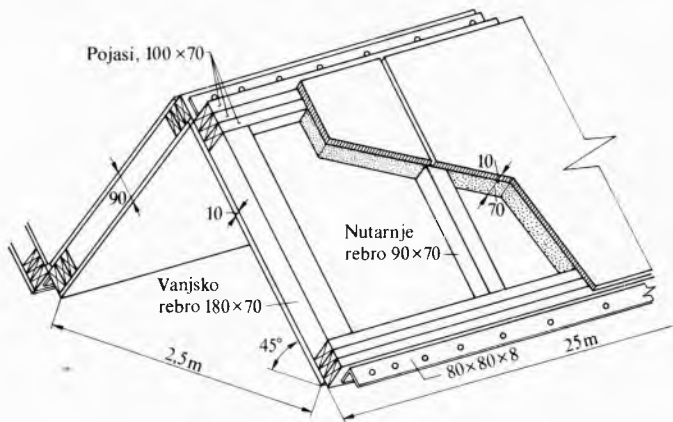
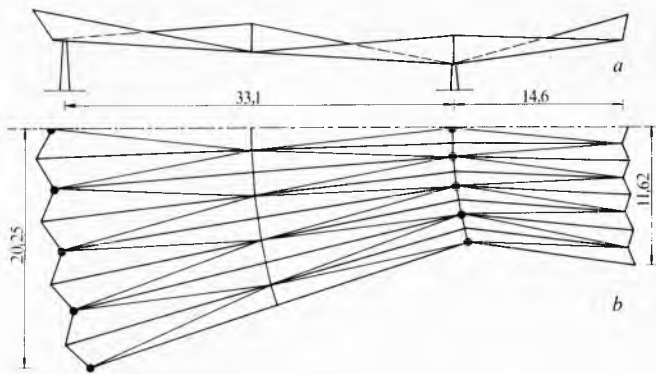


se uvesti u račun ako se promjer i razmak vijaka dimenzioniraju prema sili smicanja u spojnici između drvenih pojasa i kutnika.

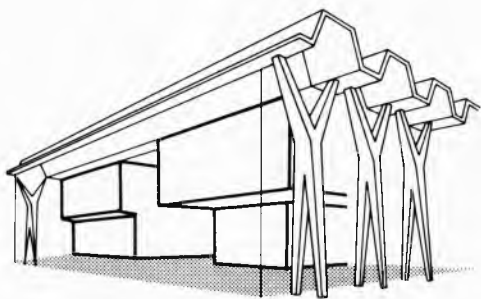


Sl. 52. Isječak nabora od drvenih višeslojnih ploča (neimenovane izmjere u milimetrima)

Hala auditorija ministarstva vanjskih poslova u Kinshasi, duljine 35 m i širine 20,5–40,5 m, premošćena je po duljini armiranobetonskim naborom koji se sastoji od trokutnih ploča debljine 15 cm (sl. 53); prepust, duljine 15 m i promjenljive širine 20–23,24 m, pokriva ulaz u halu i recepciju. Projekt je prihvaćen zbog svojih estetskih kvaliteta i povoljnih akustičnih svojstava; odvodnja kišnice ne zadaje teškoće. Krovna konstrukcija hale oslonjena je uzduž obaju lučnih rubova, u najnižim točkama, na stupove. Preliminarna statička analiza radi provjere koncepcije i približnih dimenzija izvršena je simuliranjem konstrukcije pomoću niza greda s prepustom. Izvedbena analiza izrađena je metodom konačnih elemenata, a rezultati su eksperimentalno provjereni.

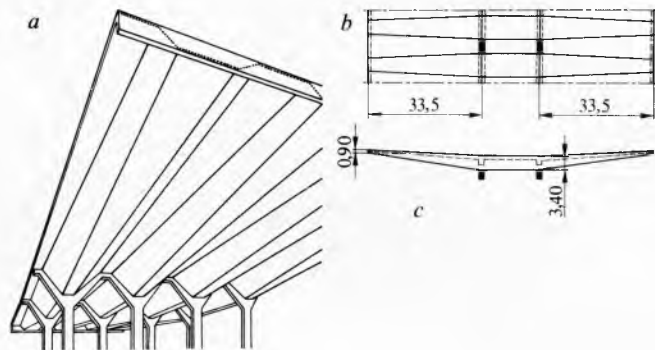


Sl. 53. Auditorij ministarstva vanjskih poslova u Kinshasi. a uzdužni vertikalni presjek, b dio tlocrta krovne konstrukcije



Sl. 54. Nosiva konstrukcija stambene zgrade od koritastih nabora oslonjenih na stupove u obliku Y

Za dvokatnu stambenu zgradu u području s mnogo obočina krovna konstrukcija od pretfabriciranih armiranobetonskih koritastih nabora, raspona 18 m, oslanja se na viljuškaste stupove u obliku slova Y (sl. 54). Stupovi su pretfabricirani od dva dijela i, prije montaže, spojeni zavarivanjem ubetoniranih čeličnih ploča. Stabilnost i krutost u svim smjerovima postignuta je, na ekonomičan i arhitektonski izazovan način, oblikom konstrukcije. Kako je konstrukcija statički određena, eventualno nejednoliko slijeganje tla neće uzrokovati dodatna naprezanja. Drveni strop između obaju katova te vertikalni elementi koji zatvaraju i razdvajaju prostorije obješeni su na krovnu konstrukciju.



Sl. 55. Isječak krovne konstrukcije aerodromske hale u Miamiu. a perspektiva, b tlocrt, c vertikalni poprečni presjek (izmjere u m trima)

Krovna konstrukcija aerodromske hale u Miamiu (sl. 55) primjer je aprizmatičnog nabora velikih raspona; poslužila je kao prototip za više drugih građevina. Može se zamisliti sastavljenom od niza greda promjenljivoga koritastog presjeka s jednim kratkim poljem i dva dugačka prepusta. Donje trapezne ploče čine pritisnut, a gornje zategnut pojas. Konstrukcija se oslanja na dva kontinuirana trapeza okvira.

LIT.: J. Born, *Faltwerke, ihre Theorie und Berechnung*. K. Witwer, Stuttgart 1954. — C. Siegel, *Strukturformen der modernen Architektur*. Callwey, München 1960. — Z. Makowski, *Räumliche Tragwerke aus Stahl*. V. Stahleisen, Düsseldorf 1963. — H. Rühle, *Räumliche Dachtragwerke*. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1969. — T. Koncz, *Handbuch der Fertigteilbauweise*. Bauverlag, Wiesbaden 1975. — H. Engel, *Tragsysteme*. Deutsche Verlags-Anstalt, Stuttgart 1977.

R. Rosman

NAFTA (zemno ulje, sirova nafta), tekuća do polučvrsta tvar koja se ponegdje nalazi u Zemljinoj kori, pretežno u sedimentnim slojevima, rjeđe u metamorfnim i magmatskim stijenama. Obično je smeđezelena do smeđocrna, a u reflektiranim svjetlu fluorescira zeleno ili modrozeleno. Poznate su i svjetlije i skoro bezbojne vrste nafte.

Već prema postanku, migraciji i akumulaciji vrste nafte mnogo se razlikuju sastavom i svojstvima, pa se opravdano, namjesto o nafti, govori o naftama. Glavni su im sastojci ugljikovodici. Osim toga, nafta sadrže spojeve mnogih drugih, čak i vrlo rijetkih elemenata. Što im je veći sadržaj sastojaka niskog vrelišta, to su nafta svjetlije, manje gustoće, viskoznosti i molarne mase.

Nafta su često akumulirane zajedno sa zemnim (prirodnim), plinovima, koji se također pretežno sastoje od ugljikovodika, a sadrže još i sumporovodik, ugljik-dioksid i druge spojeve. Osim plinovitih ugljikovodika, oni mogu sadržavati i pare kapljivih ugljikovodika.

Proizvodi prirodnih promjena nafte brojni su i različito se nazivaju. Ima ih i tekućih i čvrstih. Među njima su najpoznatiji zemni voskovi (ozokerit), zemne smole i asfalti (v. Asfalt, TE I, str. 425). Oni nastaju oksidacijom i ishlapljivanjem pojedinih sastojaka nafte. Prirodni asfalti razlikuju se od asfalta koji

se upotrebljavaju u građevinarstvu i asfalta koji se dobivaju preradbom nafte.

Asfaltiti, keriti i antraksoliti viši su proizvodi metamorfoze nafte. Ti proizvodi prema redoslijedu nastanka odgovaraju mrkom i kamenom ugljenu, te antracitu u metamorfozi ugljena.

Nafte i proizvodi njihove metamorfoze svrstavaju se u bitumene (latinski *pix* tums, smola koja se nadimlje, odnosno ključa; v. *Bitumen*, TE 2, str. 40). Bitumeni su, u širem smislu, plinovite, tekuće, polučvrste i čvrste tvari koje se sastoje pretežno od ugljikovodika i koje su topljive u ugljik-disulfidu. Treba razlikovati prirodne bitumene od bitumena koji se upotrebljava u građevinarstvu. Prirodni bitumeni zajedno s ugljenima pripadaju *fosilnim gorivima* (*kaustobiolitima*, prema grčkom *καίειν* *kaiein*, *gorjeti*, *zapaliti*, *βίος* *bios* život i *λίθος* *litos* kamen, čime se naznačuje organsko porijeklo tih tvari i njihova sposobnost gorenja). Tom skupu tvari pripadaju i različiti bituminozni i ugljeviti škrljanci.

Na osnovi nalaza građevnih materijala porijeklom od nafte u temeljima i zidovima vrlo starih zdanja zaključuje se da je ona bila poznata već skoro prije stotisućljeća. O njoj ima i podataka u nešto mlađim zapisima. Unatoč tome tek je u prošlom stoljeću započelo njeno industrijsko iskorišćavanje. Revolucionarna promjena nastupila je krajem pedesetih godina prošlog stoljeća kad je započelo dobivanje nafte bušenjem. To je granica dvaju razdoblja u povijesti poznavanja i upotrebe nafte.

Ljudi su najprije zapazili naftu na mjestima gdje se prirodno pojavljivala na površini i odavno su poznavali neka njena ljekovita svojstva. Na to upućuju neki njeni stari nazivi kao što su *znoj Zemlje*, *krv dubina*, *eliksir života*. Taj smisao ima i staroperzijska riječ *nafta*, znajući se, iznijeti, navlažiti, od koje je nastala starogrčka riječ *ναφθα* *nafta*.

Ponegdje na površinu Zemlje izbija i zemni plin sam ili zajedno s naftom, a ponegdje se oni i zapale djelovanjem munje, te trajno gore. Stari su narodi te pojave nazivali vječnim vatrama, a njihova mjesta smatrali svetima. Poklonstvo vatri bilo je vrlo rašireno upravo u zemljama s obiljem tih pojava. Svećenici u hramovima različitih naroda udicali su naftne pare i zemni plin, pa u time uzrokovanom opojnom stanju obavljali religiozne obrede i objavljivali proročanstva.

Stanovnici Mezopotamije, davno prije naše ere, upotrebljavali su tešku, oksidiranu naftu (asfalt) kao gorivo i malter. Asfalt je bio upotrijebljen kao vezivo ili cement i u gradnji Semiramidinih vijećih vrtova, Babilona i Ura. U Kini su prije naše ere rasvjetljavali hramove zemnim plinom, koji su dovodili cijevima od bambusove trske. Naftu su upotrebljavali za medicinske svrhe. To su radili i narodi Srednjeg istoka. Stari Egipćani proizvodili su sredstva za mumificiranje od nafte i asfalta, a Feničani lijekove i brtvila za brodove.

Iz Cezarova vremena postoje izvještaji o izbijanju zemnog plina u Galiji. Plinije Stariji i neki drugi rimski i grčki pisci razlikovali su *bitumen liquidum* (tekući bitumen, tj. naftu) i *bitumen durum* (čvrsti bitumen, tj. asfalt). Plinije Stariji pisao je (oko 75. god.) da nafta zacjeljuje svaku ranu. Približno u isto doba, ili malo kasnije, Plutarh je opisivao kako su već za vrijeme Aleksandra Velikog (–IV st.) upotrebljavali naftu za lijek, rasvjetu i u ratne svrhe. Njome su impregnirali baklje, mazali strijele koje su zapaljene odapinjali ili su zapalenu naftu lijevali sa zidina opsjednutih utvrđenja na neprijatelja. Galen je (u II st.) pripisivao nafti izvanrednu ljekovitu moć, posebno u liječenju otekline.

Kad su propale starovjekovne države, u Evropi su zaboravljena iskustva starih naroda o upotrebi nafte i asfalta. Međutim, u drugim su se zemljama i dalje polako razvijale proizvodnja i trgovina naftom.

U starih zapisima navode se i mjesta kraj Kaspijskog mora, u Turkmeniji, Uzbekistanu i na Kavkazu gdje se pojavljuju tzv. blatni vulkani i gdje gore vječne vatre. Već davno je zemni plin kod Bakua služio za paljenje vapna.

Kasnije, u srednjem vijeku (oko 1400. god.), redovnici sv. Quirinausa na jezeru Tegernsee u Bavarskoj upotrebljavali su zemno ulje za liječenje (Quirinusovo ulje). Davno prije otkrića Amerike Azteki i drugi Indijanci liječili su naftom kožne bolesti. Asfalt, kojim su se opskrbljivali s Trinidadom, služio im je za brtvenje čamaca i kao gorivo za vatre u hramovima.

Potkraj XVIII st. ruski su istraživači otkrili naftu na jugu Kavkaza, ali tadašnji učenjaci nisu znali ocijeniti njenu vrijednost. Ruska carska akademija smatrala ju je bezvrijednom. Ipak, 1823. braća Dubinin počela su destilirati naftu i dobivati ulje za rasvjetu, a 1848. Poljak Lukaszewicz konstruirao je prvu petrolejsku svjetiljku. U to doba već su i u mnogim zemljama dobivali i upotrebljavali naftu i njene prirodne derivate. Međutim, još 1850. svjetska je proizvodnja nafte iznosila tek tisuću tona, a njezina upotreba bila je ograničena na lijekove, maziva, jednostavne preradbevinne za rasvjetu, grijanje i ratne svrhe.

Nazivi naselja, potoka, rijeka i brda često upućuju na to da su u njihovoj blizini bila nalazišta nafte, npr. Yenang (Burma), Brea (neka mjesta u zemljama u kojima se govori španjolski), Pacureti (Rumunjska), Нефть (SSSR), Pechelbronn (Elzas), Ölheim (Njemačka), Oil Springs i Oil Creek (SAD).

U Jugoslaviji su tako nastala imena mjesta Paklenica, Peklenica, Paklena (narodni su nazivi nafte paklina, peklina), Uljanik, Bujavica, Katran, Smrdež, Smradovi, Smrdelj, Smrdljivac. U nekima od tih mjesta nafta se davno dobivala jednostavnim rudarskim metodama. Prvo takvo dobivanje nafte na području Jugoslavije koje se spominje u literaturi (1788) bilo je u Peklenici (Medimurje), a zatim (1852) u Paklenici-Mikleuškoj (Moslavačka gora). Tu su naftu najviše upotrebljavali kao mazivo (kolomast), te za liječenje rana i šuge.

U prvo vrijeme nafta i njeni prirodni derivati skupljali su se samo na izdancima u za to izrađene jarke, jame i bunare. Zatim su se počele primjenjivati rudarske metode, okna i rovovi, ali i to je ubrzo postalo nedovoljno. Razvoj industrije u XIX stoljeću uvjetovao je širenje gradova, što je zahtijevalo pri-

kladnu javnu rasvjetu. Sredinom toga stoljeća u nekoliko je gradova Evrope i Sjeverne Amerike uvedena petrolejska javna rasvjeta.

Kao početak moderne proizvodnje nafte i naftne industrije uzima se 27. kolovoza 1859. kad je u Titusvilleu (Pennsylvania) E. L. Drake ostvario prvo uspješno bušenje (do dubine od 21 m) i kada je nafta željeznim cijevima izvedena na površinu. U nekim krajevima, npr. Rumunjskoj, Njemačkoj i SSSR, smatraju da je prvo uspješno dobivanje nafte bušenjem provedeno u njihovoj zemlji iste godine, ili godinu ranije. Već sljedeće godine svjetska je proizvodnja nafte porasla na 70 tisuća tona, od čega je 98% proizvedeno u SAD.

U početku dobivanja nafte i zemnog plina bušenjem, erupcije plina i nafte, požari i druge nesreće koje su pratile bušenje, pobudile su otpor prema bušenju. Usprkos tome ubrzo je zavladała prava naftna groznica. Već nakon građanskog rata (1856) u SAD mnoštvo se ljudi počelo baviti traženjem i otkupom naftonosnih zemljišta. Iste godine u SAD je pušten u pogon prvi naftovod dug 6 km. Vrlo brzo počela su igrati ulogu poduzeća za eksploataciju nalazišta nafte, tako da su već osamdesetih godina prošlog stoljeća izrasli prvi koncerni i trustovi za takvu eksploataciju. Ubrzo je počelo zakupljivanje naftonosnih područja širom svijeta.

Za prva bušenja služili su udarni, a zatim sve više rotacijski sustavi (v. *Bušenje na velikoj dubini*, TE 2, str. 552). Za razvoj rotacijskih sustava osobito je zaslužan A. F. Lucas (Lučić), porijeklom iz Jugoslavije, koji je radio u Louisiani (SAD) potkraj prošlog stoljeća.

S rastom proizvodnje razvijala se preradba nafte, a i proučavanje problema te preradbe. Ipak, skoro do devedesetih godina prošlog stoljeća od nafte su se dobivali uglavnom samo kerozin (petrolej) za rasvjetu i loživo ulje. Uz to su se 1865. počeli upotrebljavati ostaci od destilacije nafte kao maziva. Ostalo su spaljivali ili ispuštali u rijeke. Prema takvoj upotrebi naftnih preradbevinna ponekad se o XIX stoljeću govori kao o petrolejskom stoljeću. Industrijska proizvodnja maziva od nafte počela je 1885. god. Iste godine konstruirao je G. Daimler prvi motor s unutrašnjim izgaranjem, koji je pokazao prednosti u upotrebi za pogon cestovnih vozila pred drugim strojevima. Godinu dana kasnije K. Benz je proizveo trokolicu s motorom na pogon benzinom. Time je otkrivena mogućnost upotrebe novog goriva koje se moglo dobiti iz nafte. To i naglo širenje proizvodnje i upotrebe automobilskih vozila uvjetovalo je početak industrijske proizvodnje benzina već 1900. godine. U to doba svjetska je proizvodnja nafte već iznosila oko 20 milijuna tona.

U našem stoljeću, koje se s gledišta upotrebe preradbevinna nafte ponekad naziva benzinskim, stalno je rasla potrošnja goriva dobivenih od nafte, osobito za pogon motora s unutrašnjim izgaranjem. Već 1908. uveo je B. Edelanu rafinaciju nafte ekstrakcijom. Neposredno pred prvi svjetski rat (1913) proradila su prva postrojenja za termičko, a 1936. za katalitičko krekiranje, kojima se povećavao iscrpak tih proizvoda u preradbi nafte. Dalje se preradba nafte usavršavala uvođenjem sve djelotvornijih rafinerijskih procesa. Također je brzo rasla i usavršavala se proizvodnja nafte. U traganju za naftom stalno su se otvarala nova naftonosna polja širom svijeta, a u posljednje vrijeme počela se naglo razvijati i eksploatacija ležišta nafte u podmorju. Stalno se usavršavala tehnika bušenja, pa se moglo bušiti sve dublje. Zbog toga su napuštene stare metode dobivanja nafte rudarenjem.

Dobivanje prirodnih derivata nafte rudarenjem zadržalo se do polovice našeg stoljeća samo u nekim zemljama. To je bila eksploatacija relativno bogatih naslaga zemnog voska. Danas se i ti voskovi dobivaju preradbom nafte.

Međutim, predviđa se da rudarske metode u proizvodnji nafte nisu napuštene zauvijek. Vjerojatno će se one ponovno primjenjivati u skorij budućnosti kad se budu eksploatirala ležišta uljnih škrljajaca.

Danas su različite preradbevinne nafte i zemni plin najvažnija energetska i motorska goriva: a osim toga i osnovne sirovine petrokemijske industrije, koja je postala jedna od najvažnijih industrijskih grana.

V. Kranjec, B. Prohaska

Nomenklatura i mjerne jedinice u proizvodnji i preradbi nafte.

Neki nazivi i jedinice koje se upotrebljavaju u naftnoj industriji nisu u skladu s nazivima u našem jeziku i jedinicama SI. Tako je petroleum barrel (1 bbl = 42 US gall = 5,61 ft³ = 0,159 m³) jedinica za volumen nafte. Gustoća se često izražava stupnjevima API (American Petroleum Institute), što je zapravo

njena inverzna mjera ($1^\circ \text{API} = \frac{141,5}{\rho} - 131,5$, gdje je ρ gustoća, pa tvar ima to veću gustoću što ima manje stupnjeva API).

Obično kemičari nazivaju alicikličke ugljikovode (v. *Ciklički ugljikovodici*, *nearomatski*, TE 2, str. 643) *naftenima*. Analogno pod naftenskom naftom razumijeva se nafta kojoj su ugljikovodici pretežno nafteni.

Međutim, na engleskom naphta znači frakciju nafte koja se u nas naziva *lakim benzinom*, a upotrebljava se kao sirovina za proizvodnju petrokemikalija. Osim toga, laki se benzin jednako kao i *motorski benzin*, koji je namijenjen pogonu benzinskih motora i razlikuje se od lakoga sastavom i svojstvima, često skraćeno naziva *benzinom*. Zbog toga je, da se u opisanju izbjegne dvoumica, potrebno dobro paziti na točnost njihova nazivlja.

Slično se u nas riječ *petrolej* još uvijek često upotrebljava kao sinonim za *kerozin* (sredstvo za rasvjetu). Međutim, na engleskom petroleum znači sirovu naftu. Također, treba razlikovati i *plinska ulja* od petroleja. Ona imaju viša vrelišta, a služe

kao motorska goriva (za dizelske motore) ili kao *ekstralako loživo ulje* za grijanje u kućanstvima. Ta loživa ulja treba razlikovati od *rezidualnih loživih ulja* koja se proizvode od ostataka destilacije nafte.

B. Prohaska

Postanak nafte vrlo je složen proces i dosad još nije potpuno razjašnjen. Ugljikovodici se nalaze u njedrima Zemlje u čvrstim, tekućim i plinovitim fazama. Pri promjenama tlaka, temperature i drugih uvjeta mogući su opetovani prijelazi među tim fazama. Tada mogu nastati i nove komponente. Osim toga, nafta i plin lako su pokretljivi, pa migriraju ako nisu zatvoreni, a gube se ako nije spriječeno njihovo gibanje u smjeru uzgona. Zbog toga se rjeđe nalaze u pelitnim taložinama, u kojima su nastali, a veoma često u drugima, osobito propusnim stijenama.

Teorije o postanku nafte razlikuju se prije svega prema pogledima na to da li je materijal od kojega je nastala (primarni, izvorni materijal, matična supstancija) bio anorganski ili organski. Tako postoje tzv. *anorganske, organske* i *anorgansko-organske teorije* postanka nafte. Pobornici pojedine od tih teorija objašnjavali su mogućnost postanka nafte i zemnog plina različitim procesima u različitim uvjetima. Premda su umjetnim sintezama nafte kojima su se pokušavali oponašati pretpostavljeni prirodni uvjeti postignuti neki rezultati, anorganske teorije postanka nafte danas imaju manje značenje.

Danas se većinom pretpostavlja da je primarni materijal bio organski, da je bio deponiran u sedimentima (v. *Geologija*, TE 6, str. 108), te se mijenjao u procesu nastajanja sedimentnih stijena. Objašnjenja su tih organskih hipoteza prihvatljivija, jer je najviše nalazišta nafte i plina u sedimentnim stijenama. Ipak, suvremena teorija ne isključuje mogućnost postanka ugljikovodika od anorganske tvari, ali ograničuje njen udio u procesima formiranja nafte i naftnog plina.

Proučavanja na kojima se zasnivaju teorije postanka nafte obuhvaćala su traženje odgovora na pitanja: da li je matična supstancija ostatak biljnih ili životinjskih organizama, koji su spojevi iz tih ostataka bili važni za nastajanje ugljikovodika, da li je taj materijal bio deponiran u sredini s morskom, bočatom ili slatkom vodom, i kakav je udio aktivnosti bakterija, temperature, tlaka, katalizatora i radioaktivnog zračenja u tom procesu.

Rezultatima ispitivanja dokazane su jednake mogućnosti postanka ugljikovodika od biljnih i životinjskih ostataka. Budući da u prirodi skoro nema flore bez faune i obratno, bilo je logično pretpostaviti postanak nafte od smjesa koloidalnih biljnih i životinjskih ostataka, kako je to već učinio H. Potonié početkom XX stoljeća. Idealni međuprodukt u tom procesu je gnjiležni mulj, tzv. *sapropel* (od grčkog *σαπρός* *sapros truo, gnjio* i *πλός* *pelos gлина, blato, mulj*). Njegovo značenje u postanku nafte prispodobivo je značenju treseta u postanku ugljena. Nekada su ti procesi vrlo bliski. Tako su od toga materijala nastali tzv. *sapropelni bituminozni ugljeni*.

Brojni autori tumačili su i dokazali postanak ugljikovodika od različitih temeljnih sastojaka organizama, pa je teško održivo mišljenje da je u njemu sudjelovala samo jedna skupina organskih spojeva iz matične tvari. Iako su, kako su to već pretpostavili G. Engler (1888) i H. Höfer (1906), u nastajanju ugljikovodika nafte vjerojatno najvažnija bila ulja i masti, ne može se iz toga isključiti sudjelovanje bjelančevinskih, ugljikohidratnih i ligninskih sastojaka organizama.

Mnogi su pokušali tumačiti procese formiranja nafte u prošlosti pomoću procesa koji se danas odvijaju u prirodi (tzv. princip aktualizma), pa su ispitivali suvremene uvjete deponiranja organskog materijala. Tako je, npr., utvrđeno da je u sve dubljim slojevima Crnog mora sve manji sadržaj kisika, a sve veći salinitet i sadržaj sumporovodika, pa je na njegovu dnu sredina anaerobna i redukativna. Tamo nastaju osobite vrste *sapropela*, tzv. *taložine euskinskog tipa* (prema latinskom nazivu Crnog mora *Pontus euxinus*), jer takve sredine općenito sprečavaju raspadanje i uništenje ostataka organizama potonulih iz bogato naseljenih slojeva vode blizu površine.

Također su i iz promatranja u sredinama taloženja, kao što su slaništa Karabugas u Kaspijskom moru, Omanski i Perzijski zaljev, izvedena slična objašnjenja akumulacije nafte i očuvanja organske supstancije, te drugih prilika u ležištima nafte (saliniteta voda koje prate naftu, sadržaja sumporovodika i vezanog broma, joda i sumpora u nafti i plinu, prisutnost naslaga kamene soli, gipsa i anhidrita).

U pojasu bez kisika u laguni sa slanom vodom blizu Cooronga (Australija) stvara se tamnosmeđi talog (tzv. *coorongit*) od uginulih algi koje tu dospijevaju iz gornjih slojeva vode bogatih kisikom. Njihova protoplazma sadrži mnogo ulja.

I na osnovi drugih ispitivanja osobito značenje u nastajanju *sapropela* pripisuje se sićušnim algama i još nekim drugim najjednostavnijim organizmima, najviše zbog velike brzine njihova razmnožavanja. Zbog toga oni egzistiraju u velikim količinama kao plankton i bentos. Među tim organizmima osobito su u nastajanju *sapropela* važne alge kremenjašice (*dijatomeje*), jer samostalno stvaraju hranu (autotrofne su) i proizvode masno ulje. Ono im omogućuje da lebde.

Prema G. L. Stadnikovu (1930) u materijalu od mrtvih algi u anaerobnim uvjetima pod utjecajem bakterija najprije se hidroliziraju masti, pa se polimeriziraju nastale nezasićene masne kiseline u višebazične kiseline, a zatim dekarboksiliranjem nastaju ugljikohidrati, ketoni i drugi spojevi. Proizvod je tog procesa tvar topljiva u benzinu (takav je npr. dio *coorongita*), s kemijskog gledišta bliska nafti.

Činjenica da se unutar mnogih naftonosnih i plinonosnih serija nalaze *dijatomejski škrljanci* ili trakasti svijetlosivi, tamnosivi i crni škrljanci pelitnog karaktera potkrepljuje mišljenje o velikom značenju kremenjašica u postanku ugljikovodika nafte. Tako su slojevi tih stijena ispod naftonosnih horizonata u Bakuu debeli 400 m. Istovrsna (tzv. *Monterey*) serija slojeva nalazi se ispod naftonosnih horizonata u Kaliforniji. U Jugoslaviji su to slojevi miocenskih, osobito sarmatskih bituminoznih lapora.

Rezultati najnovijih istraživanja ambijenata taloženja i recentnih taložina mnogo su proširili poznavanje postanka ugljikovodika. Niz tih podataka potvrđuje organske teorije tog procesa. One pokazuju da je u tome bio ograničen utjecaj fizikalno-kemijskih čimbenika (tj. da nisu vladale temperature i tlakovi veći od onih koji odgovaraju razinama položaja recentnih taloga i težinama njihova pokrova i stupca vode nad njima), te da nije bilo važno da li je talog koji se time mijenjao bio neke posebne vrste, kako su to pretpostavljali mnogi autori.

Uspijevalo je, međutim, naći ugljikovodike samo u proizvodima *pirolize sapropela*. Prvi je P. V. Smith utvrdio prisutnost ugljikovodika u različitim varijetetima *marinskih, brakičnih* i *slatkovodnih taložina* (1954. i 1955), ispitujući njihove uzorke s dna i iz više jezgrovanih bušotina do dubine od ~30 m u području Meksičkog zaljeva, Texasa i Louisiane. Starost tih ugljikovodika određena je iz njihova sadržaja vezanoga radioaktivnog ugljika (^{14}C). Rezultati tih određivanja pokazuju da je, npr., u mulju iz delte Mississippija ugljikovodik koji sadrži ^{14}C bio vezan u tvarima živih organizama prije 13–14 tisućljeća. Iz toga je sljedio zaključak da su ti ugljikovodici tamo i nastali, a da nisu dospjeli migracijom iz starijih stijena. Smithova su istraživanja dala i dosta podataka o vremenu potrebnom za migraciju ugljikovodika. U pješćanim talozima našao je osam puta više ugljikovodika nego u muljevima, što je značilo da je velik njihov dio već migrirao iz mulja u pijesak.

Premda ugljikovodici nastaju u različitim vodenim sredinama, najveće značenje za to imaju optimalne zone akumuliranja organskog materijala i glinastih, laporastih i pješćanih taloga znatnih debljina, koji se smjenjuju. To su tzv. *šelfovi* (od engleskog *shelf plosnata prudina*), tj. podvodna područja relativno plitkih, tzv. *neritskih zona mora*, oceana i drugih voda uz kopno.

Danas se općenito smatra da su u nastajanju ugljikovodika nafte najvažniji procesi uzrokovani bakterijskom i katalitičkom aktivnošću. Bakterije i njihovi enzimi (v. *Enzimi*, TE 5, str. 334) omogućuju mnoge promjene organske tvari u proizvode s većim omjerom ugljika i vodika u molekulama. Pri tom u prirodi nastaju i goleme količine metana. Kako je dokazano sintezama ugljikovodika (v. *Alifatski ugljikovodici*, TE 1, str. 194; v. *Hidrogenacija*, TE 6, str. 386), anorganski katalizatori koji se nalaze

i u matičnim stijenama, npr. spojevi željeza, kobalta, molidbena, nikla, vanadija, također djeluju u tom smjeru. I u sedimentacijskim sredinama zapažene su neke katalitičke pojave, npr. adsorpcija organske tvari na mineralima gline i hidrosilikata u matičnim talozima.

I radioaktivnost može imati udjela u pretvaranju spojeva organske tvari u ugljikovodike. Tako npr. bombardiranjem α -zrakama zasićenih masnih kiselina, koje mogu potjecati od dijatomeja, nastaju alkani, bombardiranjem metana nastaju ugljikovodici s više ugljika u molekuli i nezasićeni ugljikovodici. Vjerojatnost nastajanja ugljikovodika nafte još i tim procesima potkrijepljena je činjenicom što su mnoge nafte radioaktivne, što je u njima utvrđena prisutnost helija, te što su lapori (pelitne, matične stijene) najviše radioaktivni od svih sedimentata. Radioaktivnost tih stijena registrira se geofizičkim mjerenjima u bušotinama.

Postanak ležišta nafte dugotrajan je proces formiranja njenih akumulacija migracijom. Pod migracijom se razumijeva svako premještanje nafte i zemnog plina u litosferi. Ta se migracija manje-više odvijala od vremena nastajanja ugljikovodika pa sve do zadnjih poremećaja ili prestrukturiranja naftonosnih i plinonosnih naslaga. Njeno se djelovanje zapaža na prirodnim izdancima i pri eksploataciji naftnih polja.

Migracija nafte može biti različita, npr. iz matičnih stijena u kolektorske, kroz pukotine i uz rasjede, površinom slojeva, pod utjecajem erozijske diskordancije, bočna ili vertikalna (već prema smjeru gibanja ugljikovodika i prostiranju slojeva), lokalna (na manjim udaljenostima, kojom može nastati nekoliko ležišta u jednom polju) ili regionalna (na većim udaljenostima, kojom može nastati nekoliko polja u jednoj zoni), te diferencijalna (kojom se etapno akumuliraju plin, nafta i voda i međusobno raspoređuju u povezanim strukturama polja).

Međutim, u traženju ugljikovodika akumuliranih u ekonomično iskoristivim ležištima istraživače najviše zanima da li je njihova migracija primarna ili sekundarna.

Akumulacije nafte i plina većinom su nastale sekundarnom migracijom. Prve količine ugljikovodika počele su se stvarati već vrlo rano nakon deponiranja taloga, pa je u njihovoj migraciji kompakcija sedimentata veoma važna. Izgleda da su veće količine ugljikovodika nastale i migrirale nakon mehaničkog središavanja čestica taloga (prva faza kompakcije), u drugoj fazi kompakcije (tokom zbijanja taloga i smanjivanja njegove poroznosti popraćenih znatnim oslobađanjem vode). U povoljnim prilikama tada se već bio formirao pokrovni talog dovoljan da se sačuvaju ugljikovodici, a od prvih začetaka folijacije (formiranja slojeva) bila je više moguća bočna nego vertikalna migracija.

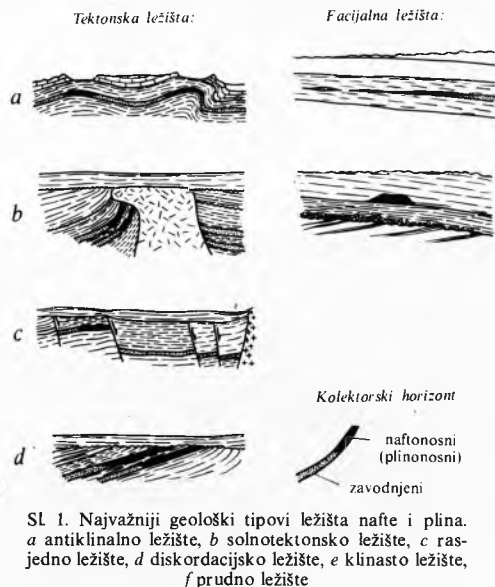
Prema tzv. *mikronaftnoj teoriji*, koju zastupa nekoliko američkih i sovjetskih istraživača, zamašne akumulacije nafte nastale su iz relativno siromašnih matičnih taloga male poroznosti u kojima su ugljikovodici bili dispergirani. Ta tzv. mikronafta koncentrirala se i migrirala iz primarnih u naslage veće poroznosti i propusnosti djelovanjem razlike tlakova (tlak je u porama manjeg promjera viši nego u šuplinama većeg promjera).

Tlak je rastao zbog razvijanja plina, tonjenja taloga i sve veće težine pokrova. Osim toga i voda je stalno potiskivala naftu zbog intenzivnijeg priljublivanja uz stijenke pora u stijenama. Također su djelovali i drugi faktori: gravitacija, otpori trenja, rast temperature s dubinom i time uzrokovano toplinsko širenje stijena i fluida u njima, te utiskavanje eruptiva i soli, što je dalje povećavalo tlak i temperaturu. U završnim fazama kompakcije utjecali su i drugi tektonski pokreti koji su također uzrokovali promjene poroznosti stijena kompresijom ili tenzijom. Bila je moguća i prekrystalizacija taložina ako su dospjele u dovoljno veliku dubinu. Volumen pora smanjivao se i cementacijom. Ipak, kasnijim procesima ponegdje se i povećavao volumen stijena, npr. tektonskim raspucavanjem, otapanjem, karstifikacijom i, također, prekrystalizacijom. Svaka promjena volumena pora matičnih i kolektorskih stijena uzrokovala je premještanje pokretljivih fluida u njihovim porama.

Zbog mnogobrojnih faktora važnih za migraciju i akumulaciju ugljikovodika u litosferi, njihove međuzavisnosti i mo-

gućnosti nekih od njih (npr. tektonskih) da u tim procesima djeluju ili povoljno ili nepovoljno, formiranje ležišta nafte i naftnih polja bilo je rezultat stjecanja niza okolnosti. Posljedica toga je da ležišta u nekom naftnom polju mogu biti ne samo istih nego i različitih tipova i doba postanka, formirana u nekoliko etapa. Pri tom su bili izvanredno važni i često sudbonosni najmlađi pokreti (neotektonska gibanja) u pliocenu i kvarteru. Oni su dali konačne obrise strukturama i starijih i mlađih naslaga, te uvjetovali konačan smještaj ugljikovodika u pri tome izoliranim stijenama koje su time postale ležišta. U neotektonskim okolnostima koje su bile nepovoljne, tj. ako su putovi u smjeru uzgona bili otvoreni, ugljikovodici su se izgubili.

Klasifikacija ležišta. Općenito se pod ležištem nafte ili plina ili njihove smjese razumijeva jedinična akumulacija gospodarske vrijednosti, zatvorena unutar dijela kolektorskih stijena, tako da čini hidrodinamičku cjelinu, pa su u njemu svi fluidi pod istim tlakom, bez obzira kolika mu je površina. Osim kolektorske stijene, za ležište je bitna i izolacijska stijena i pogodnost mjesta za akumulaciju ugljikovodika. Propusnost kolektorske stijene najvažnije je njeno svojstvo. Obrnuto, izolacijska stijena treba biti praktički nepropusna da može služiti kao pokrov ili obloga. Pogodnost mjesta za akumulaciju ugljikovodika određena je oblikom i volumenom kolektorske formacije. To su tzv. *zamke, lovke, ili trapovi* (prema engleskom trap *zamka*) u kojima su plin i nafta tako zatvoreni da se ne mogu gubiti i da se nalaze u ravnoteži (sl. 1).



Sl. 1. Najvažniji geološki tipovi ležišta nafte i plina. a antiklinalno ležište, b solnotektonsko ležište, c rasjedno ležište, d diskordancijsko ležište, e klinasto ležište, f prudno ležište

Ranije se smatralo da su to pretežno ili samo antiklinale. Zatim je utvrđeno da se antiklinalnim povijanjem ne mogu povezati dubine produktivnih slojeva. Utvrđeno je znatno nakupljanje ugljikovodika i u tektonskim pragovima, stepenicama, strukturnim terasama, sedlima, pa čak i u sinklinalama (v. *Geologija*, TE 6, str. 108). Uskoro se ustanovilo da za nakupljanje ugljikovodika i nije potrebno neko osobito povijanje slojeva, već da se njihovo akumuliranje moglo odvijati i u drugim okolnostima, npr. u nagnutim blokovima, u uzdignućima nastalim utiskivanjem ili probijem mlađih eruptiva ili solnih tijela (s time da postoji uzgon ugljikovodika do tih barijera), u kolektorskim stijenama nataloženim u obliku gnijezda, leća, ili duljih, širih ili užih zona uz obale nekadašnjih mora, ili se ponegdje radi o taložinama fosilnih struja ili fosilnih delta rijeka. Pronađena su ležišta nafte i u stijenama koje su podloga ili paleoreljef mlađim transgresivnim sedimentima. Time je ranija antiklinalna teorija postanka ležišta nafte evoluirala u strukturnu i trap teoriju.

Ležišta nafte i plina klasificiraju se s različitih stajališta. Najpoznatije su klasifikacije ležišta nafte i plina koje su napravili A. I. Levorsen (1954. i 1967), te I. O. Brod i N. A. Eremenko (1957).

Levorsen razlikuje ležišta u strukturnim, stratigrafskim i strukturno-stratigrafskim zamkama. Pri tom strukturne zamke obuhvaćaju zamke nastale boranjem, rasjedanjem, izdizanjem ili probijanjem kolektorskih stijena solnim tijelima, tektonskim drobljenjem vapnenaca i drugih čvrstih stijena i kombinacijama tih procesa. Među stratigrafskim zamkama Levorsen razlikuje primarne (npr. leće pijeska unutar glina i lapora) i sekundarne (nastale naknadnom cementacijom dijelova kolektorske stijene, ili stvaranjem prepreka, čepova od asfalta, ili zatvaranjem naslaga transgresivnim prekrivanjem). U treću skupinu svrstava zamke nastale kombinacijama strukturnih i stratigrafskih faktora.

Brod i Eremenko klasificiraju ležišta nafte i plina prema tipovima prirodnog rezervoara u slojna, masivna i ležišta nepravilnih oblika, ili litološki ograničena. U slojna ležišta ubrajaju ekranizirana ležišta i ležišta povijena u obliku svoda. Pri tom povijena ležišta mogu biti jednostavna (nedislocirana), slabo dislocirana, vrlo dislocirana, ili razbijena u tektonske blokove. Ekranizirana ležišta mogu imati tektonski, stratigrafski ili litološki ekran. Prema litološkom sastavu kolektora ti autori među masivnim ležištima razlikuju homogena i heterogena, a prema tipovima izdignuća, ležišta sa strukturnim izdignućem tektonskog porijekla, erozijskim izdignućem (s istaknutim paleoreljefom), biogenim izdignućem (prudovima, grebenima), a u trećoj skupini ležišta ograničena slabo propusnom stijenom (leće), ograničena stijenama zasićenim vodom i ograničena i litološki i vodom.

Svaka od tih klasifikacija ima nedostatke. Zbog toga se u praksi značajke pojedinih ležišta nafte i plina često opisuju kombiniranjem elemenata različitih klasifikacija. Osim toga, mnogo se upotrebljava i praktična klasifikacija tih ležišta s obzirom na eksploataciju. Pri tom se ona razlikuje prema omjeru nafte i plina, te nafte i plina prema vodi u njima, što je vrlo važno za tehniku crpljenja. Prema omjeru nafte i plina razlikuju se čisto plinska ležišta, naftna ležišta s plinskom kapom, naftna ležišta bogata otopljenim plinom i naftna ležišta malo zasićena plinom. Prema omjeru vode s obzirom na naftu i plin svako od tih ležišta može biti vodonaporno, s osnovnom vodom, ili bez vode. U vodonapornim ležištima odozdo na ležište djeluje tlak vode, a u ležištima s osnovnom vodom pri eksploataciji ne pokazuje aktivna tlaka na naftu i plin. Ležišta bez vode rijetka su i nalaze se u litološki sasvim ograničenim rezervoarima potpuno zasićenim plinom ili naftom.

Jedno ili više ležišta nafte i plina čine *naftno polje*. Na karti se polje ocrtava kao njihova projekcija. Jedno ili više naftnih polja s jednakim značajkama ležišta (jednakim proizvodnim horizontima, jednakim ili vrlo sličnim paleografskim, stratigrafskim, tektonskim i morfološkim odnosima naslaga) čine *naftonosnu* ili *naftonosno-plinonosnu zonu*.

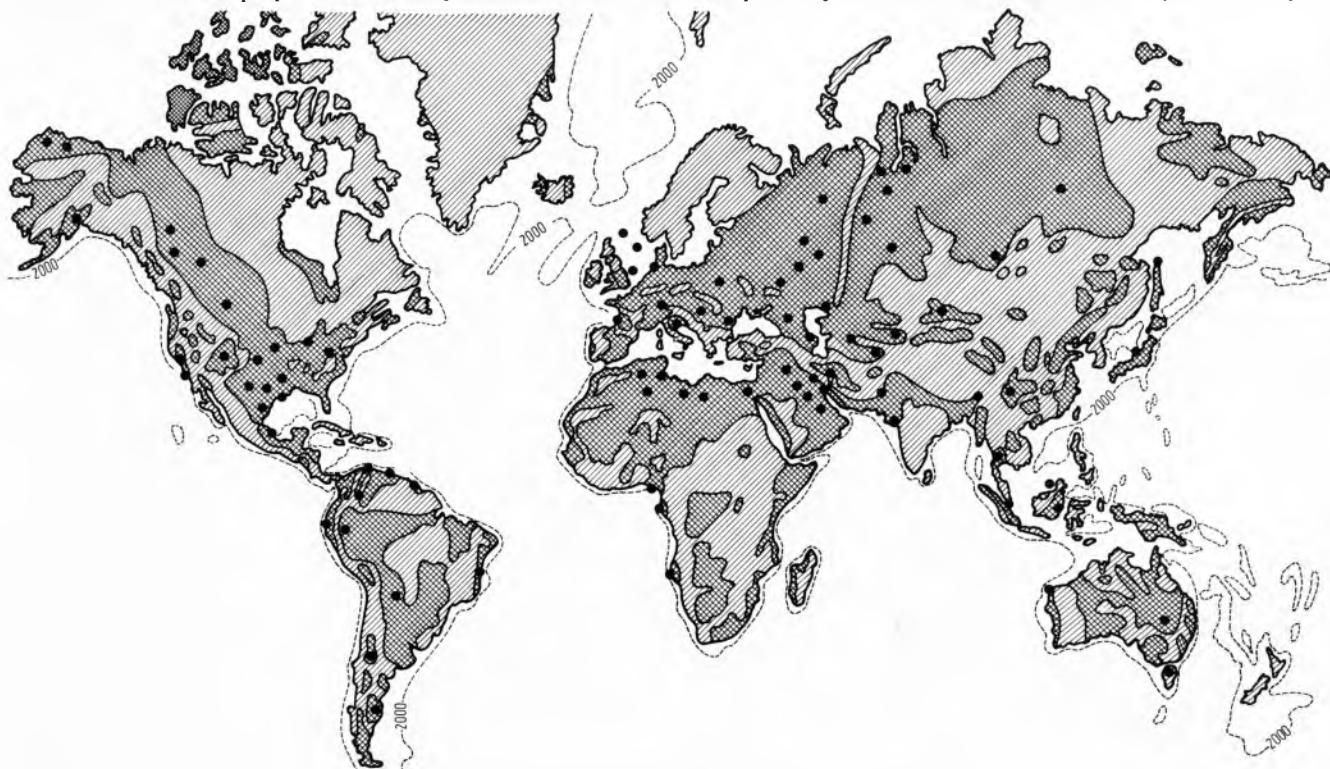
Nalazišta nafte i plina ustanovljena su u gotovo svim dijelovima Zemljine kore, unutar kontinenata i u priobalnim područjima. Najnoviji rezultati prospekcije nafte daju naslutiti da velike akumulacije nafte i plina postoje i u udaljenijim i dubljim podzemskim i podočeanjskim područjima. Čini se da iz toga nisu izuzete ni polarne oblasti.

Iako još uvijek nema konačne slike o nalazištima nafte i plina, lako se zapažaju njihove manje i veće nakupine, te područja gdje su nalazišta rijetka (sl. 2). Brojna su nalazišta u velikim ulegnućima među planinskim sustavima. Nema ih u užim područjima starih štitova od prekambrijskih i kambrijskih stijena, niti u središnjim dijelovima sustava velikih bora, gdje su naslage osobito poremećene i metamorfozirane.

Često se nafta i plin nalaze na širim područjima (regijama, *naftnim provincijama*). Neke naftne provincije dijelovi su geosinklinala, a druge se nalaze unutar ili po rubovima drevnih i mladih platformi. Jednaka ili nešto manja područja nazivaju se i *naftnim bazenima*. Oni se dijele na *podbazene* (*potoline*). I oni po geološkoj građi pripadaju geosinklinalama ili sedimentacijskim područjima među planinskim lancima, osobito predgorjima ili molasnim koritima, međugorskim depresijama s mladim pokrovom starijih struktura. Veliko i dugotrajno tonjenje karakteristika je svih tih uleknuća, pa su njihove klastične i karbonatne naslage debele i po nekoliko kilometara.

Dosad su najveće akumulacije nafte utvrđene u zemljama Srednjeg istoka, oko Perzijskog zaljeva, oko Kaspijskog mora i Meksičkog zaljeva. Te se makroregije sastoje od više naftnih provincija koje odgovaraju oblastima platformi (ploča), rubnim geosinklinalama i drugim pojasovima. Najvažnije naftne provincije jesu: arabijska, iransko-iračka, kumska, prikaspijska, pretkarpatsko-kopet-dagska, venezuelansko-trinidadska, antilsko-karipska, marakaipska i Meksički zaljev.

Osim tih, izvanredno su važne naftne provincije: Gvinejski zaljev, senegalska, atlantsko-zapadnosaharska, saharska, zaljev Sirte, madagaskarsko-istočnoafrička, zapadnosibirska i još nekoliko provincija u SSSR, sečuanska, indonezijska, oceanjska,



Sl. 2. Sedimentacijski bazeni Zemlje s najvažnijim područjima proizvodnje nafte i plina

južnoaljaska, zapadnokanadska, arktička, zaljev sv. Lovrijenca, srednoamerička, amazonska, na Orinocu, patagonijska, bolivijska, argentinska i pripacička.

Izuzevši SSSR, u Evropi su najvažnije naftne provincije: sjevernomorsko-germanska, pretkarpatska, panonsko-transilvanska, lombardijsko-jadranska, sicilijanska, akvitanijanska, predalpska, bečko-moravska, rajnska i pariška.

U svijetu postoji dvadesetak *supergigantskih* i više *gigantskih naftnih polja*. Rezerve nafte u prvima iznose po više od milijardu tona, a u drugima od nekoliko stotina milijuna do milijardu tona. Najveće je Ghawar u Saudijskoj Arabiji. Dugo je 225 km, a široko 16–25 km. Rezerve iznose ~10 milijardi tona. Drugo je Burgan u Kuvajtu. Površina mu je manja, ali su njegove kolektorske stijene deblje i veće permeabilnosti. Rezerve iznose ~9 milijardi tona. Najveće podmorsko naftno polje, Safaniya-Hafdzi dijelom je također u Saudijskoj Arabiji, a dijelom u neutralnoj zoni (u Perzijskom zaljevu). Rezerve su ~3,5 milijardi tona. I druga supergigantska i gigantska naftna polja većinom su u zemljama Srednjeg istoka. Jedino evropsko (bez SSSR) supergigantsko naftno polje, Ekofisk, u norveškom je području Sjevernog mora. Rezerve su veće od milijardu tona.

Najviše supergigantskih plinskih polja, s rezervama većim od po 10^{12} m³ plina, nalazi se u SSSR (m³ znači volumen uz normirane okolnosti ako nije izričito drukčije navedeno). Rezerve u nekima od njih veće su od $3 \cdot 10^{12}$ m³. U Alžiru se nalazi supergigantsko plinsko polje s rezervama od $\sim 2 \cdot 10^{12}$ m³ (Hassi R'Mel), u Nizozemskoj s rezervama od $\sim 1,9 \cdot 10^{12}$ m³ (Groningen), u Iranu s rezervama od $1,4 \cdot 10^{12}$ m³ (Pazanun), dok je najveće na svijetu plinsko polje Panhandle-Hugoton u SAD s rezervama od $4 \cdot 10^{12}$ m³ plina.

Istraženost je perspektivnih naftonosnih područja različita. Tako su područja u SAD koja još treba istražiti već vrlo ograničena, što ne vrijedi za SSSR. Nisu istražena ni sva perspektivna područja u zemljama Srednjeg i Dalekog istoka, Afrike i Južne Amerike, ni u Australiji. Donedavno je traženje nafte u podmorju bilo ograničeno na kalifornijsko područje Pacifika, Meksički i Perzijski zaljev i Kaspijsko more. Posljednjih godina u sve više zemalja poduzimaju se podmorska bušenja (danas 25 zemalja).

Nalazišta nafte i plina u Jugoslaviji koja se eksploatiraju nalaze se samo u predjelima Panonskog bazena, ali se vrijedne akumulacije nalaze u vanjskim Dinaridima i jadranskom podmorju. Ti se predjeli razlikuju sastavom, tektonikom i stratigrafskom pripadnošću većine njihovih stijena. Također se razlikuju i njihovi naftonosni slojevi, odnosno potencijalni kolektori nafte ili plina.

Panonski bazen u Jugoslaviji geološki je vrlo razveden u dubini. Ima nekoliko relativno velikih depresija (tektonskih graba, sinklinorija) i izdignuća (horstova, antiklinorija). Najvažnije su depresije murska, dravska, savska i banatsko-bačka. Istražuje se još nekoliko djelomično ili posve izoliranih tercijarnih potolina i kotlina s relativno manjim izgledima. Naftonosni i plinonosni sedimenti većinom pripadaju mlađem tercijaru (miocenu i pliocenu), a rjeđe su proizvodne pretercijarne ili temeljne stijene.

Ranije su se bušenja poduzimala na rubovima tih depresija. Novija bušenja više su usmjerena na dublje strukture. Ispituju se pliocenske i panonske naslage, miocenske pješčenjaci, konglomerati, breče i vapnenci, te karbonatne i klastične stijene mezozoika i paleozoika. Dosad je na tom području otkriveno 70 naftnih i plinskih polja. Neka su od njih iscrpljena, ali su posljednjih godina nađene nove akumulacije nafte i plina koje će se iskorišćivati.

Strukture tih polja razlikuju se prema tektonici i smještaju u potolinama. Relativno plitke strukture, kojima je oblik karakteriziran izdignućem u starom reljefu, nalaze se u Šumećanima, Bunjanima i Kloštar-Ivaniću u savskoj potolini, te Jermenovcima i još brojnim poljima banatsko-bačke potoline. Dublje smještene, normalno i rezervno rasjednute brahiantiklinale vezane za velike rubne potolinske lomove nalaze se u Lipovljanima, Mramor Brdu, Dugom Selu i Jagnjedovcu. Antiklinale u najdublje spuštenim dijelovima potolina nalaze se u Stru-

žecu, Petišovcima, Molvama i Beničancima. Neke se strukture polja Panonskog bazena mogu smatrati prijelaznima. Pogotovo se razlikuju različiti tipovi tih struktura prema značajkama ležišta. Tako među njima postoje strukture s istim ili podudarnim oblicima naslaga na nižim i višim razinama (nasljedne strukture), a u drugima se zapažaju manje ili veće razlike po vertikali (diferencijalne ili čak inverzne strukture). Neke specifične strukture stvorene su probojima mlađih eruptiva i utiskivanjem vulkanita, npr. u Kelebiću, Cabuni, Pepelani i Crnacu. Zbog toga su i njihove zamke za ugljikovodike različitih vrsta (paleogeomorfološko-strukturne, strukturne, stratigrafske i kombinirane).

Najveća naftna polja u našem dijelu Panonskog bazena jesu: Beničanci, Žutica šuma, Stružec, Kikinda, Kikinda Varoš, Ivanić-Grad i Šandrovac. Neka sadrže i znatne zalihe plina. Površine su polja ~10 km², a rezerve po ~10 milijuna tona nafte i više. Približno jednake površine imaju i najveća plinska polja u tim predjelima (Mokrin, Molve i Okoli).

U području vanjskih Dinarida brojne pojave asfalta i primarnih bituminoznih stijena na površini pokazuju znakove prisutnosti, ali i razgradnje mogućih ležišta nafte. Dosadašnjim bušenjima u SR Crnoj Gori (npr. u Buljarici, Crmnici, Ulcinjskom polju), a osobito u SR Hrvatskoj (u Ravnim kotarima, Dugom otoku, Braču) dobiveno je više pozitivnih indikacija. U probušnim naslagama utvrđeni su brojni znakovi destrukcije: navlačni odnosi, duboka okršnost, gubici isplake, relativno niski tlakovi i temperature, specifički teška, oksidirana nafta bogata sumporom i rijetki nalazi plina (smjese metana, sumporovodika i ugljik-dioksida). Traže se zatvorene hidro-namske cjeline. U tome je izuzetno važan nalaz plina na Braču (pod tlakom od ~100 MPa, na dubini od 6047 m). U području vanjskih Dinarida perspektivne su dvije serije naslaga: vrlo debele karbonatno-evaporitne (uglavnom iz mezozoika) i klastične (iz donjeg trijasa, perma i karbona).

Istraživanjima u jadranskom podmorju ustanovljeno je nekoliko potolina. U više bušotina zadarskog i istarskog te u jednoj bušotini crnogorskog akvatorija utvrđene su značajne količine plina, a ima i znakova prisutnosti nafte. U tim su predjelima perspektivni kvartarni i mlađi tercijarni sedimenti, ali i starije karbonatne i klastične stijene paleogena, mezozoika i paleozoika koje se nalaze pod njima u velikim dubinama.

V. Kranjec

SASTAV I SVOJSTVA NAFTE

Sastav i svojstva nafte usko su povezani. Kako je sastav nafte vrlo složen i različit već prema lokaciji crpilišta, i njena svojstva mogu biti vrlo različita. Poznavanje tih odnosa osobito je važno za klasifikaciju i ispravnu ocjenu upotrebnih svojstava nafte.

Za upotrebu nafte najvažniji je sadržaj ugljikovodika. Vrlo brojne primjese pretežno su spojevi sumpora, dušika i kisika, te spojevi teških metala, posebice željeza, nikla i vanadija. Nafta je na crpilištu emulgirana s više ili manje slane vode zasićene natrij-kloridom, magnezij-kloridom, magnezij-sulfatom i kalcij-sulfatom. Sadržaj vodene faze u nafti na crpilištu ponekad može biti i veći od 30%. Nafta također sadrži otopljene (tzv. kaptažne) plinove, osobito propan i butan, te sumporovodik. Nafta s većim sadržajem sumporovodika i u drugim spojevima vezanog sumpora nazivaju se kiselim. Te su primjese štetne u gotovim proizvodima pa se moraju što više ukloniti preradbom nafte, da im se sadržaj smanji na dopustivu razinu.

Prema elementarnoj analizi glavni su sastojci nafte, dakako, ugljik i vodik. Omjer tih elemenata vezanih u spojevima nafte iznosi 6–8.

Ostali elementi vezani u spojevima nafte, tzv. strani, prisutni su u vrlo malim količinama, gotovo uvijek manjim od 5%. Glavni među stranim elementima nafte obično su sumpor, kisik i dušik. Fizikalno-kemijska svojstva ugljikovodičnih spojeva s tim elementima slična su svojstvima odgovarajućih čistih ugljikovodika. Međutim, unatoč njihovoj maloj koncentraciji, sa gledišta rafinacijske tehnologije, ti su spojevi vrlo utjecajni.

Ugljikovodici nafte. Istraživanja općenito pokazuju da su koncentracije individualnih ugljikovodika u frakcijama nafte s višim vrelištima (tzv. više ili teže frakcije) mnogo manje nego u frakcijama s nižim vrelištima (tzv. niže ili lakše frakcije). Ta se činjenica poklapa s teorijskim razmatranjem o mogućem broju individualnih ugljikovodika u frakcijama određenih granica vrelišta. Naravno, kao ni u drugim prirodnim sirovinama, ni u nafti se ne nalaze svi teorijski mogući ugljikovodici jednake bruto formule, ali i usprkos tome njihov je broj vrlo velik.

Utvrđeno je da sve nafte sadrže alkanske (parafinske), naftenske (cikloparafinske) i aromatske ugljikovodike (v. *Alifatski ugljikovodici*, TE 1, str. 194; v. *Aromatski ugljikovodici*, TE 1, str. 418). Alkanski (olefinski) ugljikovodici vrlo se rijetko, a alkini (acetilenski spojevi) nikada se ne nalaze u naftama. Međutim, tokom preradbe nafte, osobito postupcima termičke i katalitičke razgradnje, nastaju znatne količine nezasićenih spojeva. Zbog toga se ugljikovodici nafte obično svrstavaju u parafine, naftene i aromate. Također se prema tome koji su od tih spojeva dominantni određuju karakteristike nafte, pa se često govori o parafinskim, naftenskim ili aromatskim naftama.

Strogo uzevši, ta klasifikacija nije sasvim korektna, jer se pokazalo da je stara predodžba nafte kao smjese parafinskih i potpuno cikličkih molekula, aromatske ili naftenske prirode, netočna. Prsteni i lanci nesređeno su raspoređeni među molekulama spojeva nafte, tako da se potpuno ciklička struktura može naći samo u nižim frakcijama nafte.

Lanci su parafinskih ugljikovodika nafte uglavnom ravni, a izoparafini (parafini s razgranatim lancima) ne nalaze se u nafti u većim količinama. Vrlo se često u nafti nalaze miješani aromatsko-naftenski ugljikovodici, što znači da su, osim u benzinskim frakcijama, vrlo rijetke molekule koje uz aromatsku jezgru sadrže samo parafinske postrane lance.

U molekulama cikličkih spojeva nafte ima 1...5 prstena. Ako je u molekuli više aromatskih prstena, oni su obično kondenzirani, kao u naftalenu ili fenantrenu. Suprotno nego na naftenskim, na aromatskim su prstenima obično prilično kratki parafinski postrani lanci.

Sadržaj ugljikovodika u nafti iznosi od 50% (npr. u teškoj meksičkoj nafti) do 98% (npr. u pensilvanijskoj nafti). Što je veća srednja molarna masa ili vrelište frakcije neke nafte, to je manji njen sadržaj ugljikovodika. Tako su, npr., benzinske frakcije uglavnom čisti ugljikovodici, a destilacijski su ostaci s visokim vrelištima siromašniji ugljikovodicima. Mogu se pretežno sastojati od neuglikovodičnih spojeva. Ugljikovodici nafte uglavnom su kapljevit.

Parafinski ugljikovodici nafte. Sadržaj parafina znatno se razlikuje od jedne do druge vrste nafte. Sadržaj je parafinskih ugljikovodika frakcija neke nafte to veći što je veća njena molarna masa, odnosno što je više njeno vrelište.

Plinoviti parafinski ugljikovodici otopljeni su u nafti, a čvrsti su i otopljeni i, osobito oni velike molarne mase, još i suspendirani. Hlađenjem se oni izlučuju kao parafinski talog. Benzinske frakcije nafte dobivene destilacijom sadrže mnogo više normalnih ili slabo razgranatih nego veoma razgranatih parafina (izoparafina). Rasvjetni petrolej i plinsko ulje obično sadrže prilične količine normalnih parafina. Čvrsti parafini, izlučeni iz teškoga plinskog ulja i mazivnih ulja, pretežno se sastoje od normalnih parafina. Ponekad i naftenske i asfaltne sirovine sadrže male količine normalnih parafina. Sadržaj izoparafina pojedinih frakcija neke nafte to je manji što je više vrelište frakcije. Sadržaj izoparafina mnogo je veći u proizvodima termičkih, a još veći u proizvodima katalitičkih procesa preradbe nafte.

Normalni parafini u benzinskim frakcijama nosioci su slabih antidetonacijskih svojstava. To se odražava u niskom oktanskom broju benzina dobivenih destilacijom većine nafta (v. *Motori s unutrašnjim izgaranjem*). Naprotiv, izoparafini imaju odlična antidetonacijska svojstva. Parafinski ugljikovodici, osobito oni veće molarne mase, nosioci su visokog stišništa, indeksa viskoznosti i anilinske točke (temperature iznad koje se nafta miješa s anilinom u svim omjerima) i otpornosti nafte na oksidaciju.

Naftenski ugljikovodici nafte. Sadržaj naftenskih ugljikovodika također ovisi o tipu nafte. Utvrđeno je da je sadržaj alkilciklopentana i alkilcikloheksana u nižim frakcijama nafte jednak. Iz tih je frakcija moguće i izolirati pojedine individualne naftenske ugljikovodike. Međutim, iz viših frakcija dosad nije izoliran ni jedan individualni naftenski ugljikovodik. Zbog mnogo mogućih izomera koncentracije su individualnih naftenskih ugljikovodika u tim frakcijama vrlo malene.

Ciklopentanski i cikloheksanski ugljikovodici jedini su nafteni koji su nađeni u benzinskim frakcijama. Ciklopentan je prisutan u svim vrstama nafte, ali u vrlo maloj količini. Sadržaj alkilciklopentana, cikloheksana i alkilcikloheksana općenito je priličan.

Broj ugljikovih atoma po prstenu cikloparafina u višim frakcijama nafte, te u cikloparafinima primarnih benzina iznosi 5 i 6. U tim frakcijama dosad nije utvrđena prisutnost cikloparafina koji bi imali neke druge prstene osim ciklopentanskih ili cikloheksanskih.

Najčešće naftenski ugljikovodici frakcija mazivih ulja imaju duge postrane parafinske lance. Postoji izravan odnos između broja ugljikovih atoma u tim lancima i viskoznosti mazivih ulja. Tako maziva ulja s visokim indeksom viskoznosti (~100) sadrže postrane lance od 20 ili više ugljikovih atoma. Zbog toga su nafte s visokim sadržajem naftena povoljne za proizvodnju mazivih ulja. Također je visok sadržaj naftena povoljan i u benzinskim frakcijama, jer se katalitičkim reformiranjem mnogo povećavaju oktanski brojevi tih goriva. Osim toga, nafteni su i nosioci niskog stišništa i anilinske točke nafte.

Aromatski ugljikovodici nafte. Sve nafte sadrže aromatske ugljikovodike. Sadržaj tih ugljikovodika nafte može biti 10...50%, pa i više. Većina tih spojeva sadrži parafinske postrane lance i naftenske prstene, ili naftenske prstene kondenzirane s aromatskim.

Općenito je srednja molarna masa nafte veća što joj je veći sadržaj aromatskih ugljikovodika. Sadržaj je aromatskih ugljikovodika benzinskih frakcija nafte manji od sadržaja parafina i naftena. U prosjeku je manji od 20%. Iznimke su benzini s većim sadržajem aromata.

Sadržaj aromatskih ugljikovodika bez naftenskih prstena (čistih aromatskih spojeva) ili njihovih alkil derivata primjetan je jedino u nižim frakcijama (benzinu, petroleju). Ti su spojevi vrlo rijetki u višim frakcijama nafte, kojoj se aromatski dio sastoji od alkil-derivata spojeva s naftenskim i aromatskim prstenima u molekulama. U frakcijama mazivih ulja broj naftenskih i aromatskih prstena po molekuli iznosi 1...3. Također je utvrđeno da su prsteni u tim molekulama obično kondenzirani, tako da imaju po dva zajednička ugljikova atoma.

Benzin je to otporniji na detonaciju što mu je veći sadržaj aromatskih ugljikovodika, što znači da benzini imaju veći oktanski broj ako sadrže više aromatskih ugljikovodika. Aromatski ugljikovodici u rasvjetnom petroleju i mlaznom gorivu nisu povoljni jer uzrokuju dimljivost. Međutim, to je povoljno svojstvo težih frakcija nafte ako služe za proizvodnju čađe ili koks.

Postrani lanci aromatskih ugljikovodika redovno su kraći nego lanci naftenskih ugljikovodika. Zbog toga maziva ulja s

Tablica 1
SASTAV BENZINSKIH FRAKCIJA NAJVAŽNIJIH VRSTA NAFTE

Porijeklo	Granice vrelišta °C	Volumni udio, %		
		parafina	naftena	aromata
Pennsylvania	40...200	70	22	8
Ponca (Oklahoma)	55...180	50	40	10
Istočni Texas	45...200	50	41	9
Zapadni Texas	80...180	47	33	20
Kettleman (California)	45...150	48	45	7
Kanada	45...200	51	35	14
Altamira (Meksiko)	40...200	49	36	14
Portero (Meksiko)	50...200	57	35	8
Bucsan (Rumunjska)	50...150	56	32	12
Baku-Surahani	60...200	27	64	9
Groznijski, Nova Polja	45...200	64	29	7
Iran	45...200	70	21	9
Kuvajt	40...200	72	20	8

velikim sadržajem aromatskih spojeva imaju loš koeficijent viskoznosti. Nadalje, aromatski ugljikovodici nosioci su visoke gustoće, vrlo niske anilinske točke i osjetljivosti prema oksidaciji, pa od njih nastaju komplicirani, netopljivi, ugljikom bogati talozi.

Raspored ugljikovodika u frakcijama nafte. Benzinske frakcije dobivene destilacijom skoro svih najvažnijih vrsta nafte pretežno su parafinskog ili, rjeđe, naftenskog karaktera (tabl. 1). Naprotiv, u višim frakcijama svih vrsta nafte prevladavaju naftenski spojevi (tabl. 2). Sadržaj parafina u tim frakcijama varira u vrlo širokim granicama. U nekim od tih frakcija uopće nema parafina.

Tablica 2

SASTAV FRAKCIJA PLINSKOG I MAZIVOG ULJA NEKIH VAŽNIJIH VRSTA NAFTE

Porijeklo	Granice vrelišta °C	Volumni udio, %		
		parafina	naftena	aromata
Pennsylvania	200...300	40	47	13
Pennsylvania	350...500	30	50	20
Istočni Texas	200...300	25	55	15
Istočni Texas	350...500	20	55	25
Zapadni Texas	200...300	35	45	20
California	200...300	0	65	35
California	350...500	0	60	40

Sumporni spojevi nafte. Sadržaj vezanog sumpora u nafti prilično varira, već prema njenom porijeklu. Najčešće maseni udio iznosi 0,1...2%. Neke nafte sadrže i više sumpora, iznimno (npr. nafta s Bahrein otoka) i više od 7%.

Spojevi sumpora koji su nađeni u nafti jesu alkiltioli (merkaptani), alkilsulfidi i ciklički sulfidi. Identificirani su i ravnolančani tioli i sulfidi, odgovarajući spojevi s razgranatim lancima. Od cikličkih sulfida nađeni su tiaciklopentani i tiacikloheksani. Pretpostavlja se da više frakcije nafte sadrže i policikličke sumporne spojeve.

Osim vezan u sumporovodik, anorganski sumpor može se nalaziti u naftama i slobodan. Međutim, dok je sumporovodik nađen u mnogima, slobodni je sumpor sa sigurnošću utvrđen samo u nekim naftama.

Sadržaj sumpora u frakcijama nafte koje se prerađuju nekim katalitičkim procesima potrebno je bitno smanjiti, osobito kad djeluje kao katalitički otrov. Sumpor je posebno otrovan za platinske katalizatore.

U gorivima proizvedenim iz nafte, sadržaj je sumpora također nepovoljan, jer njihovim izgaranjem nastaje kiseli i otrovni sumpor(IV)-oksid. Od svih spojeva sumpora u nafti posebno su nepoželjni merkaptani zbog njihova neugodna vonja i korozivnih svojstava.

Dušikovi spojevi nafte. Sadržaj dušika (vezanog u spojevima) općenito je malen (već prema porijeklu nafte, maseni je udio najčešće 0,05...0,4%, iznimno do 1%). Utvrđeno je da ostaci od destilacije nafte do 300 °C pod tlakom od 5,33 kPa sadrže 85...100% od ukupnog dušika.

Prosječno pola dušika u nafti vezano je u dušikovim bazama. Od njih je dosad uspjelo izolirati derivate kinolina i piridina s alkilnim supstituentima, te nekoliko derivata piridina s ciklopentanskim ili cikloheksanskim grupom kao supstituentima. Od dušikovih spojeva koji se ne daju ekstrahirati razrijeđenom kiselinom nađeni su karbazoli, indoli i piroli. Moguće je da se neki dio dušika koji nije vezan u bazičnim spojevima nalazi u amidima nastalim od primarnih ili sekundarnih amina i kiselina.

Sadržaj dušika većine glavnih preradevina nafte često je nizak, pa ne utječe na njihova upotrebna svojstva. Međutim, nepovoljan je za neke procese preradbe, osobito katalitičko krekiranje.

Kisikovi spojevi nafte. Nafta obično sadrži malo kisika vezanog u spojevima, ali ponekad maseni udio može iznositi i 2%. Veći dio kisika vezan je u karboksilnim kiselinama, a nešto i u fenolima. Ponegdje smolne i asfaltne tvari sadrže prilične količine kisika, ali nije poznato na koji je način kisik u njima vezan.

Već odavno je poznato da su naftenske kiseline karboksilni derivati ciklopentana i cikloheksana. U smjesama kiselina iz nekih vrsta nafte nađene su samo vrlo male količine aromatskih kiselina. U smjesama karboksilnih kiselina nekih vrsta nafte dokazane su i manje količine alifatskih karboksilnih kiselina. Samo iznimno fenoli čine 10...20% od naftenskih kiselina u nafti.

Viši sadržaj kiselina u frakcijama nafte, kad je sirovina naftenskog karaktera, često uzrokuje teškoće u preradbi. Osobito je nepovoljan sadržaj kisika u frakcijama koje služe kao maziva ulja.

Tragovi metala u nafti. Masa pepela koja se dobiva spaljivanjem nafte iznosi 0,01...0,05% od spaljene mase nafte. Jedan dio mineralnih sastojaka nafte nalazi se s njom u emulgiranoj vodenj, a drugi je otopljen u uljnoj fazi. Potpunim odvođivanjem uklanja se 85% mase klorida. Time se sadržaj mineralnih sastojaka smanji za ~1/3. U suhoj nafti dokazani su bor, magnezij, silicij, željezo, bakar, nikal i vanadij, a u mokroj još i natrij i stroncij. U pepelu različitih nafta ponekad se također mogu naći i telur, barij, olovo, mangan, krom i srebro.

Slabo je poznato kako su metali vezani u nafti. Može se pretpostaviti da je jedan njihov dio vezan u solima naftenskih kiselina. Dokazano je da je manji njihov dio koordinativno vezan s porfirinima.

Unatoč vrlo malim koncentracijama, metali prilično utječu na upotrebna svojstva frakcija nafte. Teški metali, naime, otrovi su za većinu katalizatora koji se upotrebljavaju u preradbi nafte. Neki metali smetaju u upotrebi ostataka preradbe. Tako vanadij iz loživih ulja uzrokuje visokotemperaturnu koroziju kotlovskih uređaja. Isto tako sadržaj nekih metala u petrokksu degradira njegova upotrebna svojstva.

Klasifikacija nafte. Svrha je ispitivanja sastava nafte da se utvrdi kakva je njena najpovoljnija upotreba. Premda se teorijski iz svake nafte može proizvesti svaki tip proizvoda, to obično nije ekonomično, već je potrebno odabrati proces preradbe i za to potrebna postrojenja na osnovi podataka o sastavu nafte koja je na raspolaganju. Obrnuto, podaci o sastavu služe za ocjenu upotrebne vrijednosti nafte u postojećim preradbenim postrojenjima izgrađenim tako da zadovoljavaju potrebe tržišta.

Obični rutinski testovi nisu dovoljni za projektiranje postrojenja ili za rad neke rafinerije. Za to postoje posebni postupci destilacije i uređaji za utvrđivanje iscrpka pojedinih frakcija, te klasifikacija nafte prema kemijskom sastavu. Iako nijedna od tih dosad izrađenih metoda nije općenito primjenljiva, one su posebno važne za ocjenjivanje upotrebni svojstava nafte.

Zasad se smatra najprihvatljivijom metoda E. C. Lanea i E. L. Garton, kojom se nafta definira i klasificira na temelju svojstava dviju tzv. ključnih frakcija. Pri tom za kriterij služi veza između strukture ugljikovodika, vrelišta i gustoće. Za to se nafta destilira standardnim analitičkim postupkom pod normalnim i sniženim tlakom u propisanoj aparaturi i propisanim radnim uvjetima. Skupljaju se frakcije s granicama vrelišta po 25 °C. Za ključnu frakciju I uzima se frakcija na 250...275 °C, pod tlakom od 100 kPa, a za ključnu frakciju II frakcija s granicama vrelišta 275...300 °C, pod tlakom od 5,33 kPa. Tim se frakcijama određuje gustoća na temperaturi od 15 °C, pa se određuje kemijski tip nafte pomoću tabl. 3. Autori te metode

Tablica 3

KLASIFIKACIJA NAFTE PREMA LANE-GARTONU

Tip nafte	Gustoća na 15 °C	
	Ključna frakcija I	Ključna frakcija II
Parafinski	0,825 i manje	0,876 i manje
Parafinski miješani	0,825 i manje	0,876...0,934
Parafinsko-naftenski	0,825 i manje	0,934 i više
Miješani	0,825...0,860	0,876...0,934
Miješano parafinski	0,825...0,860	0,876 i manje
Miješano naftenski	0,825...0,860	0,934 i više
Naftenski	0,860 i više	0,934 i više
Naftensko-parafinski	0,860 i više	0,876 i manje
Naftenski miješani	0,860 i više	0,876...0,934

ustanovili su da su od 800 ispitanih nafta iz cijelog svijeta 85% ili parafinskog, ili miješanog, ili naftenskog tipa.

Osim tom metodom nafte ili njihove frakcije često se svrstavaju i prema tzv. karakterističnom broju

$$K_b = \frac{1,216 \sqrt[3]{T}}{d_{15}} \quad (1)$$

i tzv. indeksu korelacije

$$I_k = 473,7 d_{15} - 456,8 + \frac{48640}{T}, \quad (2)$$

gdje su T srednja termodinamička temperatura vrelišta, d_{15} gustoća na 15 °C, koje su uveli K. M. Watson, E. F. Nelson i R. L. Smith, također povezujući vrelište, gustoću i sastav. Karakteristični su brojevi vrlo izrazitih parafinskih frakcija 12,5...13, naftenskih 11...12, a aromatskih 9,8...12.

Karakteristični broj i indeks korelacije imaju svojstvo aditivnosti na masenoj osnovi. Tako je npr. karakteristični broj smjese frakcija jednak zbroju umnožaka masa pojedinih frakcija u smjesi i pripadnih karakterističnih brojeva. Karakteristični broj vrlo je koristan za ocjenu stupnja parafinoznosti nafte i njenih preradevina. Također su utvrđene međuovisnosti fizikalnih svojstava nafte i njenih preradevina (npr. specifični toplinski kapacitet, kritična temperatura, latentna toplota isparivanja, molarna masa i viskoznost) o tom broju.

Osim tih, postoje mnogo preciznije metode klasifikacije nafte koje se zasnivaju na rezultatima analize svih njenih frakcija i ostataka od destilacije, koje sustavno prikazuju te podatke. Tako je na temelju mjerenja gustoće ili viskoznosti, indeksa loma svjetlosti i srednje molarne mase nafte ili neke njene frakcije moguće procijeniti sadržaj ugljika vezanog u parafinima, naftenima i aromatskim spojevima, te prosječan broj prstena po molekuli. Međutim, te su metode klasifikacije nafte mnogo kompliciranije i zahtijevaju mnogo složeniju opremu.

Uz to još i svaka rafinerija ili naftna grupacija razrađuje za svoje potrebe posebne postupke utvrđivanja iskorišćavanja glavnih frakcija. Tome se još dodaju testovi kojima se utvrđuje kvaliteta tih frakcija, bilo s gledišta njihove primjene kao gotovih proizvoda, bilo s gledišta njihove dalje preradbe.

B. Prohaska

PROSPEKCIJA LEŽIŠTA NAFTE I PLINA

Prospekcija ležišta prikupljanje je podataka o općoj geološkoj i geotektonskoj strukturi podzemnih slojeva na osnovi kojih se mogu izdvajati potencijalna naftonosna područja (perspektivna) od ostalih (neperspektivnih) područja. Prospekcija je potrebna da se ograniči skupo i rizično dalje traženje ležišta nafte bušenjem.

Prema svjetskom prosjeku, time se broj pokusnih bušenja ograničuje na 7 do 8 po jednom pozitivnom nalazu nafte ili plina, a od njih je svaki drugi ili treći ekonomičan za eksploataciju ležišta.

Općenito, prospekcija nafte počinje geološkom prospekcijom (v. *Geologija*, TE 6, str. 108), pa se na osnovi time dobivenih rezultata poduzima geofizička prospekcija (v. *Geofizika*, TE 6, str. 75). U posljednje vrijeme sve se više paralelno poduzimaju i geokemijska istraživanja (geokemijska prospekcija, v. *Geokemija*, TE 6, str. 104).

Geološka prospekcija osobito je važna u traganju za naftom i plinom na još nedovoljno ispitanim područjima, osobito na kopnu. Obuhvaća površinska stratigrafska i petrografska istraživanja na osnovi kojih se stvaraju zaključci o rasporedu podzemnih slojeva, prisutnosti (ili odsutnosti) matičnog stijenja nafte, dubina (horizonta) kolektora i zaštitnog stijenja koje može sačuvati akumulaciju nafte ili plina u eventualno formiranom ležištu.

U prvoj fazi tih istraživanja izrađuju se regionalne geološke karte srednjeg mjerila (1:100000 do 1:200000). One služe da se nakon nekog kasnijeg nalaza provjerenoga bušenjem koncentriraju dalja istraživanja, osobito geofizička prospekcija.

Na osnovi rezultata geološke prospekcije izrađuju se geološke karte, prikazi geološkog profila, sheme litološkog razvoja, rasporeda geoloških struktura i geotektonske evolucije. Pri tom se za podatke koji se dobivaju s površine Zemlje izrađuju i fotogrametrijske karte (v. *Fotogrametrija*, TE 5, str. 583). Mjerila aerofotogrametrijskih karata za te svrhe obično su 1:30 000 do 1:200 000, a mjerila terestričkih fotogrametrijskih karata 1:25 000 i veća.

Geološkom prospekcijom određuju se i kategorije perspektivnih područja prema vjerojatnosti da će se na njima naći ležište nafte i plina, te rizika u ulaganju potrebnih sredstava.

K. Jenko

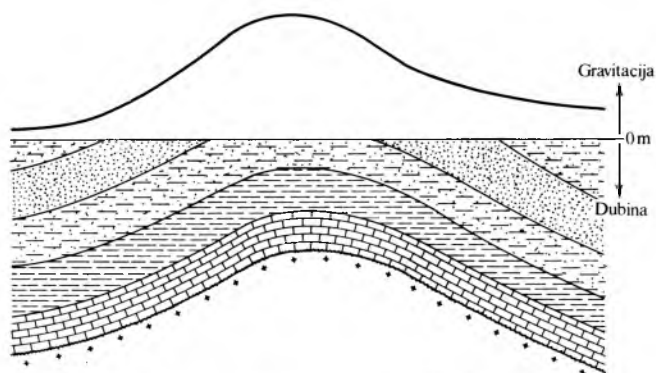
Geofizička prospekcija nafte i zemnog plina obuhvaća otkrivanje razlika svojstava stijena koje leže ispod Zemljine površine utvrđivanjem odstupanja intenzivnosti različitih fizikalnih veličina od predviđene normalne vrijednosti na mjestu mjerenja, tzv. *anomalija*. To se može sažeto opisati kao određivanje treće dimenzije geoloških karata (potpovršinska geološka prospekcija).

Tako se, npr., otkrivanjem razlika jakosti Zemljina gravitacijskog polja (gravimetrijskom metodom) otkrivaju razlike gustoće (v. *Gravimetrija*, TE 6, str. 254), otkrivanjem poremećaja Zemljina magnetskog polja razlike magnetičnosti (magnetskom metodom, v. *Geofizika*, TE 6, str. 79), a mjerenjem umjetno proizvedenih električnih struja (električnom metodom) razlike električne vodljivosti stijena (v. *Geofizika*, TE 6, str. 88).

Ipak, ta treća dimenzija geoloških karata skoro nikad nije jednoznačno određena anomalijama, već ih treba geološki interpretirati. Taj je posao usko povezan s primjenom fizikalnih i matematskih zakona, ali i on često ima višeznačne rezultate, pa je za izvođenje zaključaka potrebna i kreativnost, te mnogo iskustva.

U geofizičkoj prospekciji nafte i plina pretežno se upotrebljavaju gravimetrijske, magnetske i seizmičke metode, mnogo manje električne i radiometrijske.

Gravimetrijska metoda obuhvaća mjerenje razlika jakosti gravitacijskog polja unutar prvih nekoliko kilometara ispod površine. Stijene veće gustoće uzrokuju lokalna pojačanja, a stijene manje gustoće lokalna slabljenja gravitacije. Kad su u podzemlju gušće stijene podignute, npr. antiklinalna forma, gravitacija je u osi antiklinale jača nego na njenim bokovima (sl. 3). Suprotno, nad solnim domama s gustoćom manjom od gustoće okolišnih stijena gravitacija je slabija.

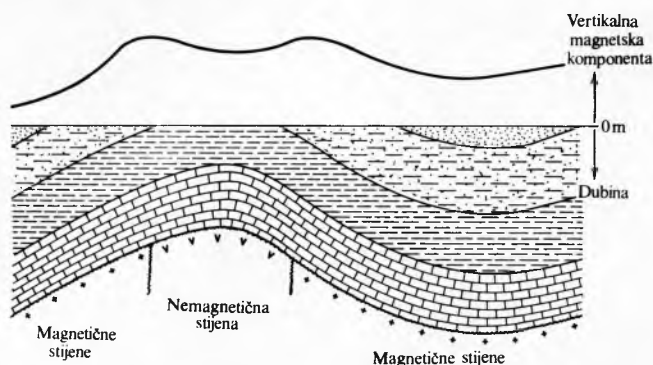


Sl. 3. Tipična gravimetrijska anomalija iznad antiklinalne geološke strukture

Za gravimetrijska mjerenja potrebni su vrlo osjetljivi i precizni instrumenti, jer su gravimetrijske anomalije koje se time određuju reda veličine 10^{-6} ili 10^{-7} Zemljina gravitacijskog polja.

Magnetska metoda temelji se na otkrivanju razlika magnetske vodljivosti (susceptibilnosti) u stijenama bliže površini. Sedimentne stijene imaju mnogo manju susceptibilnost nego vulkanske i metamorfne. Zbog toga je magnetska metoda u geofizičkoj prospekciji nafte uglavnom uspješna kad je geološka struktura vezana na konfiguraciju magnetskih stijena u podlozi. Međutim, često je teško odvojiti magnetske anomalije uzrokovane konfigu-

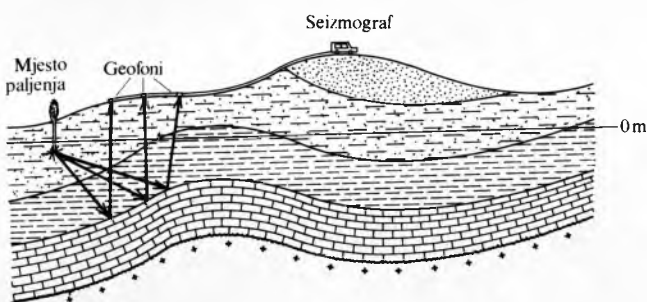
racijom podloge od anomalija uzrokovanih lateralnim razlikama susceptibilnosti (sl. 4). Danas se magnetska mjerenja pretežno obavljaju iz aviona.



Sl. 4. Tipična magnetska anomalija iznad antiklinalne strukture od sedimentnih stijena

Seizmičke metode (refleksijska i refrakcijska metoda) najviše se upotrebljavaju od svih metoda geofizičke prospekcije nafte. Tridesetih godina našeg stoljeća više se upotrebljavala refrakcijska metoda. Danas se mnogo više upotrebljava refleksijska metoda, jer daje više jednoznačne rezultate.

Refleksijskom metodom određuju se potpovršinske formacije na osnovi vremena potrebnog da se seizmički val pobuđen malo ispod površine, obično malom eksplozijom, vrati na površinu refleksijom od drugih potpovršinskih formacija (sl. 5).



Sl. 5. Princip geofizičke prospekcije refleksijskom seizmičkom metodom

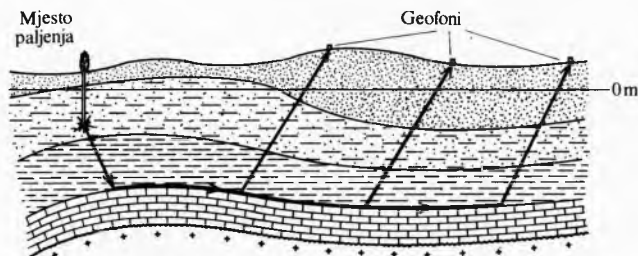
Refleksije vala registriraju se na nekoliko točaka, obično na pravcu koji prolazi kroz mjesto eksplozije. Za to služe u tim točkama smješteni prijamnici seizmičke energije (*geofoni*) i s njima spojen aparat za registraciju (seizmograf). Razlike vremena proteklog između eksplozije i prijama registriranog signala predočavaju sliku strukture stijena u podzemlju. Dubina plohe refleksije određuje se na osnovi tog vremena i brzine seizmičkog vala.

Brzine zavise od elastičnosti i gustoće stijena. Mogu se odrediti intermitentnim ili kontinuiranim mjerenjima u bušotinama ili analizom dijagrama refleksije (*seizmograma*). Često je to osnovni problem refleksijske metode. Brzine seizmičkih valova u labavom stijenju iznose 1–2 km/s, a u čvrstom dosežu i do 6 km/s.

Posljednjih petnaestak godina upotrebom specijalne opreme za seizmičku prospekciju i navigaciju ekstenzivno se traže akumulacije ugljikovodika u podmorju.

Pod povoljnim uvjetima refleksijskom seizmičkom metodom mogu se izravno otkriti ležišta ugljikovodika, osobito zemnog plina i litološka struktura, pa čak i utvrditi tlak pod kojim su plin ili voda u ležištu. Za dobivanje rezultata tih istraživanja potrebna je obrada podataka elektroničkim računalima.

Refrakcijska metoda sastoji se u mjerenju vremena koje protekne od trenutka eksplozije do prijama valova na geofonima udaljenima do 25 km od mjesta eksplozije (sl. 6). To su valovi uzrokovani seizmičkim valovima koji se lome na površinama pojedinih slojeva i dalje se šire po njima. Time se



Sl. 6. Princip geofizičke prospekcije refrakcijskom seizmičkom metodom

ne dobiva toliko podataka koliko refleksijskom metodom, ali se dobivaju vrlo dobri podaci o brzinama valova i o stijenama.

S. Đurasek

Geokemijskom prospekcijom ispituju se karakteristike stijena i organskih tvari, osobito ugljikovodika koje one sadrže, i to radi dobivanja podataka potrebnih za donošenje zaključaka o mogućnosti postojanja ležišta nafte i plina. To je složena djelatnost, jer interpretacija rezultata zahtijeva poznavanje sastava i svojstava organske tvari i stijena, te niza fizikalno-kemijskih i biokemijskih faktora koji se međusobno isprepliću, a utječu i na formiranje i na degradaciju ležišta nafte i plina.

Geokemijska prospekcija nafte može se provesti i ispitivanjem uzoraka (stijena, nafte, plina, asfalta) s površinskih izdanaka, ali su sigurniji i više znače rezultati ispitivanja uzoraka iz bušotina, jer se time isključuje iz promatranja utjecaj atmosfere i svjetla koji može bitno izmijeniti sastav tih tvari. Ispitivanjem više uzoraka, uzetih s različitih dubina, mogu se utvrditi promjene sastava i svojstava ugljikovodika s dubinom.

Ispitivanja koja obuhvaća geokemijska prospekcija jesu: utvrđivanje prisutnosti (ili odsutnosti) ugljikovodika nafte, potencijala stijena za genezu nafte (genetičkog, naftnog potencijala), porijekla organske tvari s obzirom na ishodnu tvar i na njena migracijska svojstva. Na osnovi rezultata određivanja sastava i svojstava organske tvari donose se zaključci o tome da li je ona dostigla stupanj preobražaja u naftu (zrelost) ili je degradirana oksidacijskim, termokatalitičkim i drugim pretvorbenim utjecajima.

Najprije se određuju karakteristike stijena (propusnost, poroznost, sastav) da se utvrdi utjecaj strukture matičnog materijala na sastav i svojstva u njemu dispergirane ili koncentrirane organske tvari. Zatim se određuje sadržaj ukupne organske tvari stijena, pa se identificiraju njeni sastojci (plinoviti, tekući i čvrsti ugljikovodici, huminske tvari, netopljivi organski ostatak, tzv. *kerogen*), te određuje njihov sadržaj. Međusobni odnosi komponenata organskih tvari pokazuju njenu zrelost i sposobnost generiranja ugljikovodika. Ipak, najveći dio ispitivanja usmjeren je na karakterizaciju ugljikovodika, jer su oni najvažniji faktor u toj oblasti prospekcije nafte. Podaci o njihovom sastavu, strukturi i fizikalnim svojstvima osnova su za ocjenu da li je i koliko je blizu ležište nafte ili plina, kakav mu je tip i koliko je degradirano.

U geokemijskoj prospekciji upotrebljava se niz analitičkih postupaka (ekstrakcija, piroliza, kromatografija, refleksija) i suvremenih instrumentalnih metoda analitičke kemije, osobito infracrvena i ultraljubičasta spektroskopija (v. *Spektrometrija*), atomska apsorpcija, nuklearna magnetska rezonancija, elektronska rezonancija (v. *Radiokemija* v. *Rendgenska tehnika*). Dobiveni rezultati interpretiraju se geokemijskim kriterijima, što obuhvaća izračunavanje različitih indeksa, omjera i koeficijenata. Oni čine složenu cjelinu iz koje se s visokim stupnjem vjerojatnosti nalaze odgovori na pitanje da li je prisutno nalazište nafte ili plina.

G. Barić

BUŠENJE U ISTRAŽIVANJU I EKSPLOATACIJI LEŽIŠTA

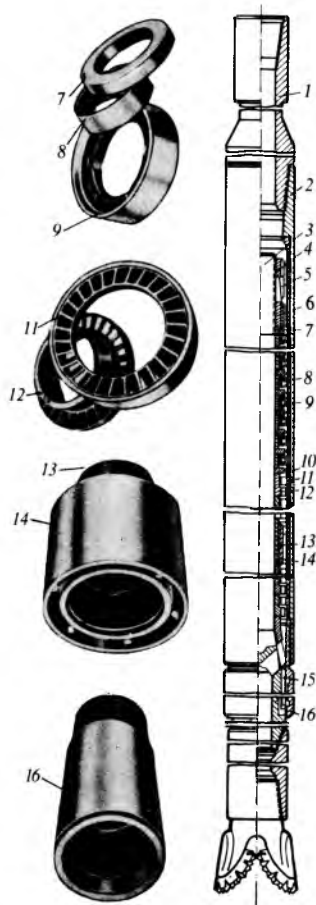
Vrlo ubrzani rast svjetske potražnje nafte u posljednjih dvadesetak godina utjecao je i na brzi razvoj istraživanja ležišta i postupaka dobivanja nafte bušenjem. Osobito su se

u tom razdoblju razvile metode koso usmjerenog bušenja, uklanjanja krhotina stijena iz bušotina, bušenja u složenim uvjetima zaliježanja naslaga stijena, a najviše metode bušenja za istraživanje i eksploataciju ležišta nafte i plina u podmorju.

Usmjereno bušenje. U načelu se pod bušenjem razumijeva izradba vertikalnih bušotina (vertikalno usmjereno bušenje).

Pri vertikalno usmjerenom bušenju uzroci skretanja od vertikale (zbog koso položenih slojeva stijena različite tvrdoće, neprikladnog režima bušenja) mogu se uklanjati primjenom specijalnih alata, instrumenata za mjerenje odklona od vertikale i azimuta, podešavanjem činilaca režima (dobave sisaljki, brzine okretanja alata, osnog opterećenja alata). Usprkos tome kanali vertikalnih bušotina skoro nikad nisu sasvim vertikalni.

U posljednje vrijeme, međutim, poraslo je značenje koso usmjerenog bušenja. Primjenjuje se za bušenje na nepristupačnim mjestima, za skretanje bušotina iz neproizvodnih u ležišta s povoljnom izdašnošću, za podešavanje azimuta i kuta odklona od vertikale radi postizanja željenog smjera bušenja, za bušenje s kopna u podmorska ležišta priobalnog područja, za bušenje na moru radi dobivanja tzv. grma bušotina (više kanala koji se u dubini granaju; v. *Bušenje na veliku dubinu*, TE 2, str. 560), za spašavanje oštećenih bušotina (npr. obilaženje odlomljenih alata, gušenje erupcija iz drugih bušotina), za bušenje u naseljenim područjima, za raskrivanje većih površina kolektorskih stijena, za razradbu ležišta prema njegovu razvoju s obzirom na dislokaciju ležišnih zamki u prostoru koji se istražuje. Naročito je koso usmjereno bušenje napredovalo primjenom bušilica na pogon dubinskim motorima, osobito turbinskim, umjesto rotorskog bušenja klinovima (v. *Bušenje na veliku dubinu*, TE 2, str. 556, sl. 7).

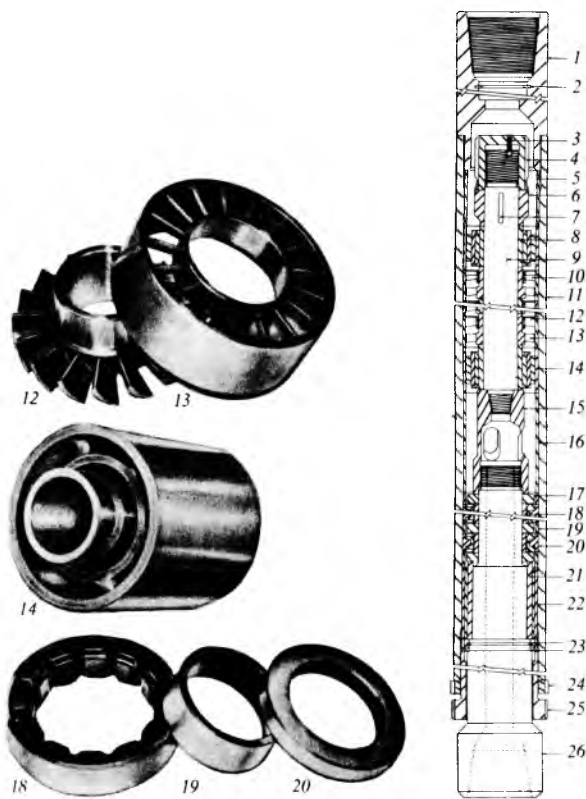


Sl. 7. Turbinska bušilica, tip T12M3B-9". 1 prijelazni komad s bušilice na teške šipke, 2 kućište, 3 vratilo, 4 matica za osiguranje, 5 konus za osiguranje, 6 stezna matica elemenata rotora na vratilo, 7 disk osnog ležaja, 8 prsten osnog ležaja, 9 gumirani element osnog ležaja, 10 regulacijski prsten, 11 element statora turbine, 12 element rotora turbine, 13 radijalni ležaj, 14 gumirani radijalni ležaj statora, 15 košuljica donjega radijalnog ležaja, 16 donji radijalni ležaj — donja brtva

Turbinske bušilice imaju hidrauličke motore ugrađene iznad dljeteta, koji se pogone isplakom, pa alati iznad dljeteta miruju. Osnovni tip jednosekcijske turbinske bušilice T12M3B-9" sa 100 turbinskih elemenata, koja obično optimalno radi s brzinom vrtnje od $600\text{--}700\text{ min}^{-1}$, konstruiran je u SSSR (sl. 7). Njeni turbinski elementi, izrađeni od lijevanog čelika, imaju znatne

osne i radijalne tolerancije za rad pri visokim vibracijama i izvijanjima, a otporni su u radu s nečistim tekućinama kao što su isplake. Okretni dijelovi njihovih kliznih ležaja također su od čelika, a statori po kojima oni klize od gume. Podmazuju se isplakom.

Suvremene konstrukcije obuhvaćaju sporohodne i brzohodne, obične i vretenske, jednosekcijske i višesekcijske turbinske bušilice. Jedna od tipičnih brzohodnih turbinskih bušilica s vretenom jest bušilica tipa Eastman 6 3/4" američke proizvodnje (sl. 8). Prikladna je i za vertikalno i za koso usmjereno bušenje žrvanjskim i dijamantnim dljetima. Tipična sporohodna višesekcijska turbinska bušilica s vretenom jest bušilica tipa 3TSS-9"TL (sl. 9) sovjetske proizvodnje. Prikladna je za vertikalno bušenje pri manjem otporu žrvanjskim i dijamantnim dljetima.

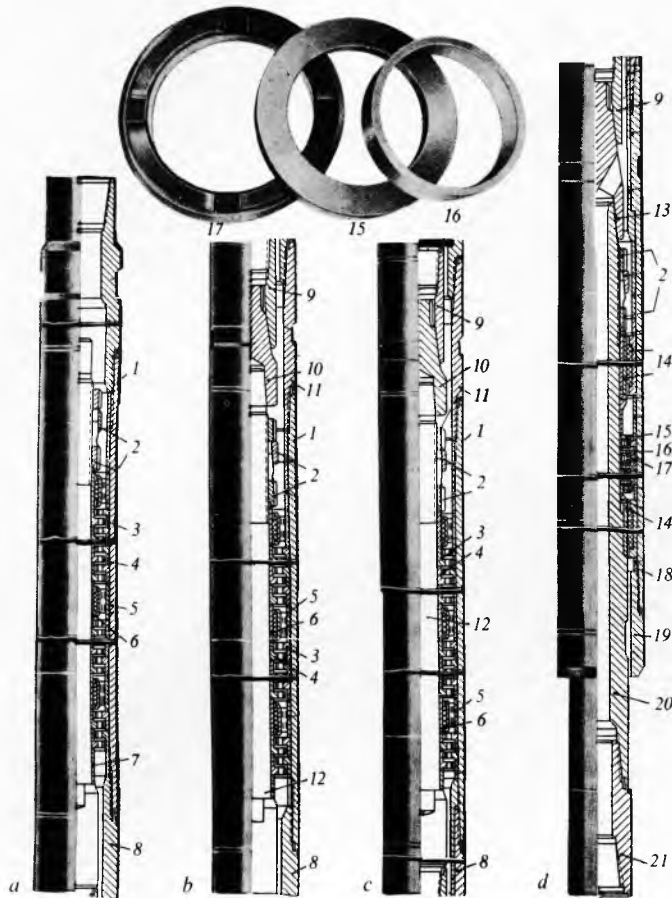


Sl. 8. Brzohodna jednosekcijska turbinska bušilica s vretenom, proizvodnja Eastman (SAD) — $\phi 6\frac{3}{4}$ ". 1 prijelazni komad za spoj s teškim šipkama, 2 osigurač, 3 osigurač stezne matice, 4 stezna matica rotirajućih dijelova, 5 stezni prsten statora, 6 stezni prsten rotora, 7 klin steznog prstena rotora, 8 košuljica radijalnog ležaja, 9 vratilo turbine, 10 sito, 11 kućište turbine, 12 i 13 elementi statora i rotora turbine, 14 radijalni ležaj, 15 spojka osovine i vretena turbine, 16 razdjelni prsten, 17 regulacijski prsten, 18 prsten osnog ležaja, 19 disk osnog ležaja, 20 gumirani element osnog ležaja, 21 košuljica donjeg radijalnog ležaja, 22 gumirani element donjeg radijalnog ležaja, 23 stezni prsten, 24 osigurač matice, 25 matica statora, 26 vratilo s navojem za navrtanje dljeteta

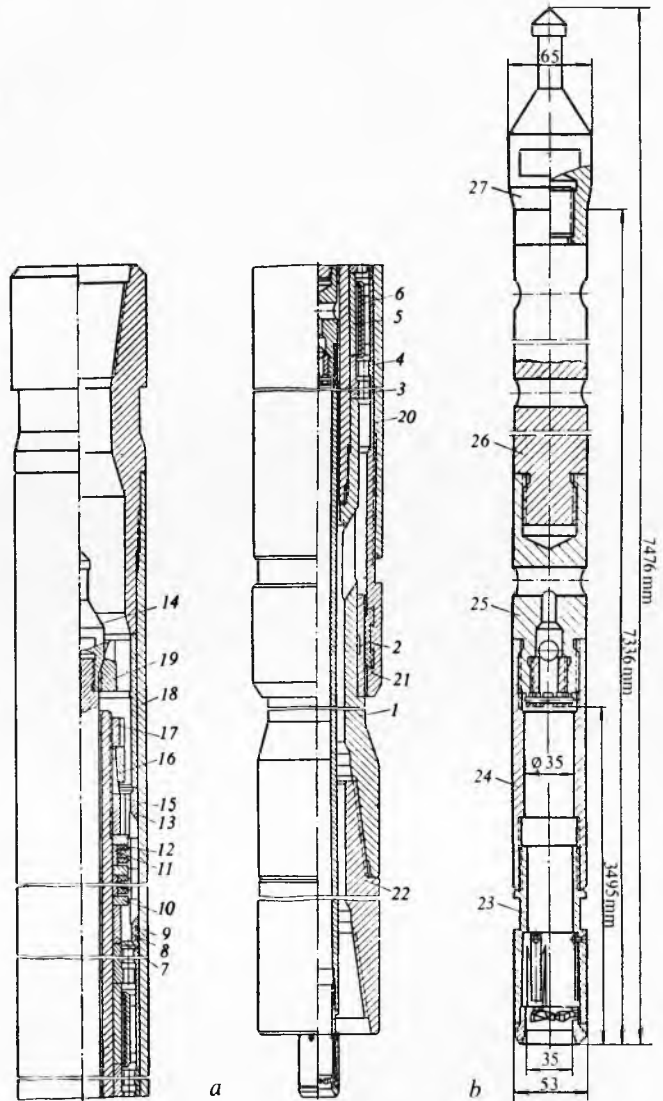
Širenju primjene turbinskih bušilica doprinio je i razvoj jezgrovanja tim strojevima. Izrađene su turbinske bušilice sa šupljim vratilima u koja su smještene sržne cijevi za prihvatanje jezgre s uređajem za otkidanje. Takva je bušilica tipa KTD-3-6 5/8" sovjetske proizvodnje (sl. 10). Tom bušilicom dobivaju se jezgre promjera 35 mm.

U posljednje vrijeme moguće konstruirati su i agregati sa dvije i tri turbinske bušilice za izradbu bušotina velikih promjera. Jedan je od takvih reaktivnih turbinski agregat RTB-760 (sl. 11), također sovjetske proizvodnje. Dobiven je sprežanjem dviju bušilica tipa T12M3B-9". Prikladan je za vertikalno bušenje. Sa dva dljeteta promjera 346 mm njime se mogu izrađivati bušotine promjera 760 mm.

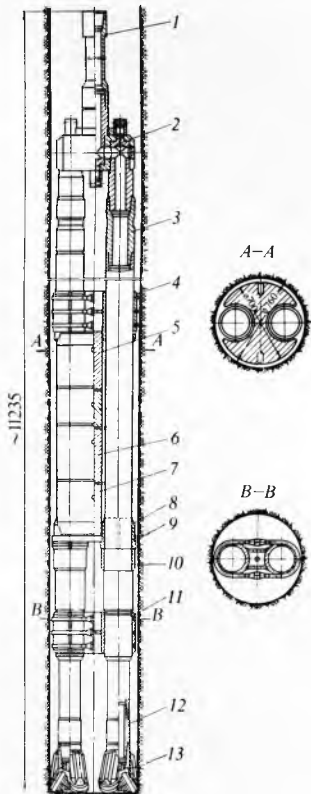
Za koso usmjereno bušenje uglavnom se upotrebljavaju obične i vretenske jednosekcijske bušilice. Prvi put je bušenje turbinskim bušilicama izvedeno 1941. god. na Kaspijskom moru. To je omogućilo da se ta metoda sve više primjenjivala, što je pridonijelo razradbi podmorskih ležišta nafte i plina u svijetu.



Sl. 9. Višesekcijska sporohodna turbinska bušilica s vretenom, tip 3TŠŠ-9' TL. a gornja, b srednja, c donja sekcija, d vreteno (osni ležaj); 1 kućište, 2 stezne matice, 3 i 4 elementi rotora i statora turbine, 5 radijalni ležaj, 6 prsten radijalnog ležaja, 7 vratilo, 8 prijelazni komad, 9 i 10 ženska i muška konusna spojnica, 11 stezni prijelazni komad, 12 vratila, 13 muška konusna spojnica s prijelaznim komadom, 14 radijalni ležaj vretena, 15 disk, 16 prsten, 17 gumirani element osnog ležaja, 18 kućište, 19 stezna matica statora, 20 vratilo s otvorom za isplaku, 21 prijelazni komad za dlijeto



Sl. 10. Turbinska bušilica za jezgrovanje, tip KTD — 3Ø6 5/8". a bušilica, b sržna cijev; 1 šuplje vratilo, 2 košuljica donjeg radijalnog ležaja (brtve), 3 i 4 element rotora i statora turbine, 5 košuljica radijalnog ležaja, 6 radijalni ležaj, 7 regulacijski prsten turbine, 8 donja razdjelna košuljica, 9 brtveni prsteni, 10, 11 i 12 disk, prsten i gumirani element osnog ležaja, 13 gornja razdjelna košuljica, 14 sržna cijev, 15, 16 i 17 sustav steznih matice, 18 kućište, 19 nosač sržne cijevi, 20 donja košuljica, 21 brtva, 22 prijelazni komad na krunu, 23 držač jezgre (otkidač), 24 jezgrena cijev, 25 ventil za izjednačenje tlaka, 26 uteg, 27 glava sržne cijevi

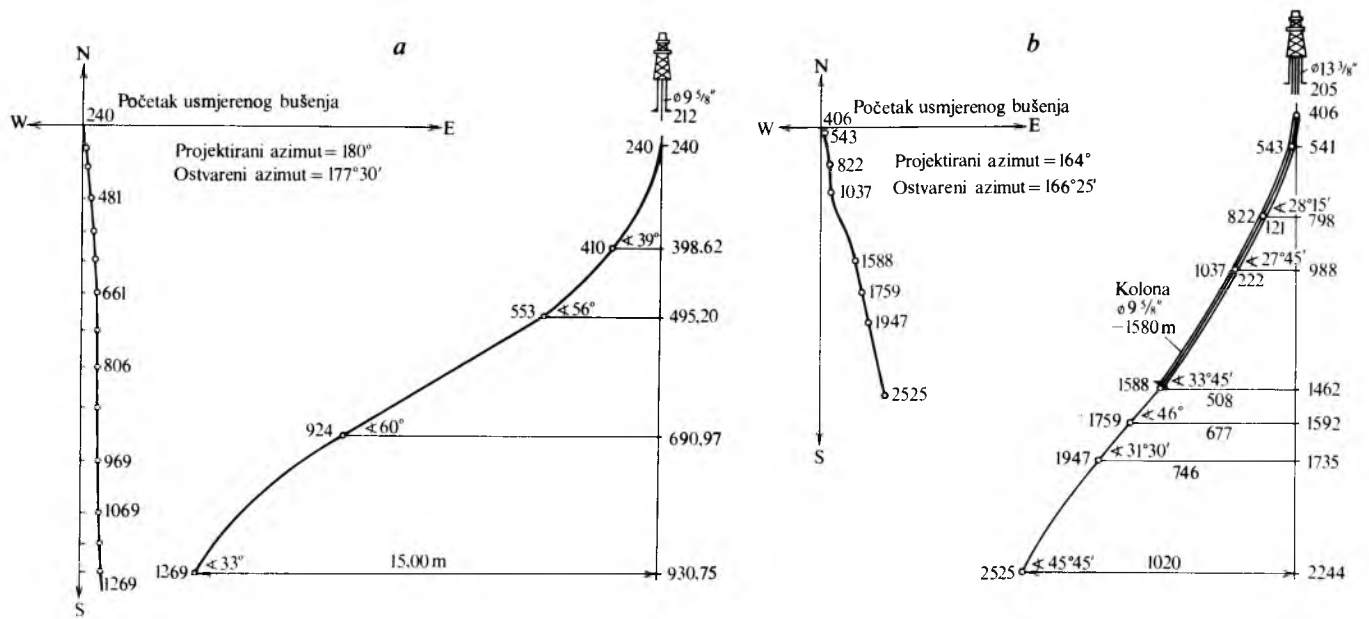


Sl. 11. Reaktivni turbinski agregat RTB-760. 1 prijelazni komad između šipki za bušenje i agregata, 2 gornji jaram za učvršćivanje turbinske bušilice i razvoja isplake, 3 jednosekcijska bušilica Ø9", 4 srednji jaram za učvršćenje turbinskih bušilica, 5, 6 i 7 utezi, 8 i 9 učvršćivač i nosač utega, 10 razdjelni prsten, 11 donji jaram za učvršćenje turbinskih bušilica, 12 prijelazni komad iz osovine TB na dlijeto, 13 žrvanjsko dlijeto Ø346 mm

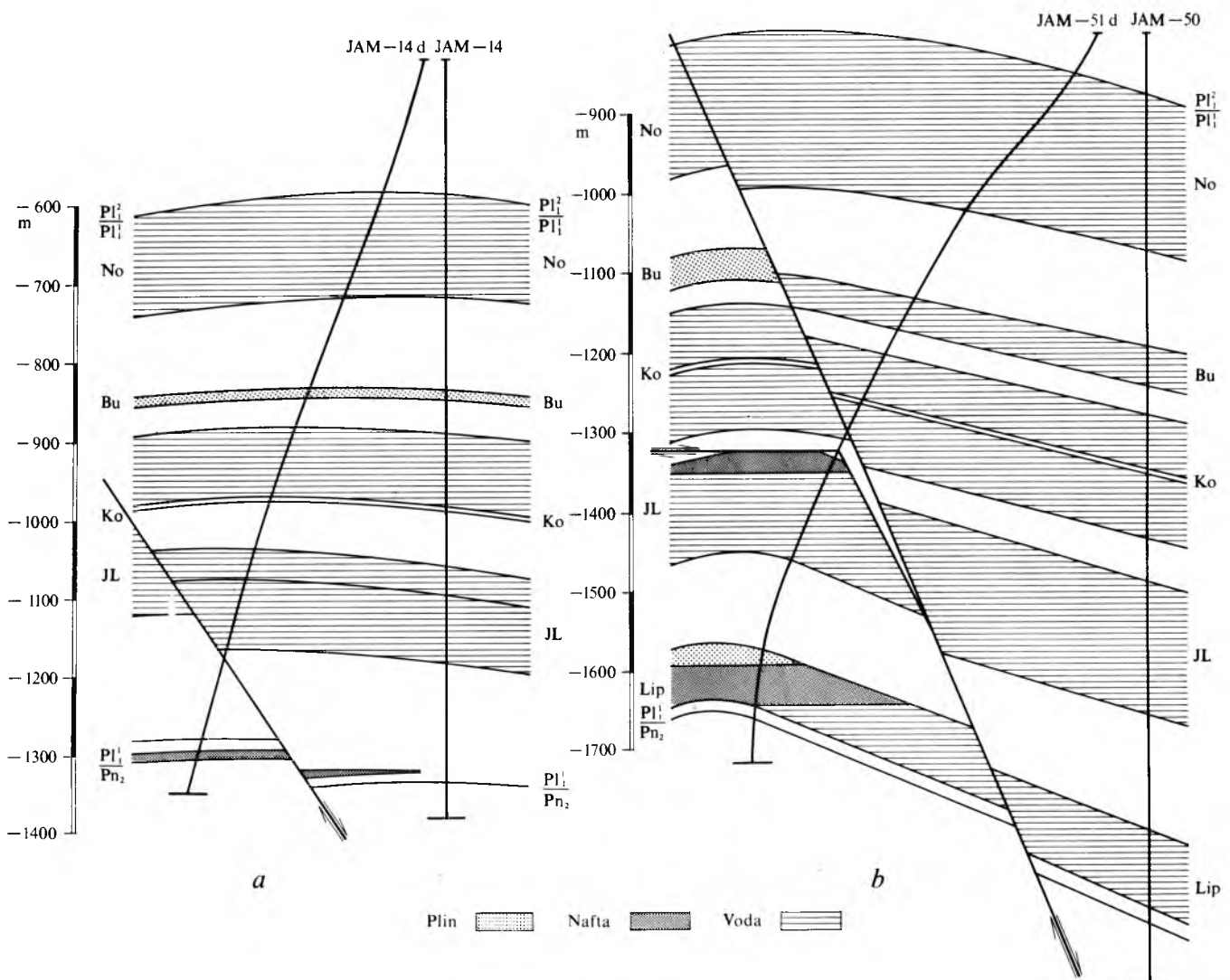
Danas se tom metodom postižu horizontalni otkloni od vertikale i do 2/3 od postignute dubine (sl. 12), što često omogućuje otkrivanje ležišta s pozicija s kojih ona nisu otkrivena drugim bušotinama prije toga (sl. 13).

Osim u usmjerenom bušenju, prednosti turbinskoga pred drugim postupcima bušenja dolaze do izražaja i u bušenju tvrdih i krhkih vapnovitih stijena (npr. vapnenaca, dolomita, anhidrita) žrvanjskim dlijetima, te pri dijamantskom bušenju kompaktnih stijena različite tvrdoće i podatljivosti na velikim dubinama (2,5...6 km).

Zbog prednosti turbinskog pred drugim postupcima bušenja u SSSR, gdje je ono i razvijeno, danas se njime izbuši više od 10⁶ m godišnje (~70% od ukupnog bušenja), a kompanije zapadnih zemalja upotrebljavaju takvo bušenje već dvadesetak godina. U Jugoslaviji se turbinske bušilice upotrebljavaju od 1964. god. za vertikalno bušenje vapnovitih stijena u Dinaridima i općenito za djelotvorno koso usmjereno bušenje. Velika je prednost koso usmjerenog bušenja u tome što su i troškovi razradbe ležišta manji nego pri upotrebi drugih metoda. To osobito vrijedi za izradbu grmova bušotina, posebice u podmorju.

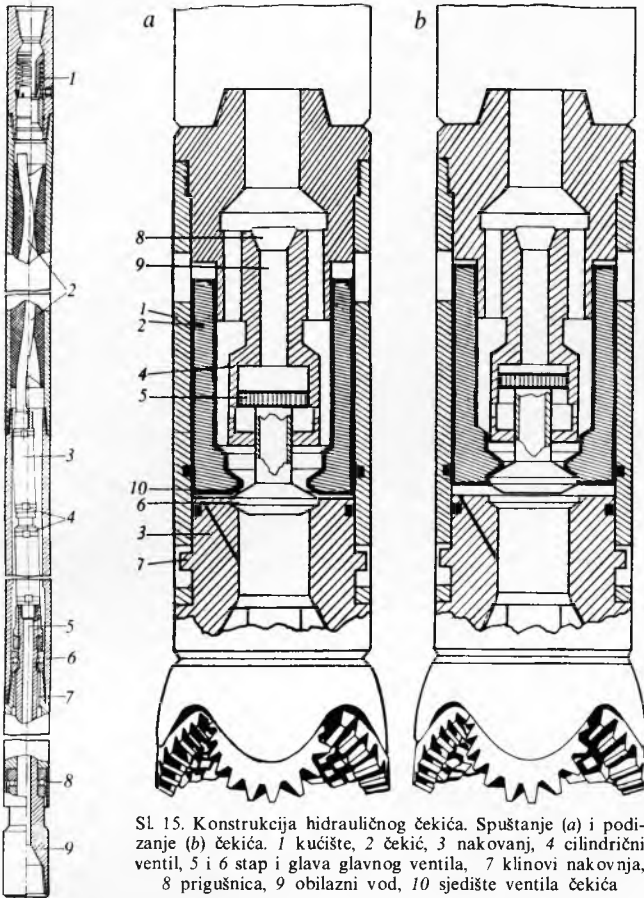


Sl. 12. Doseg horizontalnog otklona dna (u metrima) usmjerene bušotine velikog nagiba (a) i usmjerene bušotine velike devijacije od vertikale (b), dobivenih turbinskom bušilicom



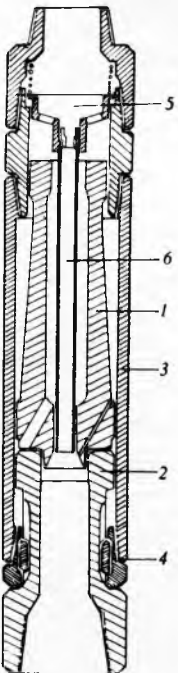
Sl. 13. Otkrivanje novih ležišta koso usmjerenim bušenjem na dvije pozicije (a i b) na polju Jamarica

Bušilica Dyna Drill (sl. 14) ima za pogonski motor gumom obloženi stator i čelični rotor helikoidalne izvedbe (zapravo trostepenu Moyno sisaljku obrnutog djelovanja), također pogonjen isplakom. Prednosti su takve prema običnim rotorskim bušilicama u tome što je djelovanje sile izravno koncentrirano na dlijeto, što se njom postiže mnogo veća brzina vrtnje dlijeta,



Sl. 15. Konstrukcija hidrauličnog čekića. Spuštanje (a) i podizanje (b) čekića. 1 kućište, 2 čekić, 3 nakovanj, 4 cilindrični ventil, 5 i 6 stap i glava glavnog ventila, 7 klinovi nakovnja, 8 prigušnica, 9 obilazni vod, 10 sjedište ventila čekića

Sl. 14. Konstrukcija bušilice Dyna Drill. 1 optočni ventil, 2 trostepeni motor, 3 prijenosno vreteno, 4 univerzalna spojnica, 5 vratilo, 6, 7 i 8 gornji osni, radijalni i donji osni ležaj, 9 prijelazni komad na dlijeto



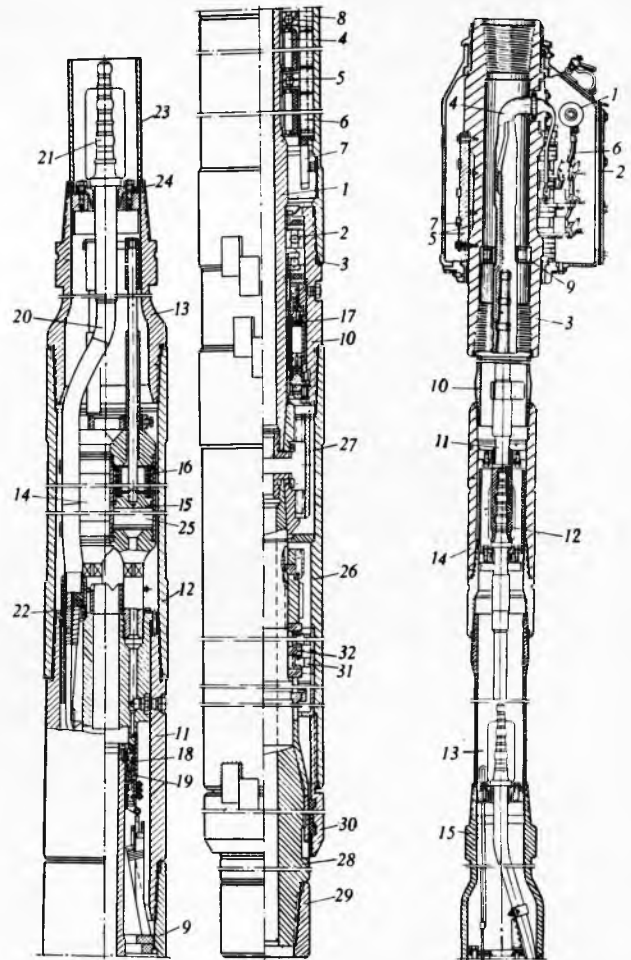
Sl. 16. Konstrukcija pneumatskog čekića. 1 čekić, 2 nakovanj, 3 kućište, 4 klinovi, 5 ventilski sklop, 6 obilazni vod

pa djelotvornije razrušava stijene, što se manje troše dijelovi, te što omogućuje jednostavniju kontrolu usmjerenog bušenja.

Udarne bušilice (bušaći čekići) upotrebljavaju se za izradbu kanala bušotina u vrlo tvrdim i abrazivnim stijenama. Mogu biti pogonjene isplakom (hidraulički čekići, sl. 15) ili komprimiranim zrakom (pneumatski čekići, sl. 16).

Električne bušilice (sl. 17) imaju za pogonski stroj elektromotor, također izravno ugrađen iznad dlijeta. Taj se elektromotor napaja s površine pomoću priključnog sustava (sl. 18) i kabela koji mora biti provučen kroz dovod isplake. Glavni je nedostatak te konstrukcije što je u radu kabel izložen velikim hidrauličkim tlakovima, a hermetizacija motora teško je ostvarljiva. Zbog toga je dubina bušenja električnim bušilicama ograničena. Nedostaci električnih bušilica jesu mogućnost preopterećenja motora i poteškoće u kontroli razrušavanja stijena. Ipak električne bušilice imaju i neke prednosti pred bušilicama s drugim dubinskim motorima. Među ostalim, to su neovisnosti brzine vrtnje i torzijskog momenta dlijeta o količini i fizikalnim svojstvima isplake na različitim dubinama i postojanost brzine vrtnje dlijeta.

Odstranjivanje krhotina stijena pri bušenju uznapredovalo je šezdesetih i sedamdesetih godina našeg stoljeća upotrebom djelotvornih fluida, te razvojem postupaka i opreme za isplaki-



Sl. 17. Konstrukcija električne bušilice, tip MAPIA-25-617/10. 1 šuplje vratilo motora, 2 i 5 osni ležaj, 3 prstenasta brtva, 4 sekcija rotora, 6 i 7 paket i svitak statora, 8 nemagnetizirani paket, 9 tijelo motora, 10 i 11 donji i gornji prijelazni komad, 12 tijelo mazalice, 13 prijelazni komad, 14 mazalica s izolacijskim uljem, 15 klip, 16 opruga, 17 i 19 donja i gornja brtvenica, 18 brid brtvenice, 20 uvod kabela, 21 utikač, 22 hermetizacija kabela, 23 zaštitna košulja, 24 ležaj utikača, 25 mazalice s viskoznom uljem, 26 tijelo vretena, 27 kandžasta spojka, 28 vratilo vretena, 29 prijelazni komad, 30 radijalni gumeni ležaj, 31 gumena peta, 32 disk pete

Sl. 18. Sustav napajanja električne bušilice energijom. 1 kabel, 2 kućište prstenaste lire, 3 rotirajuća košuljica, 4 ulaz kabela, 5 brtvenica, 6 kolektor (četkice), 7 kontaktni prsten, 8 kontaktni spoj, 9 ležaj, 10 radna šipka, 11 dio kabela, 12 spoj, 13 bušaća šipka, 14 bušaća spojnica, 15 spojica bušilice

vanje, odnosno ispuhivanje. Suvremeni postupci za to obuhvaćaju bušenje uz ispiranje aeriziranom isplakom ili vodom, uz ispiranje suhim plinovima i pjenušavcima.

Bušenje uz ispiranje aeriziranom isplakom ili vodom zasniva se na smanjenju mase kapljevine u stupcu, a time i tlaka u kanalu bušotine mjehurićima zraka. Taj postupak omogućuje iznošenje krhotina na površinu i pri raskrivanju propusnih naslaga stijena u kojima se inače djelomično ili potpuno gubi isplaka.

Primjena aerizirane isplake ili vode ima dosta prednosti u dubokim bušotinama. Međutim, da bi se one ostvarile, moraju biti zadovoljeni neki važni uvjeti u kanalu bušotine, a to su među ostalim, odsutnost rahlih stijena i nosilaca nafte ili plina u raskrivenim naslagama.

Bušenje uz ispuhivanje suhim plinovima (obično je to zrak, ponekad naftni plin) zasniva se ne samo na brzini strujanja i niskom tlaku stupca tih fluida u bušotini (skoro je jednak atmosferskom tlaku) nego i na njihovoj maloj viskoznosti. Tada su krhotine stijena lakše pokretljive. Turbulencija struje zraka, zbog ekspanzije u mlaznicama dlijeta neposredno nad dnom bušotine, podiže krhotine silom proporcionalnom kvadratu brzine zraka. Tlak naslaga stijena koji djeluje nasuprot tlaku stupca zraka na dnu bušotine pridonosi njihovu razrušavanju bušenjem.

Prednosti su bušenja uz ispuhivanje plinovima i to što se zbog brzog podizanja s dna bušotine krhotine dalje ne drobe dlijetom, a stijenke kanala bušotine ostaju čiste, pa se ne oštećuju stijene nosioci ugljikovodika. Dakako, taj je postupak djelotvoran samo u izradbi tzv. *suhih bušotina* (u koje ne dotječu fluidi).

Bušenje uz ispiranje pjenušavcima primjenljivo je ako iz raskrivenih vodonosnih stijena u kanal bušotine ne dotječe više vode od $0,5 \text{ m}^3/\text{min}$. Sredstva za ispiranje u tom postupku aerizirane su vodene otopine specijalnih tenzida (pjenušavaca, površinski aktivnih tvari; v. *Tenzidi*; v. *Detergenti*, TE 3, str. 249; v. *Flotacija*, TE 5, str. 460), sposobnih za stvaranje postojanih mjehurića, manje sklonih ekspanziji uzdizanjem i sraščivanju pri sudarima.

U tom postupku relativna je brzina gibanja mjehurića kroz stupac kapljevine u kanalu bušotine manja nego kad se buši uz ispiranje aeriziranom isplakom ili vodom, zrak je bolje dispergirani i koncentracija je njegovih mjehurića veća, pa je tlak stupca kapljevine manji, manje pulsira i onemogućeno je stvaranje zračnih čepova. Zbog toga je iznošenje krhotina na površinu djelotvornije. Osim toga i isplaka ima povoljnija strukturno-mehanička svojstva i bolje se ponaša u procesu.

Bušenje pri složenim uvjetima zalijeganja stijena. Ležišta fluida u litosferi karakterizirana su nizom činilaca, među ostalim, veličinom i oblikom naslaga, poroznošću, propusnošću, sastavom, kapilarnošću i moćivošću stijena kolektora, njihovom zasicenošću fluidima, sastavom fluida, a osobito termodinamičkim karakteristikama koje određuju njihova energijska stanja. Od tih veličina važne su one koje su mjerodavne za iskorišćavanje zaliha. To su tlak i temperatura ležišta prije bušenja, tzv. *inicijalni tlak* i *temperatura* (p_i , T_i), i ukupni volumen šupljina kolektora (V_{is}) ispunjen fluidima. Budući da ležišta ugljikovodika zaliježu na različitim dubinama, njihova su inicijalna energijska stanja veoma različita.

Raskrivanjem ležišta fluida bušenjem uspostavlja se njihova veza s atmosferom, pa kako je energijsko stanje atmosfere (tlak p_a i temperatura T_a) na nižoj razini, nastaju uvjeti za transport materijala iz ležišta na površinu, tj. za *erupciju*. Dakako da je to potrebno spriječiti pri bušenju i izradbi kanala bušotine. Da bi to bilo moguće, prije svega je potrebno poznavati tlak p_i i temperaturu T_i , osobito kad je ležište plinonosno, jer se prema njima konstruira bušotina, utvrđuje optimum režima bušenja, režim održavanja neprekidne hidrostatske ravnoteže isplakom i izvođenje niza drugih radova, npr. geofizičkih mjerenja (*karotaža*), iskušavanje stijena nosilaca fluida, ugrađivanje kolone zaštitnih cijevi, cementiranje bušotine i dr.

Ipak i tada, u istražnim područjima kojima nije poznata litološka struktura, pri bušenju mogu vrlo lako nastupiti iznenadne pojave s teškim štetnim posljedicama. To su iznenadne

erupcije, gubici cirkulacije i rasplinjavanje isplake, zarušavanje stijenki kanala bušotine i prihvat (*blokiranje*) alata, nekontrolirana erupcija plina nakon primarnog cementiranja, razdiranje (frakturiranje) stijena hidrodinamičkim udarcima, lomovi alata, oštećenje stijena nosilaca fluida, štetni termodinamički učinci, propadanje alata kroz kaverne i pukotine, prirodno pritjecanje vode iz mora kroz te šupljine, teškoće uzrokovane visokim temperaturama stijena i štetni hidrodinamički učinci u kanalu bušotine.

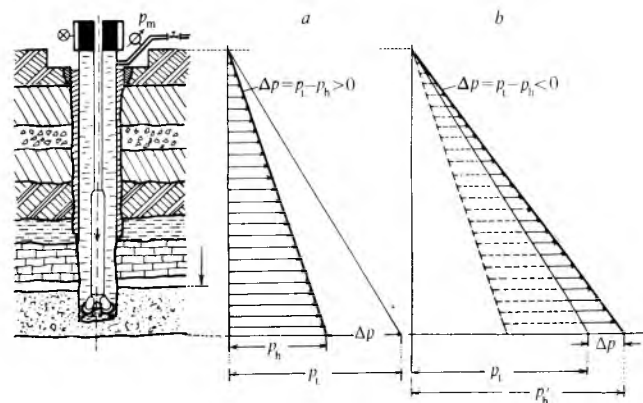
Proučavanjem tih pojava otkriveni su mnogi uzroci njihova nastajanja i nađeni mnogi postupci za njihovo sprečavanje, ali je mnogo od toga još nepoznato i zahtijeva dalja istraživanja. Kako su ležišta ugljikovodika najčešće sredine nejednolikog (heterogenog) razvoja, pri njihovoj razradbi mogu se znatno razlikovati uvjeti uz koje se postiže uspješna konstrukcija i izradba svake bušotine. Zbog toga je potrebna neprekidna kontrola niza činilaca, npr. promjena cirkulacije isplake, podatljivosti stijena bušenju, otklanjanja bušotine od vertikalne osi, djelotvornosti režima bušenja, promjena hidrostatskih uvjeta u bušotini, latentnog pritjecanja plina u kanal pri izvlačenju alata (*klipanje*), prihvata, nasjedanja, oštećenja i lomova alata.

Osnova je za uspješnu izradbu bušotine optimiranje i konstrukcije bušotine i režima bušenja. U protivnom čak i naoko uspješno izrađene bušotine mogu biti niske tehničke kvalitete i nepovoljne za racionalno iskorišćavanje ležišta.

Erupcija fluida tokom bušenja pojavljuje se kad na ušću nisu ugrađene, zacementirane i zasunima (*preventerima*) zatvorene kolone zaštitnih cijevi, a dlijeto naiđe na naslage stijena u kojima su ti fluidi akumulirani pod tlakom p_L većim od protutlaka isplake p_h , pa je (sl. 19a) $\Delta p = p_L - p_h > 0$. Taj se uvjet običava prikazati izrazom

$$p_L > g H_L \rho_{ib}, \quad (3)$$

gdje je p_L tlak u Pa, H_L dubina u m na kojoj je naslaga, ρ_{ib} gustoća isplake u kg/m^3 , a $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ ubrzanje sile teže.



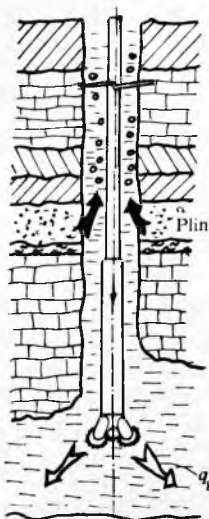
Sl. 19. Uvjeti erupcije (a) fluida iz nosilaca pri bušenju i stanje kad je erupcija spriječena protutlakom stupca isplake (b) u kanalu bušotine. p_m mjereni tlak isplake, p_h , odnosno p'_h hidrostatski tlak isplake na dnu bušotine, p_L tlak fluida u nosiocu, H_L dubina na kojoj se nalazi ležište

Za prekid erupcije primjenjuju se postupci koji mogu biti rizični i dugotrajni, a i bezuspješni. To je izradba jedne ili više usmjerenih bušotina za unošenje eksploziva da prisilno zaruše stijene na pogodnom mjestu kanala erupcije, ili za odušak da se ostvare povoljniji uvjeti za gušenje erupcije. Ponekad se erupcija zaguši samozarušavanjem stijena. Nekada se, posebice erupcija plina iz ležišta u obliku leće, odnosno nafte s režimom otopljenog plina, uopće neda zagušiti, pa traje do iscrpljenja ležišne energije.

Zaštita od te pojave (sl. 19b) temelji se na točnom predviđanju ležišnih tlakova i podešavanju gustoće isplake na optimalnu vrijednost (ρ_{io}), tako da bude $\Delta p \leq 0$, što se analogno s relacijom (3) običava prikazati izrazom

$$p_L \leq g H_L \rho_{io}. \quad (4)$$

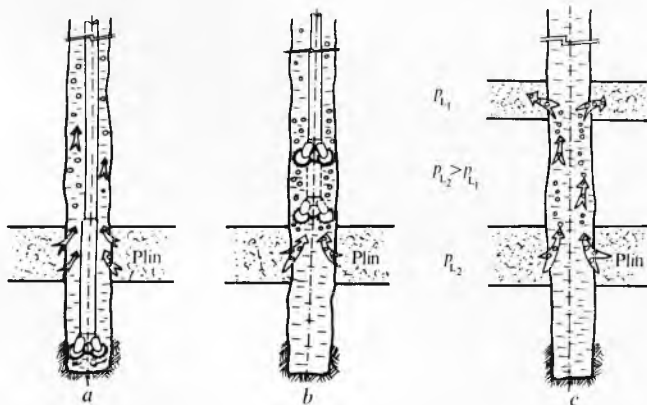
Gubitak cirkulacije isplake može se pojaviti ako se bušenjem raskriju za to dovoljno propusne stijene. Ako se to dogodi ispod ležišta probušenog uz uvjet (4), može se narušiti hidrostatska ravnoteža i uspostaviti uvjet (3), tj. započeti erupcija usprkos poduzetim preventivnim zahvatima (sl. 20).



Sl. 20. Erupcija plina uzrokovana gubitkom cirkulacije isplake ispod ležišta (q_g)

Tada se izbacivanje fluida na površinu sprečava zatvaranjem preventera na ušću bušotine, pa se poduzima sve što je potrebno za nastavak rada. To može biti: smanjenje gustoće isplake na vrijednost $\rho_i < \rho_o$ uz koju vladaju skoro granični uvjeti hidrostatske ravnoteže. Dakako, taj postupak može biti uspješan ako je prije toga razlika tlakova Δp bila dovoljno manja od 0. U protivnom mora se zatvoriti mjesto na kojemu se gubi isplaka i režim bušenja prilagoditi hidrodinamičkim uvjetima u bušotini.

Ubrizgavanje plina u isplaku (pliniziranje isplake) u kanalu bušotine može se odvijati kako pri bušenju kroz plinonosne stijene, tako i za vrijeme obustave bušenja. Mehanizmi tog procesa (sl. 21) mogu biti difuzija (v. *Difuzija*, TE 3, str. 299), klipovanje i komuniciranje.



Sl. 21. Ubrizgavanje plina u isplaku: a difuzijom, b klipovanjem, c komuniciranjem

Kad je bušenje obustavljeno, plin iz plinonosnih slojeva difundira u stupac isplake. Taj se proces može opisati izrazom

$$dQ = DF \frac{dp}{dx} dt, \quad (5)$$

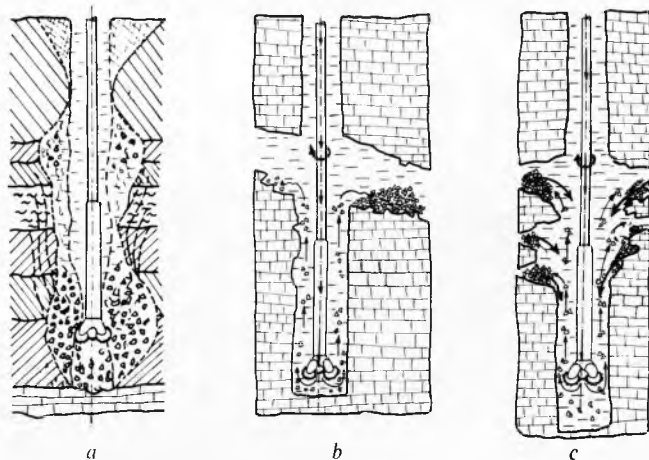
gdje je Q masa plina koji difundira u vremenu t , D koeficijent difuzije, F površina na kojoj se ona odvija, a dp/dx gradijent parcijalnog tlaka plina na putu (x) difuzije. Kad se ponovno uspostavi cirkulacija, difuzijom nastali čep od isplake s ubrzanom plinom podiže se u područja sve manjih hidrostatskih tlakova, pa se plin izdvaja i ekspandira.

Pod klipovanjem razumijeva se djelovanje izvlačenja alata na razinu stupca isplake u kanalu iz bušotina koje prolaze kroz kolektore. Ako se pri tome ne naknađuje količina isplake koja odgovara volumenu izvučenog alata, ta se razina snižuje i s njome i tlak p_h , pa se pojačava pritjecanje plina. Razvije li se ta pojava do uspostavljanja uvjeta (3) na razini plinonosnih naslaga, pojavljuje se erupcija. Međutim, pliniziranje isplake tim mehanizmom može biti i latentna pojava. Da se spriječi klipovanje, nužno je za vrijeme izvlačenja stalno kontrolirati razinu isplake u prstenastom prostoru ušća i volumena isplake kojim se kompenzira klipovanje.

Pod komuniciranjem razumijeva se pretakanje plina iz jednih u druge naslage stijena koje su na različitim dubinama. Pretakanje je omogućeno bušotinom ako su tlakovi u naslagama različiti. Tada također može plin ekspandirati iz čepa u koji je bio ubrizgan plin pri njegovu podizanju nakon ponovnog uspostavljanja cirkulacije, što može biti dovoljno za pobuđivanje erupcije.

Zarušavanje stijenki bušotine pojavljuje se pri bušenju nekih tome sklonih stijena, osobito nevezanih i onih koje bubre, pogotovo kad fizikalno-kemijska svojstva isplake nisu primjerena. Tada se poremećuju hidraulički uvjeti iznošenja stijena na površinu, pa se one odlažu u proširenim dijelovima kanala kao čepovi rastresitog materijala. Tada pri spuštanju u alat prodiru sitnije čestice toga materijala koje mogu potpuno prepriječiti put isplaki. Osim gubitka cirkulacije i zarušavanja stijenki (sl. 22a), mogu nastati i druge štetne pojave, među ostalim prihvat i lomovi alata, te s time povezani gubici.

Slične se poteškoće mogu pojaviti i odlaganjem krhotina iz isplake u pukotinama i kavernama stijena (sl. 22b), jer se i one zarušavaju pri spuštanju alata (sl. 22c).



Sl. 22. Najčešći uzroci zarušavanja stijenki bušotine. a zarušavanje stijenki bušotine kroz nevezane stijene, b odlaganje krhotina iz isplake u pukotine i kaverne pri bušenju, c zarušavanje krhotina iz pukotina i kaverni pri spuštanju alata

Postupci koji se poduzimaju za oslobađanje tako prihvaćenog alata mogu biti obrada bušotine različitim kupkama (npr. uljnim, kiselim, vodenim), udaranje, otpucavanje, odvrtanje uljevo, rezanje pod nategom, torpediranje. U bušotini zaostali dijelovi alata moraju se zaobići koso usmjerenim bušenjem.

Nekontrolirano izbacivanje fluida nakon primarnog cementiranja uvodnih zaštitnih cijevi može nastati zbog nesavršenosti opreme za centriranje, primjene neprikladnog izlaznog toka cementne kaše i neizbježnih štetnih pojava pri vezivanju cementne kaše.

Tako erupcije plina nakon cementiranja nastupaju baš u vrijeme vezivanja cementne kaše u prostoru oko kolone zaštitnih cijevi, usprkos tome što je tlak te kaše koji djeluje na plinonosne naslage veći od tlaka stupca isplake. To treba pripisati povećanju pokretljivosti plinske faze u stijenama pod utjecajem topline razvijene vezivanjem kaše (to je egzoterman proces), pa intenziviranju difuzije plina u kašu, te pojačanju gravitacijskog razdvajanja faza u tom prostoru zbog izdvajanja vode hidratacijom cementa.

To se sprečava primjenom diskontinuiranog vezivanja cementne kaše u smjeru od ušća bušotine prema njenu dnu pomoću dviju vrsta kaša. Pri vrhu se upotrebljava kaša koja brzo veže, gustoće ϱ_{ck}^u , a u ostalom dijelu kanala kaša koja sporije veže, gustoće ϱ_{ck}^s . Visina H_x stupca kaše koja brzo veže izračunava se iz izraza

$$H_x = H_L \frac{\varrho_{ck}^s - \varrho_{ib}}{\varrho_{ck}^s}, \quad (6)$$

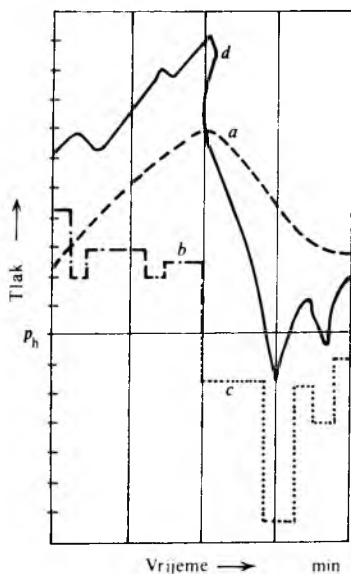
pri čemu je veličina ϱ_{ck}^u , koja je uvjetno zanemarena, iščezla u kritičnom vremenu vezanja cementne kaše u stupcu H_x , pa preostaje djelotvorna razlika između gustoće cementne kaše ϱ_{ck}^s i gustoće isplake ϱ_{ib} , upotrijebljene pri bušenju neposredno prije cementiranja.

Razdiranje stijena može nastati zbog dinamičkih udaraca (sl. 23) pri različitim radovima, posebice tokom spuštanja kolone zaštitnih cijevi. Zbog tih pukotina u stijenama se pojavljuju poteškoće u daljem bušenju. Među ostalim, to su nepovoljni hidrodinamički uvjeti pri održavanju režima ispiranja bušotine, a posebno pukotine onemogućuju jednostepeno cementiranje kolone zaštitnih cijevi. Tada se mora dvostepeno cementirati na osnovi proračuna potrebnog tlaka (X) isplake i najveće moguće visine (Y) stupca cementne kaše. Potrebni tlak isplake (u Pa) računa se iz izraza

$$X = g H_f \frac{\varrho_{ck} - \varrho_{ig}}{\varrho_{ck} - \varrho_{ix}} \varrho_{ix}, \quad (7)$$

gdje je H_f (u m) dubina na kojoj se nalazi pukotina, ϱ_{ck} gustoća cementne kaše, a ϱ_{ig} i ϱ_{ix} gustoće su isplake kojoj se izgubila cirkulacija, odnosno isplake koja nije dopuštala izbacivanje. Najveća moguća visina stupca cementne kaše izračunava se iz izraza

$$Y = H_f \frac{\varrho_{ig} - \varrho_{ix}}{\varrho_{ck} - \varrho_{ix}}. \quad (8)$$



Sl. 23. Karakteristični hidrodinamički udarci pri spuštanju alata u bušotinu. *a* hidraulički tlak od trenja, *b* od ubrzanja, *c* od usporjenja, *d* ukupan tlak na dno bušotine

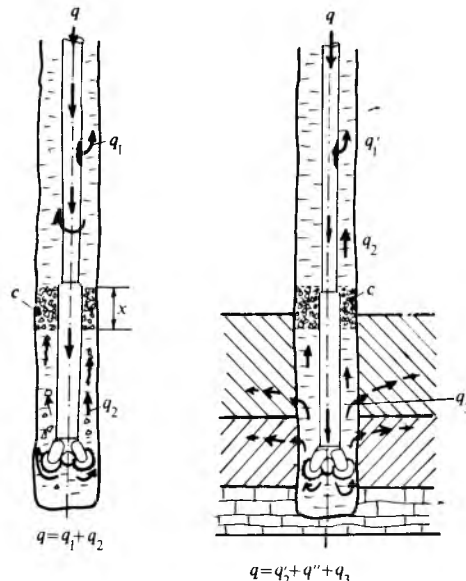
Time je određena i dubina H_{DV} na kojoj treba postaviti uređaj za dvostepeno cementiranje (tzv. DV-uređaj), jer je

$$H_{DV} = H_f - Y. \quad (9)$$

Ako iz bilo kojeg razloga nije provedivo dvostepeno cementiranje, prije ugrađivanja zaštitnih cijevi potrebno je zatvoriti kritično mjesto na kojemu se gubi cirkulacija isplake.

Lomovi alata i drugog pribora za bušenje mogu nastati zbog zamora materijala ili nedovoljne kontrole oštećenja, zbog prekomjernih opterećenja, a i mnoštva drugih razloga. Najčešće se alat i pribor lome zbog oštećenja koja nastaju račvanjem struje isplake (sl. 24). Obično tada ispod oštećenja nastupa prihvata, a zatim lom alata.

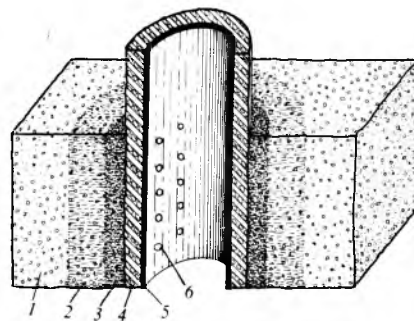
Te se pojave teško uklanjaju. Pokušaji da se uklone često su bezuspješni, pa se nerijetko zaobilaze mjesta lomova koso usmjerenim bušenjem.



Sl. 24. Oštećenje alata za bušenje račvanjem struje isplake. q ukupna struja isplake, q_1 gubitak isplake kroz pukotinu na stijenci šipke, q_2 povratna struja isplake kroz kanal bušotine, q_3 gubitak struje isplake kroz propusni sloj, c čep od nagomilanih krhotina stijene

Oštećenja kolektorskih stijena djeluju na smanjenje propusnosti tih stijena u područjima neposredno oko kanala bušotine, kod otvora (perforacija) na zaštitnim cijevima. Takva oštećenja nastaju raspršivanjem i zbijanjem. Raspršivanjem (sl. 25) smanjuje se propusnost zbog prodora isplake i cementne kaše u pore tih stijena. Zbijanjem se zadržava materijal u tim istim zonama pri pritjecanju fluida iz kolektorskih stijena u bušotinu ako fluid nosi tvari koje mogu začepiti pore. Već prema tlakovima u kanalu bušotine i stijenama te propusnosti stijena oštećenje kolektorskih stijena može i sasvim spriječiti pritjecanje fluida u kanal.

Posebna su oštećenja kolektorskih stijena vertikalne pukotine nastale nekontroliranim razdiranjem od hidrodinamičkih udaraca. One mogu postati komunikacijski putovi među naslagama stijena, što sprečava iskorišćivanje pojedinih naslaga i uspješno cementiranje kolone zaštitnih cijevi.

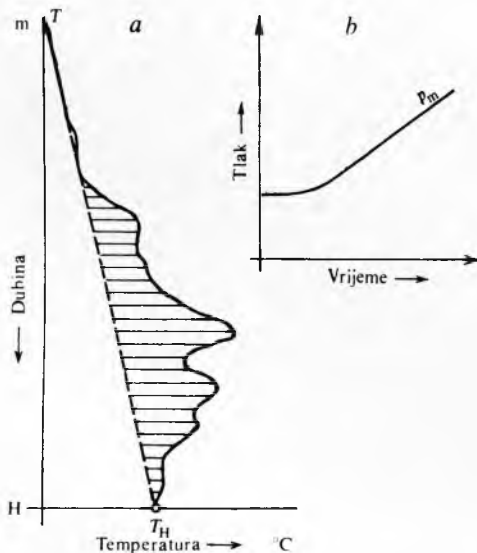


Sl. 25. Model oštećenja kolektorske stijene raspršivanjem. 1 nepromijenjena stijena, 2 zona stijene sa smanjenom propusnošću prodorom isplake, 3 zona stijene s propusnošću smanjenom prodorom cementne kaše, 4 cementna obloga, 5 zaštitna cijev, 6 perforacije

Štoviše, promjene uvjeta protjecanja fluida u ležištu zbog oštećenja kolektora ugljikovodika mogu onemogućiti racionalno iskorišćivanje. Tako, npr., vertikalne pukotine u ležištima nafte s režimom plinske kape mogu uzrokovati preranu pojavu tzv. *plinskih lijevaka* u području perforacija, iako se one nalaze u naftnom dijelu ležišta. Već prema nejednoličnosti razvoja kolektorskih stijena, pri iskorištavanju ležišta s vodonapornim režimom oštećenja kolektorskih stijena više ili manje priječe ostvarenje optimalnog režima dobivanja nafte. U ležištima s režimom u nafti otopljenog plina zbog oštećenja mogu nastati promjene zasićenja kolektora naftom i plinom, te se može komplicirati hidraulički radijalni model višefaznog protjecanja. Oštećenjem kolektorskih stijena mogu se promijeniti mjesta prijelaza laminarnog u turbulentno strujanje s obzirom na os kanala bušotine. To ovisi i o fizikalno-kemijskim svojstvima faza u struji fluida koji priteču u bušotinu i o svojstvima stijene. Pri tom je važan i omjer istodobno dobivenih količina nafte i plina.

Općenito, svako oštećenje kolektorskih stijena zbog radova na bušotinama vrlo negativno utječe na režim iskorišćivanja ležišta, pa je potrebno tako izvoditi te radove da se ta oštećenja ograniče na minimum, a kad već nastanu potrebno ih je pokušati ispraviti. U praksi se za to upotrebljavaju mehanički (npr. kontrolirano hidrauličko razdiranje stijena, erozijsko perforiranje) i kemijski postupci (obrada solnom, fluorovodičnom i drugim kiselinama), a kad su oštećenja već nastala tzv. *deblkadama emulzijskih oštećenja* i obradom *otopinama tenzida*.

Štetni termodinamički učinci pri radovima u ležištima ovise o tlakovima i temperaturama od ušća bušotine (p_a , T_a) do dosegnute dubine (p_x , T_x), a prije svega ovise o geotermičkom gradijentu i toplinskoj vodljivosti stijena. Tako u prstenastom prostoru oko zaštitnih cijevi mogu biti dosegnute vrlo visoke temperature (sl. 26a) djelovanjem topline koja se oslobađa pri vezivanju cementne kaše. Zbog takva i geotermičkog zagrijavanja isplake u koloni tlak p_m na cementacijskoj glavi (sl. 26b) može narasti do vrijednosti koje uzrokuju oštećenja ili lomove, pa i erupciju.



Sl. 26. Porast temperature (a) i tlaka (b) u ušću bušotine zbog geotermičkog zagrijavanja i oslobađanja topline vezivanja cementne kaše

Zbog elastičnosti čelika i zbog smanjenog tlaka p_m , a nakon očvršćivanja cementne kaše oko kolone zaštitnih cijevi, mogu nastati mikropukotine kroz koje kasnije može istjecati plin iz kolektorskih stijena u atmosferu. Te se sitne pukotine ne mogu zatvoriti, jer u njih ne mogu prodrijeti kapljevine koje služe za brtvenje, pa je za vrijeme vezivanja cementne kaše potrebno održavati porast tlaka p_m na minimalnim vrijednostima.

Među ostalim štetnim termodinamičkim učincima pri radovima u bušotinama osobito su nepovoljni oni koji se pojavljuju pri tzv. indirektnom cementiranju prstenastog prostora oko ušća

dubokih, tzv. vrućih bušotina (u kojima vladaju temperature i više od 200°C), kad ukupna dobava sisaljki agregata za cementiranje nije usklađena s prigušivanjem dotoka isplake na izlazu iz glave za cementiranje.

Posebice, kad je isplaka koja se istiskuje lakša od cementne kaše koja se utiskuje, može nastati nepovoljan oblik zacementiranog prostora oko kolone zaštitnih cijevi ili propadanje cementne kaše (pri radu sisaljki bez opterećenja). Osim toga, uz takav režim cementiranja može u cementnu kašu prodrijeti zrak kroz spojeve i gibljiva koljena tlačnih vodova zbog podtlaka u njima.

Osim toga, u tim uvjetima mogući prodor plina u cementnu kašu u prstenastom prostoru olakšava propadanje dijela njena stupca ispod plinonosnih stijena. Djelovanjem toga plina izgleda kao da se taj dio cementne kaše razvlači. Taj je proces latentan, jer se može činiti da se tlak na mjestu dotoka isplake povećava zbog povećanja hidrauličkih otpora u kružnom toku kapljevina (isplake, razdjelnog fluida i kaše).

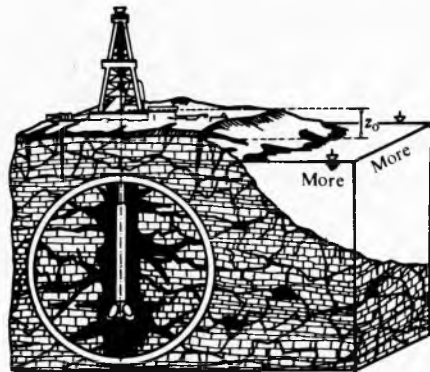
Da bi se te pojave spriječile, potrebno je prigušiti isplaku na ušću bušotine i održavati pretlak dobave cementne kaše.

Propadanje alata kroz pukotine i kaverne zapaža se naglim povećanjem opterećenja na kuki. Vertikalno (osno) opterećenje na dlijeto iščezava ($P_{od} = 0$). Nekada je nakon toga moguć nastavak bušenja, ali obično je ometen poteškoćama, npr. gubitkom cirkulacije isplake, nemogućnošću čišćenja dna bušotine od krhotina stijena, prihvatom alata zarušenim stijenama.

Tako se nekada alat prihvaćen zarušenim stijenama može osloboditi nategom i hidrauličkim udarom u zarušenim stijenama, što se postiže protiskivanjem vode (isplake) pod velikim tlakom i naglim prekidom protiskivanja. To nije moguće kad su u blizini dlijeta otvoreni dijelovi kaverne u kojima se gubi kapljevina. Tada se pokušava osloboditi alat udarcima i različitim kupkama.

Uklinjenje alata u pukotine koje ga znatno otklanjaju od vertikalne najčešće završava lomom alata ili njegovim odsijećanjem na povoljnom mjestu, gdje se postavlja cementna pregrada s koje se nastavlja koso usmjereno bušenje. Ponekad ni to ne daje željene rezultate.

Prirodno protjecanje voda kroz sustav pukotina i kaverne karakteristična je pojava u nekim područjima, npr. u Dinaridima i jadranskom podmorju. Za takve je sustave karakteristična međusobna povezanost kaverne i pukotina i njihova povezanost s morem (sl. 27), pa kapljevina kroz njih protječe kao među spojenim posudama u ovisnosti o gradijentu tlaka, temperaturi i koncentraciji soli.



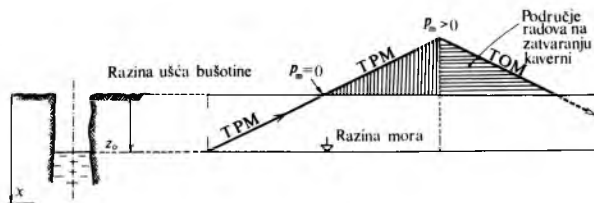
Sl. 27. Model sustava kaverne i pukotina priobalnih i podmorskih naslaga stijena

Dakako, to sprečava ispiranje, pa je potrebno zatvoriti kaverne kroz koje protječe voda. To je zatvaranje veoma uspješno tzv. postupkom TPM-TOM patentiranim u nas.

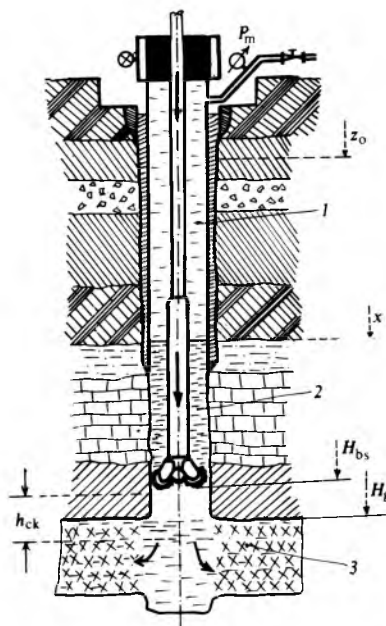
TPM i TOM su akronimi režima tlakova i razine morske vode u kanalu bušotine nazvanih *tehničkom plimom* i *tehničkom osekom mora*. TPM je režim (sl. 28) koji se dobiva kad se, utiskivanjem kapljevine lakše od morske vode, razina vode u bušotini spusti do razine x , pri čemu pretlak mjeren na dotoku kapljevine naraste na neku dovoljno visoku vrijednost $p_m > 0$.

Prije utiskivanja kapljavine na tom mjestu vladao je pretlak $p_m = 0$. Pod TOM se razumijeva režim u kojemu taj pretlak opada, pa opet dostigne vrijednost $p_m = 0$.

Ostvarenjem režima TPM srećava se odnošenje cementne kaše prirodnim protjecanjem vode kroz kavernu, što omogućuje da se ona zatvori cementiranjem, postupkom prikazanim na sl. 29, u režimu TOM.



Sl. 28. Princip ostvarivanja tehnike plime mora na ušću bušotine spuštanjem razine mora u bušotini od z_0 na x utiskivanjem kapljavine lakše od morske vode



Sl. 29. Princip zatvaranja kaverni postupkom TPM-TOM. 1 utisnuta kapljavina, 2 morska voda, 3 cementna kaša, H_{bs} dubina na kojoj je dlijeto, H_g dubina na kojoj se gubi isplaka, h_{ck} visina stupca cementne kaše

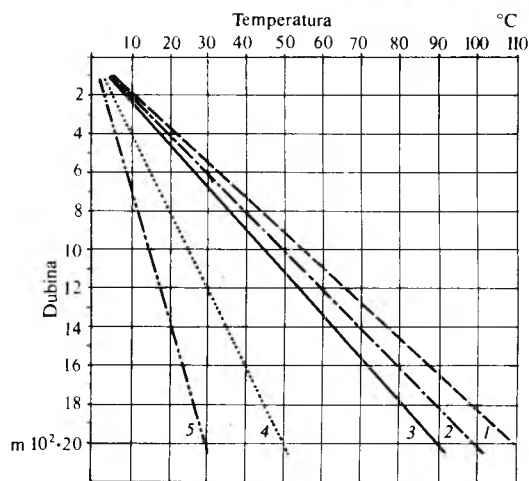
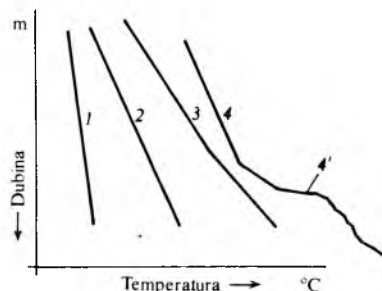
Ta je metoda uspješna, osobito kad se primjenjuje postupno s povećanjem dubine bušenja. Poteškoće se pojavljuju kad je potrebno istodobno zatvoriti dvije ili više međusobno udaljenih kaverna, i kad među njima postoji veza kroz bušotinu. Nakon zatvaranja (tzv. *premošćenja*) kritičnog mjesta u bušotini nastavlja se bušenje, najprije kroz cementnu pregradu i ponovno se uspostavlja cirkulacija isplake. Kad dlijeto naiđe na sljedeću kavernu, postupak se ponavlja.

Temperatura stijena vrlo je važna karakteristika ležišta, jer ona utječe na tehnologiju bušenja, osobito u vrlo vrućim naslagama. *Geotermički gradijent* ($^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$) je razlika temperature stijena na vertikali kroz litosferu udaljenih 100 m, ali često i razlika razina na toj vertikali na kojima se temperatura razlikuje za 1°C . Tada gradijent ima dimenzije $\text{m}/^{\circ}\text{C}$ i predstavlja nagib linija u dijagramima na sl. 30 i 31.

Već prema izradbi bušotina dubljih, a ponekad i pličih, od 4 km u područjima karakteriziranim geotermičkim gradijentom, poput onog označenog sa 3 na sl. 30, pojavljuju se brojne poteškoće. Tada se mogu upotrijebiti samo uljne isplake koje su stabilne na tim temperaturama. Geofizička su mjerenja znatno otežana a iskušavanja izdašnosti bušotina riskantna i najvjerojatnije bezuspješna. Cementiranje kolona zaštitnih cijevi može se uspješno provesti na temperaturama do 177°C . Za radove

na još višim temperaturama potrebno je pronaći specijalne mješavine cementa. Uspjeh u perforiranju propucavanjem zaštitnih cijevi i cementnog obloga također ovisi o temperaturi u bušotini i zadržavanju perforatora u njoj, a u erozijskom perforiranju o stabilnosti nosioca abraziva. Također i uspjeh u kemijskoj i mehaničkoj obradi kolektora ugljikovodika u tim uvjetima ovisi o stabilnosti radnih fluida na visokim temperaturama.

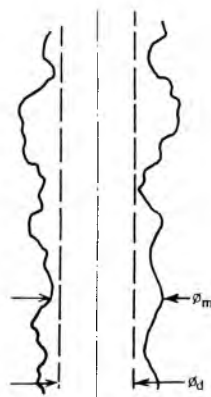
Sl. 30. Promjena temperature s dubinom litosfere u različitim područjima. 1 promjene s niskim, 2 srednjim, 3 visokim i promjenljivim, 4 visokim i nenormalnim geotermičkim koeficijentom, 4' temperaturna anomalija



Sl. 31. Promjene temperature s dubinom litosfere naftonosnih područja Jugoslavije i njihovi termički gradijenti. 1 dravska potolina ($5,5^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$), 2 murska potolina i istočna Slavonija ($5,0^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$), 3 savska potolina ($4,5^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$), 4 podmorje Jadrana ($2,5^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$), 5 Dinaridi ($1,5^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$)

Za rješavanje tih problema potrebna su istraživanja. Od uspjeha u tome zavisi da li će se moći definirati ekonomska vrijednost ležišta ugljikovodika s visokim temperaturama i njihova rentabilna eksploatacija. To vrijedi i za duboke naslage Panonskog bazena.

Štetni hidraulički učinci u bušotini prije svega su posljedica svojstava stijena kroz koje se buši. Neke su od tih stijena sasvim nevezane, neke slabo vezane, a neke veoma čvrste. Neke se otapaju u isplaki, a neke bubre upijanjem kapljavine, pa se zarušavaju. Zbog toga promjer bušotine nigdje ne odgovara promjeru dlijeta (sl. 32). Zajedno s vrtnjom alata, nje-



Sl. 32. Proširenje kanala bušotina. ϕ_d promjer dlijeta, ϕ_m mjerni promjer kanala

govom ekscentričnošću u kanalu i drugim činiocima ta proširenja i suženja uzrokuju vrlo komplicirano uzlazno vrtložno strujanje, za koje je vrlo teško izraditi prikladan model.

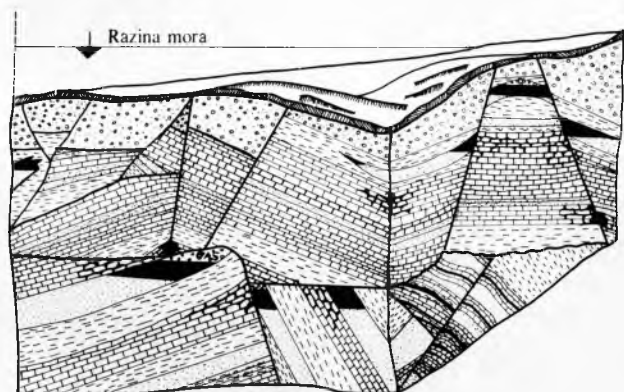
Takvo strujanje ima štetne posljedice jer su brzine strujanja u proširenjima manje, pa centrifugalna sila odbacuje krhotine na periferiju. Tamo se one gomilaju stvarajući čepove restresitog materijala koji se taloži kad se obustavi ispiranje. Ta je pojava osobito izražena kad se za ispiranje upotrebljava morska voda, kao npr. pri bušenju u priobalnim područjima Dinarida.

Osim toga, proširenja bušotine štetno djeluju pri cementiranju kolone zaštitnih cijevi, jer se ostvaruje nepotpuna zamjena isplake cementnom kašom u prstenastom prostoru i jer se pojavljuju brazde cementne kaše, čemu doprinosi i ekscentričnost zaštitnih cijevi. Tako nastaje nepotpun spoj kolone sa stijenkama kanala, što kasnije stvara putove za komuniciranje među naslagama stijena i za prodor plina u prostor među kolonama, pa i do površine.

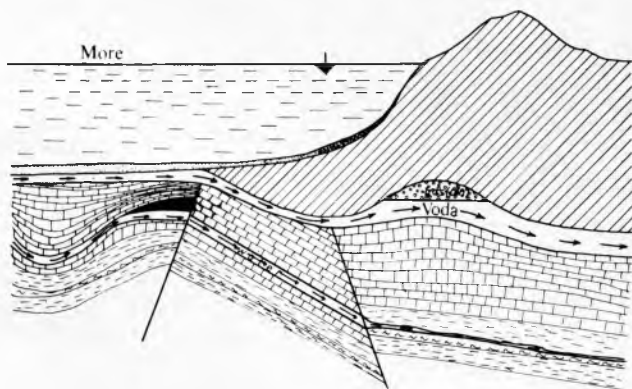
Osim toga, proširenjem i suženjem bušotina povećavaju se hidraulički otpori u njoj uz djelomični gubitak cirkulacije. Pri tom se može činiti da je čišćenje dna bušotine djelotvorno. Međutim, zapravo se krhotine nagomilavaju sve do kritične mjere kad nastupa prihvrat i lom alata, potpuni gubitak cirkulacije kapljevina za ispiranje i druge nepravilike.

Posljedice štetnih hidrauličkih učinaka uklanjaju se složenim metodama (v. *Bušenje na veliku dubinu*, TE 2, str. 558) koje su osnova svih tehničkih rješenja u izradbi dubokih bušotina.

Složenost geološke strukture istraživanog područja često još dalje komplicira opisane probleme. Takvu složenost prikazuju modeli moguće geološke strukture naftonosnog podmorja na sl. 33 i 34.



Sl. 33. Model moguće geološke strukture nekog naftonosnog podmorja koje se istražuje (crna polja označuju ležišta nafte)



Sl. 34. Model mogućeg zaostajanja ugljikovodika unutar sustava kaverni i pukotina nekog podmorja (crno polje označuje ležište nafte, a polje ispunjeno kružićima ležište plina)

Energijski sustavi takvih dislociranih ležišta u naftonosnim dijelovima litosfere zavise od mnoštva međusobno povezanih poznatih i nepoznatih činilaca koji na različite načine utječu na istraživanje i eksploataciju. Ti su činioci sve brojniji i među njima je sve više nepoznatih što se dublje buši.

Bušenje u istraživanju i eksploataciji ležišta nafte i plina u Jugoslaviji. Pokriće potrošnje vlastitom proizvodnjom nafte i plina u Jugoslaviji nije veliko, ali ni zanemarljivo. Tako je 1979. vlastitom proizvodnjom pokriveno 25% potrošnje nafte. Od toga je $\sim 3/4$ proizvedeno postrojenjima zagrebačkog poduzeća INA-Naftaplin, a skoro sav ostatak postrojenjima novosadskog poduzeća Naftagas (tabl. 4). Ta su poduzeća ujedno i jedini jugoslavenski proizvođači prirodnog plina (tabl. 5).

Tablica 4
PROIZVODNJA NAFTE U JUGOSLAVIJI 1978—1981 (10^3 t)

Proizvođač	1978.	1979.	1980.	1981.
INA-Naftaplin	2931	2972	3056	3141
Naftagas	1140	1168	1183	1244
INA-Nafta (Lendava)	5	5	5	5
Jugoslavija	4076	4145	4244	4390

Tablica 5
PROIZVODNJA PRIRODNOG PLINA U JUGOSLAVIJI 1978—1981 (10^6 m³)

Proizvođač	1978.	1979.	1980.	1981.
INA-Naftaplin	934	806	983	1169
Naftagas	996	1049	876	1061
Jugoslavija	1930	1855	1859	2230

Međutim, smanjivanjem ležišne energije ležišta u Panonskom bazenu, iz kojih su dobivene sve te količine nafte i prirodnog plina, smanjit će se domaća proizvodnja u dosta bliskoj budućnosti ako se ne otkriju nova iskoristiva ležišta. Ako se isključi jadransko podmorje, koje kao i druga podmorska naftonosna područja ima posebne karakteristike, pa ga treba odvojeno promatrati, perspektivna su područja dublje naslage stijena u litosferi Panonskog bazena i Dinaridi, gdje vladaju mnogo teži uvjeti i za istraživanje i za eksploataciju ležišta ugljikovodika.

Tako je bušotinom Brač-1 β na dubini od 6047 m dosegnuto ležište sumporovodika pod tlakom 110 MPa. Tako visoki tlak čini velike poteškoće u istraživanju ležišta koja bi na toj lokaciji mogla zalijegati i na mnogo većim dubinama (7...8 km, pa i dublje). Na nekim perspektivnim područjima Panonskog bazena, npr. u Molvama i Kalinovcu, već spomenuti visoki geotermički gradijenti čine poteškoće jer su prilike općenito nepovoljnije nego u većini ležišta na sličnim dubinama u svijetu (tabl. 6).

Tablica 6
USPOREDBA OSNOVNIH KARAKTERISTIKA NEKIH DUBOKIH LEŽIŠTA PLINA U SVIJETU

Zemlja	Dubina m	Tlak MPa	Temperatura °C	Sastav plina, %			
				metan	ugljik (IV)- oksid	dušik	sumporovodik
Austrija	3400	34,5	112	93	3,17	0,63	2,8
	6009	60,3	176	83,98	10,95	1,10	2,45
Bugarska	3290	34,0	114	51,96	5,2	3,76	—
Italija	3157	36,8	92,5	9,34	75,87	1,26	—
Rumunjska	3710	37,5	175	96,00	0,12	0,2	—
	3850	39,0	175	94,90	—	0,45	—
Francuska	4350	67,8	130	69,23	10,0	—	15,23
	4950	49,0	160	77,81	8,52	0,44	5,84
SR Njemačka	3600	46,8	152	69,34	2,59	27,26	—
Alžir	3500	48,2	120	60,7	1,5	—	—
Australija	4200	42,4	138	88,6	2,81	5,60	—
	4270	46,1	119	76,9	9,4	0,6	—
Novi Zeland	3600	45,5	147	41,4	47,5	0,46	—
SAD	4294	41,5	113	93,3	0,35	0,25	—
	3846	38,0	121	79,9	0,7	1,5	—
	6050	63,7	179	90,6	7,1	2,1	—
	4670	67,5	114,4	80,36	0,55	—	—
	4758	94,4	137,8	92,0	1,4	—	—
	4117	76,8	136,7	87,0	1,1	—	—
Jugoslavija	5500	63,8	161,1	50,3	6,4	3,2	—
	3400	50,0	175	68,9	24,3	1,4	—

Velike poteškoće u istraživanju novih ležišta ugljikovodika u Jugoslaviji zbog složenih i teških uvjeta zalijeganja nosilaca već su u prošlosti zahtijevale, a u budućnosti će zahtijevati i više novih metoda. Mnoge od tih metoda, naime, nisu bile ranije poznate u svijetu. Zbog toga su ulaganja u istraživanje domaćih ležišta ugljikovodika velika (tabl. 7).

Prema predviđanjima zasnovanim na rezultatima tih istraživanja očekuje se da će se u sljedećih deset godina proizvodnja nafte tek neznatno povećati (tabl. 8), ali će proizvodnja prirodnog plina ostvariti znatnije povećanje (tabl. 9).

Treće razdoblje (1960—1968) karakterizirano je svestranim složenim istraživanjima mnogih podmorja, što su poduzeta na osnovi međunarodnih programa, a koja su obavile ekspedicije više država (osobito SAD, SSSR, Engleske, Kanade, Australije). Ta su istraživanja obuhvaćala proučavanje reljefa i tektonike dna, toplinskih uvjeta, te magnetska, gravimetrijska i seizmička mjerenja. Izrađeno je ~8500 bušotina. U većini istraženih podmorja otkrivene su bogate akumulacije ugljikovodika. Iz 261 ležišta proizvedeno je ~255 milijuna tona nafte i $90 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ plina (~17%, odnosno ~10% od ukupne svjetske proizvodnje).

Četvrto razdoblje (1969—1974) karakterizirano je bušenjem u oceanskom podmorju i utvrđivanjem perspektivnih područja ne samo na šelfovima nego i u drugim tektonsko-batimetrijskim elementima dna. Samo su ekipe SAD (1968—1973) sa 289 pozicija izradile 450 bušotina ukupne duljine 128145 m, od

Tablica 7
ISTRAŽNA I EKSPLOATACIJSKA BUŠENJA U JUGOSLAVIJI 1978—1981.

		INA-Naftaplín				Naftagas				Ukupno			
		1978.	1979.	1980.	1981.	1978.	1979.	1980.	1981.	1978.	1979.	1980.	1981.
Obavljena bušenja (10^3 m)	Istražna	102,4	57,7	60,4	80,7	68,1	58,6	70,9	56,6	170,5	116,3	131,3	137,3
	Eksplatacijska	95,3	132,2	135,8	121,0	41,8	62,1	61,5	72,1	137,1	194,3	197,3	193,1
	Ukupno	197,7	189,9	196,2	201,7	109,9	120,7	132,4	128,7	307,6	310,6	328,6	330,4
Broj izrađenih bušotina	Istražnih	51	27	34	45	39	28	33	25	90	55	67	70
	Eksplatacijskih	64	85	77	77	25	36	42	49	89	121	119	126
	Ukupno	115	112	111	122	64	64	75	74	179	176	186	196
Prosječni broj garnitura u radu		15,2	15,4	15,7	16,5	8,5	9,0	10,0	9,2	23,7	24,4	25,7	25,7
Izbušeno po garnituri (10^3 m)		13,1	12,3	12,5	12,2	12,9	13,4	13,2	14,0	13,0	12,7	12,8	12,9

Tablica 8
PLAN PROIZVODNJE NAFTE U JUGOSLAVIJI ZA RAZDOBLJE OD 1981—1990. (10^3 t)

Godina	INA-Naftaplín	Naftagas	Uža SR Srbija	Ukupno
1981.	3 232	1 225	—	4 457
1982.	3 280	1 300	—	4 580
1983.	3 328	1 380	—	4 708
1984.	3 377	1 420	—	4 797
1985.	3 425	1 500	—	4 925
1986.	3 474	1 500	—	4 974
1987.	3 522	1 420	36	4 978
1988.	3 571	1 350	34	4 955
1989.	3 619	1 200	33	4 852
1990.	3 667	1 100	31	4 798

Tablica 9
PLAN PROIZVODNJE PRIRODNOG PLINA U JUGOSLAVIJI ZA RAZDOBLJE OD 1981—1990 (10^6 m^3)

Godina	INA-Naftaplín	Naftagas	Uža SR Srbija	Ukupno
1981.	1 400	1 270	—	2 670
1982.	1 800	1 350	—	3 150
1983.	2 000	1 500	—	3 500
1984.	2 200	1 550	—	3 750
1985.	2 400	1 650	—	4 050
1986.	2 500	1 650	30	4 180
1987.	2 600	1 700	75	4 375
1988.	2 700	1 650	100	4 450
1989.	2 800	1 660	90	4 550
1990.	2 900	1 600	80	4 580

Bušenje u istraživanju i eksploataciji podmorskih ležišta ugljikovodika sve je važnije, jer ne samo što se u tim ležištima nalazi ~23% svih do sada utvrđenih iskoristivih rezerva nafte i što je udio proizvodnje nafte iz tih ležišta u svijetu velik (u 1979. iznosio je ~18,5%), nego i što se ocjenjuje da je u njima 40—50% svih još neotkrivenih svjetskih rezerva.

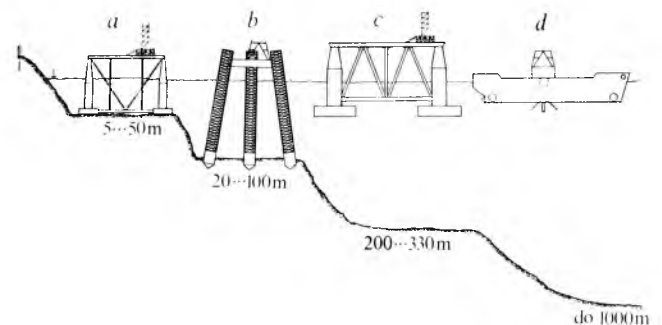
Povijest istraživanja i eksploatacije ležišta ugljikovodika u podmorju može se podijeliti u nekoliko razdoblja. U prvom od njih (1873—1927) poduzimala su se samo geološka istraživanja. Druge metode istraživanja ležišta ugljikovodika u podmorju nisu bile tada poznate. Ipak su se, međutim, izradivale konturne bušotine u područjima gdje su se ležišta pod kopnom protezala u podmorje.

Drugo razdoblje (1928—1959) karakterizirano je geološkim istraživanjem i geofizičkom prospekcijom recentnih naslaga, sedimentacijskih bazena i uvjeta nastajanja ležišnih zamki. Prva takva istraživanja podmorskih ležišta ugljikovodika provedena su tridesetih godina u Kaspijskom moru, pa 1940. god. u Meksičkom zaljevu i 1949. uz obale Meksika. Već tada je otkriveno mnogo ležišta, što je bilo povod za održavanje Konferencije OUN o morskom pravu 1958. god. na kojoj je donesena Ženevska konvencija o priobalnom podmorju (šelfu).

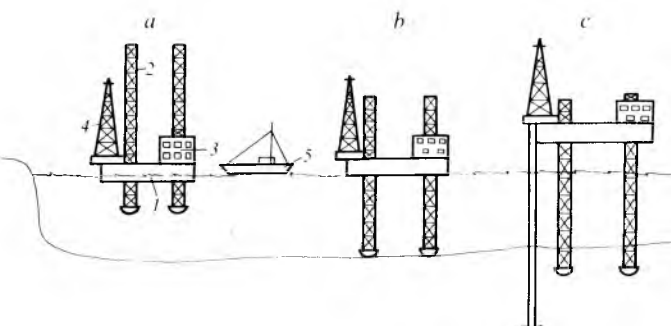
čega 50513 m jezgrovanih, u dubinama mora do 6243 m, a u podmorju do 1300 m. Ta su istraživanja prije svega omogućena razvojem postrojenja za bušenje u teškim režimima koji vladaju na moru (velike dubine vode, visine valova, plima i oseka, klimatski i meteorološki uvjeti), i djelotvornim iskorištenjem njihovih rezultata obradom elektroničkim računalima.

I. Ibrahimpašić

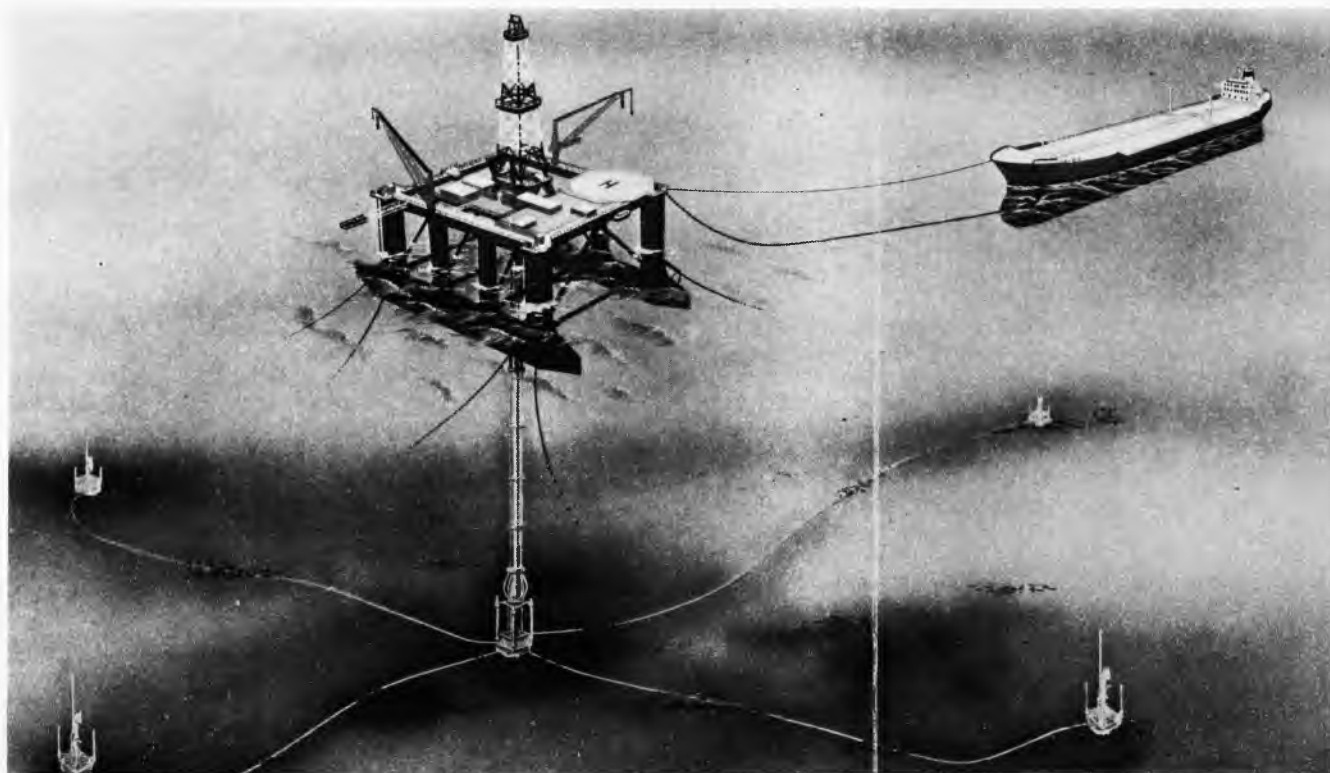
Već prema dubinama mora za istraživanje bušenjem i eksploataciju ležišta ugljikovodika u podmorju upotrebljavaju se različite platforme i brodovi (sl. 35). U posljednje vrijeme pretežno se istražuju ležišta ugljikovodika u podmorju pličih mora. Veliki uspjeh tih istraživanja otkriće je velikih ležišta ugljikovodika u podmorjima Nizozemske i Sjevernog mora.



Sl. 35. Osnovni principi konstrukcije platformi za bušenje u podmorju. a) uronjena splav, b) poduprta platforma, c) poluuronjena platforma, d) brod platforma



Sl. 36. Stabilna (jack-up) platforma za bušenje na vodama. a) tegljenje, b) spuštanje nogu, c) bušenje (nakon podizanja pontona na nogama). 1 ponton, 2 noga, 3 helikopterska platforma, 4 toranj s postrojenjem za bušenje, 5 tegljač



Sl. 37. Eksploatacijska platforma H-3 grupe Aker na crpljenju nafte iz sustava bušotina s podvodnim ušćima

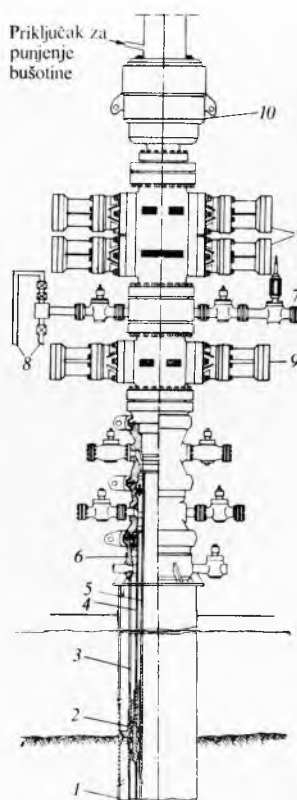
Za istraživanja ležišta ugljikovodika bušenjem i njihovu eksploataciju na takvim morima najvažnije su poduprte (stabilne) platforme. To su tegljenice obično s tri noge koje se mogu podizati i spuštati i na kojima se može podizati ponton platforme na poziciji bušenja (sl. 36). Pri tegljenju noge su uzdignute, a na lokaciji se spuštaju i zarivaju u dno. Zatim se ponton platforme na nogama podiže u radni položaj, u kojemu razmak između njegovog dna i površine mora treba biti nešto veći od najveće očekivane visine valova. Općenito su platforme za eksploataciju ležišta ugljikovodika u podmorju, pa i poduprte, opskrbljene svim instalacijama, postrojenjem za crpljenje i za pripremu transporta na kopnu. Njihova oprema smještena je na vrlo ograničenom prostoru i ograničena je nosivošću platforme. Platforme su rešetkaste čelične konstrukcije, ponekad su to konstrukcije od armiranog betona s čeličnim palubljem. Omjer masa njihove nosive konstrukcije i korisnog tereta doseže i do 2:1.

Danas se poduprte platforme mogu upotrijebiti za bušenje pod vodama dubokim do 160 m. Za bušenje pod dubljim vodama (do 330 m) moraju se upotrijebiti poluuronjene platforme (sl. 37) montirane na balastnim rezervoarima koji uz to imaju i važnu funkciju stabilizacije tih objekata na valovima i vjetru. Te se platforme održavaju iznad bušotina sidrima i dinamičkim pozicioniranjem pomoću uređaja satelitske navigacije (v. *Elektronika, uređaji i sistemi*, TE 4, str. 370). Za bušenja pod još dubljim vodama upotrebljavaju se brodovi platforme.

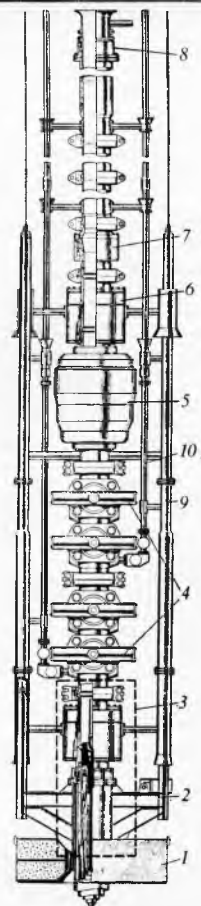
U plićim morima ušća bušotina izvode se na površini (sl. 38), a u dubljim postavljaju na dno (sl. 39), često uz međusobno povezivanje fleksibilnim vodovima. To se obavlja vrlo složenim tehničkim operacijama.

Općenito s dubinom mora rastu tehničke poteškoće i troškovi eksploatacije ležišta nafte pod njegovim dnom. Očekuje se da će nova tehnička rješenja skoro omogućiti dobivanje nafte iz ležišta pod morima dubokim do 2000 m. Vjerojatno će pri tom najviše truda biti uloženo da se ta rješenja učine ekonomičnima.

Jedan je od najkrupnijih tehničkih problema sustava za eksploataciju nafte iz podmorja njihova zaštita od korozije. Tako je, npr., za zaštitu od korozije velike platforme u Sj-



Sl. 38. Oprema ušća bušotine iznad morske površine. 1 konduktorska kolona, 2 uređaj za vješanje kolone i hidraulička spojnica, 3 uvodna kolona, 4 i 5 prva i druga tehnička kolona, 6 glava bušotine, 7 ulov za punjenje bušotine, 8 razvodnik za gušenje bušotine, 9 preventeri, 10 Hydril preventer



Sl. 39. Oprema ušća bušotine na morskom dnu. 1 osnovna ploča, 2 osnovna vodilica, 3 uređaj za vješanje kolone i hidraulička spojnica, 4 sklop preventera, 5 Hydril preventer, 6 hidraulička spojnica, 7 zglobna spojnica, 8 teleskopska izljeva cijev, 9 vodilice za navođenje opreme pri ugrađivanju, 10 priključci za punjenje i gušenje bušotine

vernom moru (to su najveće platforme, mase veće od 50 tisuća tona) potrebno 50 t cinkovih žrtvenih anoda i 70 t zaštitnih boja.

Ni sva kopnena ležišta, a ni sva otkrivena podmorska ležišta ugljikovodika nisu iskoristiva. Tako, npr., samo manje od 50% otkrivenih ležišta u Sjevernom moru dolazi u obzir za eksploataciju. U nekim područjima podmorja ni jedno od otkrivenih ležišta nije iskoristivo zbog premaleni rezervi ili nepovoljnih karakteristika stijena. Zbog velikih troškova izradbe bušotina u podmorju u pokusnoj proizvodnji i za dobivanje najvažnijih podataka o ležištu izrađuju se grmovi razradnih i proizvodnih bušotina.

Iako su istraživanja podmorskih ležišta nafte u svijetu već dosad bila opsežna, s obzirom na velika preostala neistražena područja, može se reći da su tek počela. Istražen je tek neznatan dio akvatorija, pretežno u priobalnim područjima u kojima se struktura podmorja ne razlikuje bitno od litosfere na kopnu. Vjerojatno će se u bliskoj budućnosti intenzivnije istraživati ležišta u dubokom podmorju gdje su prilike bitno različite.

I. Ibrahimpašić Z. Singer

Bušenje u našem dijelu jadranskog podmorja. Bušenje pri istraživanju ležišta ugljikovodika u našem dijelu jadranskog podmorja potaknuto je nalaskom iskoristivih rezerva plina u talijanskom dijelu. Prva su seizmička mjerenja u našem dijelu provedena već 1968. god. na osnovi rezultata ranijih istraživanja u priobalnim kopnenim područjima (vanjskim Dinari-dima i na otocima).

Prvo istraživanje bušenjem našeg dijela jadranskog podmorja otpočelo je 4. rujna 1970. s unajmljene francuske poduprte platforme *Neptune* u području srednjojadranskog praga. Tom prvom bušotinom J-1 (Jadran 1) dosegnuta je dubina od 2439 m. Raskrivene su kvartarne i tercijarne, a zahvaćene su me-

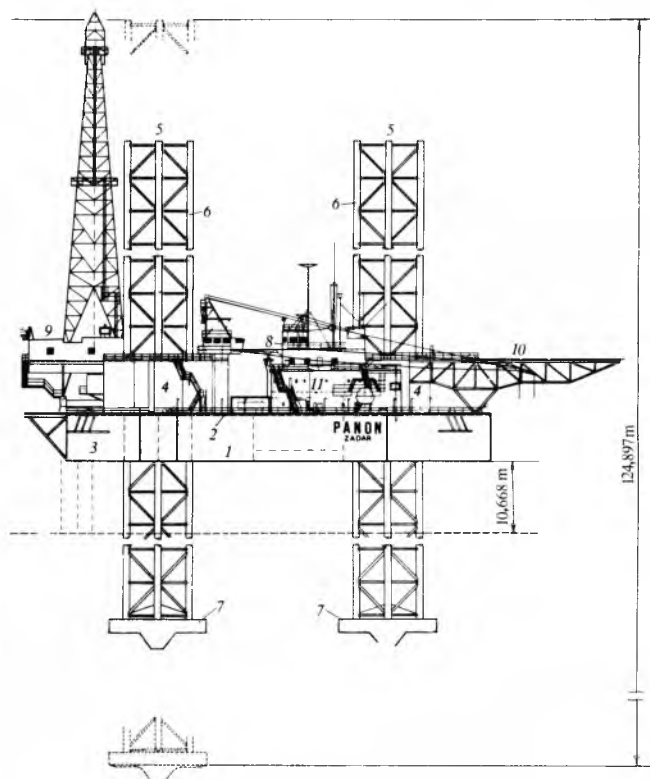
zozojske naslage stijena. U kvartarnim stijenama utvrđeni su tragovi plina. Do 1975. god. izrađeno je još devet bušotina, od kojih su sa pet otkrivena ležišta plina.

Zbog vrlo intenzivnog istraživanja bušenjem u podmorjima čitavog svijeta u to doba skoro su sva za to raspoloživa postrojenja bila angažirana na duže vrijeme, pa su dalja doma-ća istraživanja podmorja bušenjem morala biti obustavljena do nabavke vlastite platforme. S tom (poduprtom) platformom (*Panon*, sl. 40) domaće je istraživanje podmorja bušenjem nas-tavljeno 9. lipnja 1977.

Konstrukcija platforme *Panon* (sl. 41) karakterizirana je, kao i konstrukcije svih platformi te vrste, trokutastim oblikom pontona koji je prikladan za tegljenje. Platforma je duga 63,273 m, a stražnji je kraj širok 54,222 m i visok 6,755 m. Na sredini stražnjeg kraja nalazi se za 8,56 m uvučeni prostor, širok 15,24 m, za smještaj postrojenja za bušenje. Dno je pontona dvostruko i u njemu su spremnici za industrijsku vodu i gorivo. Pokrov pontona je ujedno i glavna paluba platforme. Prostor između dvostrukog dna i glavne palube iskorišten je za smještaj spremnika vode za piće i morske vode, te najvećeg dijela potrebne opreme (električni generatori, sisaljke za isplaku, industrijska, otpadna i voda za piće, balast, kompresori, postrojenja za desalinaciju morske vode, silosi za cement, strojevi za cemen-tiranje, spremnici za isplaku).



Sl. 40. Pogled na platformu Panon u radu, sa stražnje strane



Sl. 41. Osnova konstrukcije platforme Panon. 1 ponton, 2 glavna paluba, 3 prostor za bušenje, 4 kućišta sustava za dizanje, 5 noge, 6 glavni cijevni nosači, 7 papuče, 8 most za upravljanje sustavom za dizanje, 9 toranj sa supstrukturom, 10 helikopterska paluba, 11 stambeni trakt

Na glavnoj je palubi stambeni trakt za 58 osoba oprem-ljen i svlačionicama, radnim prostorijama, ambulantom i uređaji-ma za klimatizaciju. Na njemu je most s uređajima za upravlja-nje sustavima za dizanje i spuštanje nogu, odnosno platforme, smještenim u tri kućišta visoka 7,63 m kroz koja prolaze noge.

Noge su te platforme duge 124,968 m, ne računajući donji dio papuče koji ima oblik krnje piramide i dug je 2,43 m. Noge su rešetkasta konstrukcija kvadratnog presjeka sa stranicom od 6,705 m, sa četiri glavna nosača. Izvana su uzduž oba glavna nasuprotna nosača svake noge zavarene zupčaste letve. One su spregnute sa zupčanicima uređaja za podizanje i spuštanje.

Sa svakom letvom spregnuto je po 6 zupčanika pogonjenih elektromotorima (15 kW, 600 V, 60 Hz, brzine vrtnje 1800 min^{-1}). Prijenosni omjer tih sustava jest 1:8786,5. Time se postiže brzina podizanja i spuštanja pontona od 0,335 m/min.

Papuče, koje služe za ležaje nogu, zapravo se rezervoari promjera 14,63 m, visine 1,82 m s krnjom piramidom na dnu, koja služi za prodiranje u dnu i uklanjanje prihvaćenog materijala pri dizanju. Opskrbljene su sustavom za punjenje balastnom vodom, za pražnjenje i mlaznicama za olakšanje izvlačenja. Konstruirane su za maksimalno specifično opterećenje od 195 t/m^2 .

Toranj za bušenje sa supstrukturom, visok 58,80 m, pomičan je nad uvučenim dijelom stražnje strane pontona toliko da to omogućuje izradbu devet bušotina s jedne pozicije platforme.

Na glavnoj palubi smještena je još i ostala oprema: šipke i cijevi, sidrena vitla, jedinice za elektrokarotazna mjerenja, uređaji za čišćenje isplake kao što su vibrator, uređaji za uklanjanje pijeska i silta (desander i desilter), a na njenu prednjem dijelu i helikopterska paluba.

S platforme Panon dosad je u našem dijelu jadranskog podmorja izrađeno 20 bušotina, od kojih je najdublja dosegla do 6014 m. Osim toga, tom je platformom za talijansku tvrtku AGIP u talijanskom dijelu izrađena zasad najdublja podmorska bušotina u Evropi. Dosegla je do 7305 m. Njom su raskrivene stijene paleozoika.

Dosad su bušenjem u našem dijelu podmorja sjeverozapadnog Jadrana nađena samo dislocirana ležišta prirodnog plina, od kojih su neka, u karbonatnim sedimentima mezozoika, iskoristiva. Neka druga, u plicim sedimentima pliokvartalne starosti, sadrže znatne zalihe prirodnog plina, ali nisu povoljna za eksploataciju zbog prisutnosti nekonsolidiranog pijeska i velikog stupnja zavodnjavanja. Da bi se spriječio samozagušivanje bušotina pri eksploataciji tih ležišta, potrebni su konsolidacijski i drugi radovi.

Postoje, međutim, brojne indikacije koje opravdavaju nastavak traženja ležišta nafte u našem dijelu jadranskog podmorja. Jedna je od tih što su u klastičnim sedimentima tercijara u Albaniji debelim više od 7 km otkrivena iskoristiva ležišta nafte i plina. Druga je što su bušotinom JJ-1 (Južni Jadran 1) na području Crne Gore, dubokom 4748 m, raskrivene oligocenske naslage, utvrđena je protočnost interesantnih stijena nosilaca vode i što je iz nje izvađena jezgra od eocenskih vapnenaca bila zasićena asfaltnom naftom. Osim toga, pronalaženje iskoristivih akumulacija ugljikovodika u jadranskom podmorju perspektivno je i zbog klastično-karbonatnog i sulfatnog razvoja njegovih mezozojskih naslaga i mogućnosti postojanja povoljnih ležišnih struktura u njima. Na osnovi vrijednosti geotermičkog gradijenta u tim područjima pretpostavlja se da se ležišta nafte u njima nalaze na velikim dubinama koje još nisu dosegnute. Osim toga, postojanje je ležišta nafte u jadranskom podmorju vjerojatno i zbog pojave teških ugljikovodika u dubokim istražnim bušotinama na priobalnim područjima.

Na osnovi različitih pokazatelja u INA-Naftaplenu izrađen je projekt istraživanja ležišta ugljikovodika u kvartarnim i pliocenskim naslagama, te u krovini naslaga mezozojske starosti jadranskog podmorja. Njime je izdvojeno 177 lokaliteta u kojima je procijenjeno da postoji 228 ležišnih zamki s mogućim ekonomičnim akumulacijama ugljikovodika, pa se čini da su u našem dijelu jadranskog podmorja dosad obavljena tek početna istraživanja i treba predviđati da će se uskoro ta djelatnost veoma pojačati. Predviđa se da će u tome, uz istraživanja i razradbu ležišta u kvartarnim naslagama stijena, biti veoma važna istraživanja ležišnih zamki u tercijarnim i krovinskim mezozoičkim naslagama stijena dugootočnog bazena.

Dakako, ta će istraživanja obuhvatiti i izradbu velikog broja bušotina, i to ne samo u podmorju na dubinama vode do 90 m, nego i na većima. Zbog toga je u INA-Naftaplenu predviđena gradnja vlastite poluuronjene platforme tipa H-3 prema projektu grupe Aker.

Plutajućom platformom Zagreb 1 (nabavljena 1981. god.) INA-Naftaplin će započeti bušenje na našem dijelu srednjeg i južnog jadranskog podmorja, gdje dubina mora iznosi do

360 m. Uz dodatnu tehničko-brodsku opremu moći će se s platforme Zagreb 1 bušiti čak i pri dubinama mora većim od 500 m.

I. Ibrahimpasić

EKSPLOATACIJA NALAZIŠTA NAFTE I PLINA

Tehnika crpljenja nafte još nije toliko usavršena da bi omogućila potpuno iskorišćivanje otkrivenih (geoloških) zaliha. Dakako, za projektiranje i eksploataciju crpilišta važna je procjena iskoristivih zaliha nafte, a za to je prije svega potrebno utvrditi kolike su otkrivene zalihe. Za te procjene potrebni su brojni podaci. Među ostalim, za to je potrebno poznavanje prilika o kojima ovisi protjecanje nafte kroz slojeve kolektorske formacije.

Procjena zaliha nafte i plina. Zalihe nafte u otkrivenim ležištima procjenjuju se volumetrijskom metodom pomoću jednadžbe

$$N = \frac{A h \Phi (1 - S_{wi})}{B_{oi}}, \quad (10)$$

gdje su A površina, h debljina, Φ koeficijent (udio) šupljikavosti ležišta, S_{wi} udio zasićenja ležišta vodom, a B_{oi} volumni koeficijent nafte (omjer volumena nafte pod uvjetima u ležištu i na površini). Sličnom jednadžbom

$$G = \frac{A h \Phi (1 - S_{wi})}{B_{gi}}, \quad (11)$$

gdje je B_{gi} volumni koeficijent plina (omjer analogan omjeru B_{oi}), procjenjuju se i zalihe plina u otkrivenim ležištima. Vrijednosti A , h , Φ , S_{wi} , B_{oi} i B_{gi} potrebne za te procjene dobivaju se geofizičkim mjerenjima, bušenjem i ispitivanjem u laboratoriju svojstava stijena i fluida ležišta. U jednadžbama za procjenu zaliha nafte i plina u ležištima indeksom i označuje se inicijalno stanje, a simboli bez toga indeksa označuju vrijednosti u nekom drugom stanju ležišta, tokom eksploatacije.

Tokom iskorišćivanja provjeravaju se zalihe u ležištu tzv. *jednadžbama materijalnog uravnoteženja*. Za zalihe nafte ta jednadžba glasi

$$N = \frac{N_p [B_t + B_g (R_p - R_{si})] - (W_e - W_p B_w)}{B_t - B_{ti} + m \frac{B_{ti}}{B_{gi}} (B_g - B_{gi})}, \quad (12)$$

a za zalihe plina

$$G = \frac{G_p B_g - (W_e - W_p B_w)}{B_g - B_{gi}}, \quad (13)$$

gdje su N_p , G_p , W_p do provjere proizvedene količine nafte, plina i vode, W_e je količina vode premještena iz njena ležišta u ležište nafte, odnosno plina, tokom iskorišćivanja, B_t tzv. dvofazni volumni koeficijent (nafte i plina zajedno), B_g i B_w su volumni koeficijenti plina i vode analogni koeficijentu B_{oi} , R_p je omjer ukupnog proizvedenog plina i nafte, R_{si} inicijalni udio u nafti otopljenog plina, a m u naftnom ležištu s plinskom kapom omjer volumena slobodnog plina i nafte pod početnim uvjetima u ležištu.

Iskoristive zalihe i iscrpak nafte. Od uvjeta od kojih zavise iskoristive zalihe nafte prije svega važna je **energija ležišta**. Već prema toj energiji i njenu iskorištenju nafta se može crpsti u nekoliko različito djelotvornih faza. U *primarnoj fazi iskorišćivanja ležišta* nafta se izvodi na površinu pod utjecajem prirodne energije ležišta. U *sekundarnoj fazi iskorišćivanja ležišta* obnavlja se njegova energija, ili se zaustavlja njeno dalje smanjivanje ubrizgavanjem vode ili plina. U *tercijarnoj fazi iskorišćivanja ležišta* uz to se još primjenjuju kemikalije i grijanje. Drugi faktori o kojima ovise iskoristive zalihe nafte iz ležišta jesu svojstva njihovih stijena i tekućina u njima (što se opisuje rezidualnim zasićenjem ležišta naftom i koeficijentom obuhvata ležišta tekućinama koje se upotrebljavaju za istiskivanje). Ta su svojstva: kvašljivost stijena, kapilarne sile koje

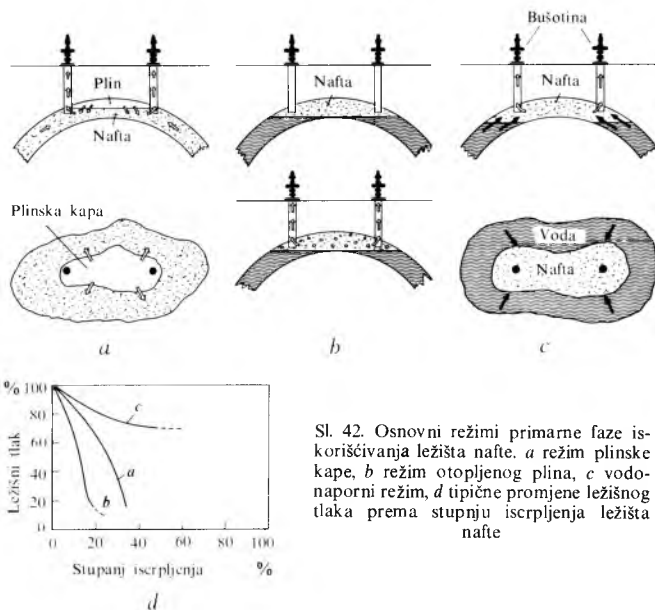
vladaju u njima, njihove relativne propusnosti, stupanj heterogenosti ležišta, viskoznost nafte i tekućine koja se ubrizgava. Iskorištavanje zaliha nafte zavisi i od položaja granice tekućina u ležištu i od toga da li u ležištu postoje pukotine i kakve su. Iscrpак nafte iz ležišta zavisi još i od međusobnog položaja proizvodnih bušotina i bušotina za ubrizgavanje pod izvana nametnutim uvjetima istiskivanja. Već prema razlikama režima tih faktora pri iskorišćavanju iscrpак nafte iz ležišta može iznositi 10...60% od geoloških zaliha.

U inicijalnom razdoblju iskorišćavanja ležišta iscrpак nafte određuje se iz jednadžbi materijalnog uravnoteženja, *plinskog faktora* (povećavanja omjera proizvedenog plina i nafte) i zasićenja, a kasnije matematičkim modeliranjem ili pomoću jednadžbi smanjivanja proizvodnje crpilišta s vremenom (tzv. *jednadžbi smanjivanja obroka crpljenja*). Te jednadžbe mogu biti eksponencijalne, hiperboličke ili harmoničke. Pri tom se dobave izračunavaju pomoću izraza

$$q = \frac{q_i}{(1 + a_i b t)^{\frac{1}{b}}} \quad (14)$$

gdje je q_i početna dobava, a_i prosječno smanjenje dobave, t vrijeme trajanja proizvodnje, a b prva derivacija smanjivanja proizvodnje s vremenom. Kad se proizvodnja smanjuje eksponencijalno tada je $b = 0$, kad se smanjuje hiperbolično $0 < b < 1$, a kad se smanjuje harmonično $b = 1$. Tada se metode upotrebljavaju i za izračunavanje iscrpka u sekundarnoj i tercijarnoj fazi iskorišćavanja ležišta nafte kao dopuna laboratorijskim ispitivanjima istiskivanja nafte i jezgara.

Prema vrsti energije ležišta u primarnoj fazi iskorišćavanja u ležištu može vladati režim otopljenog plina, režim plinske kape, vodonaporni režim i različite njihove kombinacije (sl. 42).

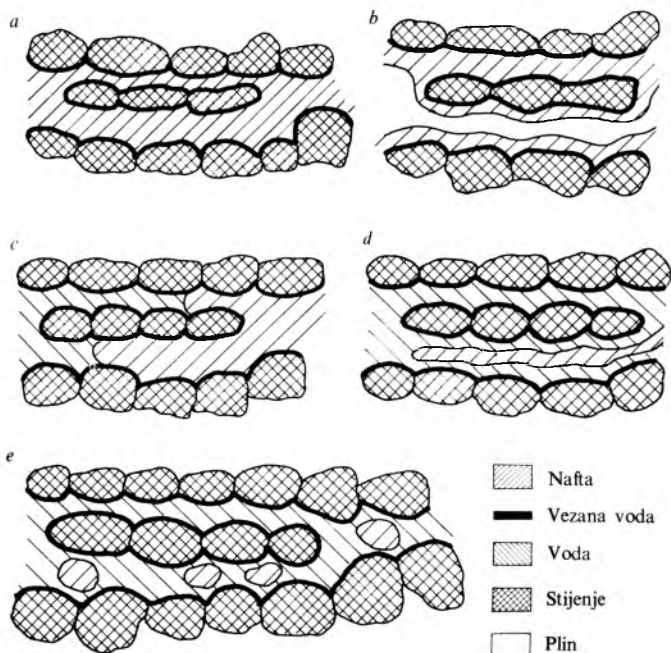


Sl. 42. Osnovni režimi primarne faze iskorišćavanja ležišta nafte. a režim plinske kape, b režim otopljenog plina, c vodonaporni režim, d tipične promjene ležišnog tlaka prema stupnju iscrpljenja nafte

Režim otopljenog plina. U ležištima s režimom otopljenog plina sva je ležišna energija akumulirana u kapljevitoy fazi i iz nje se može osloboditi desorpcijom i ekspanzijom desorbiranog plina. Na početku iskorišćavanja tih ležišta u njihovim je porama (sl. 43a) pokretljiva nafta i na površini zrnaca stijena vezana, nepokretljiva voda. Kako pri crpljenju nema nadomještanja energije otopljenog plina, brzo se smanjuje tlak u porama i time i sila koja djeluje u primarnoy fazi. Osobito je taj proces brz u šupljinama s većim promjerima, jer one imaju veću moć propuštanja, pa iz njih brže istječe nafta. Zbog toga u tom režimu plin djelotvorno istiskuje naftu (tzv. *klipnim djelovanjem*) samo u početnoj fazi iskorišćavanja, do trenutka njegova prodora (sl. 43b), kad, zbog nekoliko stotina puta veće pokretljivosti, on počinje izlaziti pretežno sâm, pa se prema proizvodnim bušotinama premješta sve više plina, a sve manje nafte. Zbog toga se naglo smanjuje

ležišni tlak i povećava plinski faktor, pa se postiže i mali iscrpак nafte (u prosjeku ~15% od geoloških zaliha).

Režim plinske kape razlikuje se od režima otopljenog plina samo time što se u primarnoy fazi iskorišćavanja takva ležišta može nadomješćavati dio utrošene energije otopljenog plina ekspanzijom plina u kapi. Već prema veličini kape i načinu iskorištenja njene energije, tj. ako se crpi tako da se ne dozvoli prerani prodor plina u proizvodnu bušotinu, u primarnoy fazi može se doseći iscrpак nafte i do 30% od geoloških zaliha.



Sl. 43. Stanja u porama ležišta nafte u primarnoy fazi iskorišćavanja za osnovne režime. a zasićenost pora ležišta u režimu otopljenog plina prije iskorišćavanja, b u kasnijoy fazi iskorišćavanja, c klipno istiskivanje nafte vodom, d kasnija faza istiskivanja nafte u vodonapornom režimu, e stanje rezidualnog zasićenja ležišta

Vodonaporni režim. Pri crpljenju nafte iz ležišta s vodonapornim režimom energija utrošena na istiskivanje nafte stalno se nadomješća pritjecanjem vode iz bazena kojima su ležišta okružena. Što je bazen veći, veći je omjer volumena vode i nafte, pa je djelotvornije nadomješćanje izvađene nafte vodom, te se postiže veći iscrpак nafte djelovanjem energije ležišta. Kako se tlak u tim ležištima sporije smanjuje ili čak ostaje nepromijenjen, u njihovim se porama ne desorbira plin iz nafte, pa su prisutni samo nafta, te pokretljiva i nepokretljiva voda (sl. 43c). Zbog veće kvašljivosti stijena vodom njena granična površina s naftom u porama tih ležišta ima konkavni oblik, pa kad bi se takvo stanje stalno održavalo, nafta bi se mogla potpuno iscrpiti iz ležišta. Tome doprinose još i kapilarne sile, koje pomažu prodiranje vode u najuže pore stijena, i skoro jednake pokretljivosti nafte i vode, zbog čega voda ne prodire kroz naftu toliko brzo kao plin, pa je njeno klipno djelovanje duže. Međutim, potpuni iscrpак nafte iz ležišta s tim režimom nije moguć zbog djelovanja napetosti granične površine vode i nafte. Crpljenjem nafte smanjuje se zasićenje ležišta naftom, pa se slojevi nafte u porama sve više stanjuju, poprimajući oblik tankih niti (sl. 43d) koje se djelovanjem napetosti površine prekidaju na suženjima kanala uz formiranje kuglica nafte. Kako je promjer tih kuglica veći od promjera suženih mjesta u porama, a napetost površine na njima veća od sile koja ih nastoji protisnuti, one začepljuju pore (sl. 43e). Time se prekida istiskivanje, a nafta koja zaostaje čini rezidualno zasićenje ležišta naftom.

Ubrizgavanje plina ili vode u ležišta nafte može poslužiti kao metoda podržavanja ležišnog tlaka u primarnoy fazi crpljenja, ili kao sekundarna metoda za crpljenje iz ležišta koja nemaju ili nemaju dovoljno prirodne energije za izvođenje nafte na površinu i za njeno nadomješćavanje u ležištima u kojima je prirodna

energija već iskorišćena. Zbog veće djelotvornosti pri istiskivanju nafte u sekundarnoj fazi crpljenja obično se upotrebljava voda. Raspored utisnih bušotina određuje se prema obliku ležišta, njegovoj propusnosti i debljini, raspodjeli tlakova i zasićenju tekućinama, te rasporedu postojećih bušotina. Najčešće se upotrebljavaju *linijski i mrežni sustav zavodnjavanja*, tj. naizmjenični redovi utisnih i proizvodnih, odnosno mreže sastavljene od 5, 7 ili 9 utisnutih i proizvodnih bušotina. Pri povoljnom odnosu viskoznosti nafte i utisnute vode zavodnjavanjem se u sekundarnoj fazi iskorišćavanja ležišta često može ostvariti i veći nego dvostruki iscrpak postignut u primarnoj fazi.

Tercijarna faza iskorišćavanja. I nakon zavodnjavanja u ležištima zaostaje još mnogo nafte, često 60...70% od geoloških zaliha. Metode tercijarne faze iskorišćavanja, kojima se može dalje povećati iscrpak, obuhvaćaju tzv. *oslobađanje nafte* (postupcima smanjivanja napetosti površine vode i nafte) i *povećavanje koeficijenta obuhvata ležišta* tekućinama koje se upotrebljavaju za istiskivanje. U literaturi se te metode nazivaju i *poboljšanim metodama iskorišćavanja*, jer se ponekad mogu i izostaviti neke faze crpljenja. Prema njihovoj prirodi metode tercijarne faze svrstavaju se u *termičke i kemijske metode*, te *processe utiskivanja plinova*.

Termički procesi iskorišćavanja ležišta nafte obuhvaćaju spaljivanje dijela nafte u ležištu, intermitentno i kontinuirano ubrizgavanje pare. S povećanjem temperature, naime, smanjuje se viskoznost i napetost površine nafte. Plinovi koji se ubrizgavaju u ležište mogu biti laki ugljikovodici, ugljik-dioksid, inertni i dimni plinovi. Laki ugljikovodici ubrizgavaju se u kritičnim uvjetima miješanja s naftom. Tako nastale miješane faze imaju nižu viskoznost i napetost površine pa lakše istječu i manje ih ostaje u ležištu. U tim uvjetima ubrizgava se i ugljik-dioksid, ali i u uvjetima u kojima se ne miješa s naftom. **Kemijski procesi** iskorišćavanja ležišta nafte obuhvaćaju ubrizgavanje otopina tenzida i polimera. Polimerima se povećava viskoznost vode koja se ubrizgava u ležište, pa se tako pojačava moć istiskivanja nafte.

Usprkos brojnim projektima za iskorišćavanje ležišta nafte u tercijarnoj fazi (~300 realiziranih i ~50 planiranih, od čega 67% u SAD), još uvijek se njima dobiva razmjerno malo nafte. Tako se u SAD zavodnjavanjem proizvodi 93%, a tercijarnim procesima samo 7% nafte. Još uvijek se tercijarnim procesima dobiva nafta iz malih dubina i s malih površina. Mogućnosti širenja njihove primjene uvjetovane su nizom tehničkih faktora (npr. dubinom zalijeganja, tlakom i temperaturom ležišta, gustoćom i viskoznošću nafte, sadržajem koksa i naftenskih kiselina u nafti, propusnošću stijena) i ekonomskim prilikama. Danas su neki od tih procesa neekonomični, a ekonomičnost drugih dosta je malena zbog razmjerno velikih troškova (visokih investicija, velikog utroška energije i skupih kemikalija).

Prema najnovijim analizama procjenjuje se da će se tercijarnim metodama povećati iscrpak nafte za 10...13% s obzirom na iscrpak koji se postiže sekundarnim metodama (zavodnjavanjem), pa će se poznatim metodama moći iscrpiti ~47% od geoloških zaliha. Pod pretpostavkom da će se u budućnosti iscrpak nafte moći povećati za daljih 13% primjenom još nepoznatih metoda, u ležištima će još uvijek ostati 40% neiskoristivih zaliha nafte.

Iscrpak plina. Osim ležišta zemnog plina u kojima je udružen s naftom (naftnog plina), postoje i ležišta u kojima se nalazi plin ili njegovi kondenzati (*ležišta slobodnog plina i plinsko-kondenzatna ležišta*).

Dinamika crpljenja naftnog plina ovisi o dinamici crpljenja nafte, a njegov iscrpak o režimu iskorišćavanja ležišta. Općenito je režim iskorišćavanja ležišta plina udruženog s naftom to povoljniji za iscrpak plina što je nepovoljniji za iscrpak nafte, i obratno. Zbog toga su najveći iscrpci naftnog plina ostvarljivi u režimu otopljenog plina. Iz ležišta s režimom plinske kape plin se dobiva nakon iscrpljenja nafte kad se ležište počne ponašati kao ležište slobodnog plina.

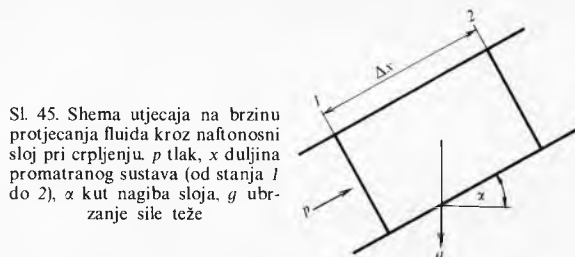
Iscrpak iz ležišta slobodnog plina i plinsko-kondenzatnih ležišta također zavisi od režima koji vladaju u njima. Osnovne vrste tih režima jesu vodonaporni i tzv. volumetrijski režim. U volumetrijskom režimu postižu se veći iscrpci (već prema

tlaku u ležištu 80...90% od inicijalnih zaliha). U vodonapornom režimu iscrpak plina ovisi o intenzivnosti pritjecanja vode u ležište. Što je ono intenzivnije, iscrpak je manji i obratno. Iscrpak plina u tom režimu iskorišćavanja ležišta može doseći do 50% od inicijalnih zaliha.

Protjecanje tekućina kroz naftonosni sloj pri crpljenju odvija se po zakonima protjecanja fluida kroz šupljikave sredine. Zavisi od vrste fluida i njihove pokretljivosti (da li su pokretljivi jedan, dva ili sva tri fluida u ležištu), te o veličini, obliku i stupnju heterogenosti ležišta. Pri analizi protjecanja nafta i voda se promatraju kao nestlačive, a plin kao stlačivi fluid, pa se matematičko opisivanje zasniva na različitim modelima protjecanja (sl. 44). To su idealizirani modeli kojima se manje ili više aproksimiraju, zbog toga što su ležišta heterogena, krivudavi putovi protjecanja. Zbog praktičnosti najviše se upotrebljava radijalni model.



Sl. 44. Idealizirani modeli protjecanja fluida kroz naftonosni sloj pri crpljenju. a linearno, b radijalno, c sferično protjecanje



Sl. 45. Shema utjecaja na brzinu protjecanja fluida kroz naftonosni sloj pri crpljenju. p tlak, x duljina promatranog sustava (od stanja 1 do 2), α kut nagiba sloja, g ubrzanje sile teže

Brzina (v) protjecanja kroz naftonosni sloj (tzv. količina proizvodnje) ovisi o nekim osnovnim svojstvima stijena i fluida pod utjecajem uvjeta koji vladaju u njemu (sl. 45). Ti su uvjeti: djelovanje tlaka na površinu pora, $-(p_1 - p_2)\Phi A$, djelovanje viskoznosti tekućina, $B\mu q \Delta x$ i, ako je sloj nagnut, djelovanje gravitacije, $(A\Phi \Delta x)g \sin \alpha$, gdje je $p_1 - p_2 = \Delta p$ razlika tlakova na promatranom putu, A površina poprečnog presjeka sustava, B funkcija površine tekućine proporcionalna njenoj specifičnoj površini, μ viskoznost, q gustoća tekućine, Δx duljina promatranog puta, g ubrzanje sile teže, a α nagib sloja (Φ i q imaju već navedeno značenje). Već je 1956. H. d'Arcy iz tih izraza izveo osnovni oblik jednadžbe protjecanja kroz šupljikave sredine

$$V = \frac{q}{A} = -\frac{k}{\mu} \left(\frac{\Delta p}{\Delta x} + q g \sin \alpha \right), \quad (15)$$

gdje je $k = \Phi/B$ propusnost stijena, a $\Delta p/\Delta x$ gradijent tlaka u njima.

U praksi se drugi član izraza u zagradama na desnoj strani te jednadžbe uzima u obzir samo pri većim nagibima naftonosnih slojeva. Iz jednadžbe (15) dobivaju se izrazi za izračunavanje volumnih brzina protjecanja (dobave bušotina) nestlačivih

$$q = 8,527 \cdot 10^{-8} \frac{2\pi k h (p_s - p_d)}{\mu_t B_t \ln \frac{r_d}{r_b}}, \quad (16)$$

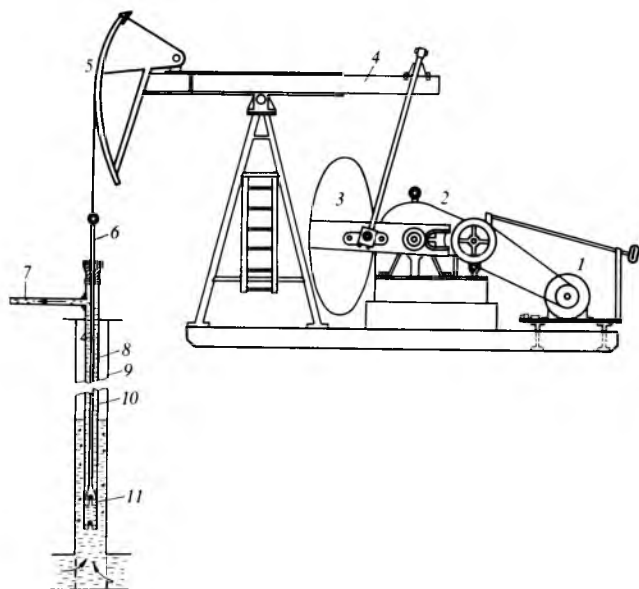
odnosno stlačivih tekućina

$$q = 8,527 \cdot 10^{-8} \frac{\pi k h T_0 (p_s^2 - p_d^2)}{\mu_t p_0 z T_{s1} \ln \frac{r_d}{r_b}}, \quad (17)$$

gdje je k (μm^2) stvarna propusnost stijene za prisutnu tekućinu, p_s i p_d (Pa) su statički i dinamički (radni) tlak na dnu bušotine, μ (Pas) je viskoznost tekućine, B_l je volumni koeficijent tekućine, r_d i r_b (m) polumjeri su područja koje se drenira i bušotine, p_0 (Pa) i T_0 (K) standardni tlak i temperatura, T_{sl} (K) je temperatura u ležištu, a z popravni koeficijent odstupanja ponašanja realnog od ponašanja idealnog plina.

Podizanje nafte i plina na površinu zahtijeva energiju. Na osnovi podataka iz prakse utvrđeno je da se od ukupno potrebne energije 10...20% troši na pritjecanje tekućine iz ležišta u bušotinu, 70...85% na protjecanje kroz bušotinu i 5...10% na protjecanje od ušća bušotine do mjesta sabiranja. Dok je energija ležišta dostatna za sav taj transport, ona podiže naftu i plin (tzv. *eruptivni način*). U razdoblju iskorišćavanja ležišta, u kojemu njegova energija može podići razinu njegovih kapljevine samo do neke razine u bušotini, nafta i plin se dalje podižu *dubinskim sisaljka*ma, ili tzv. *gaslift-sustavom* (plinski lift, podizanje pomoću plina).

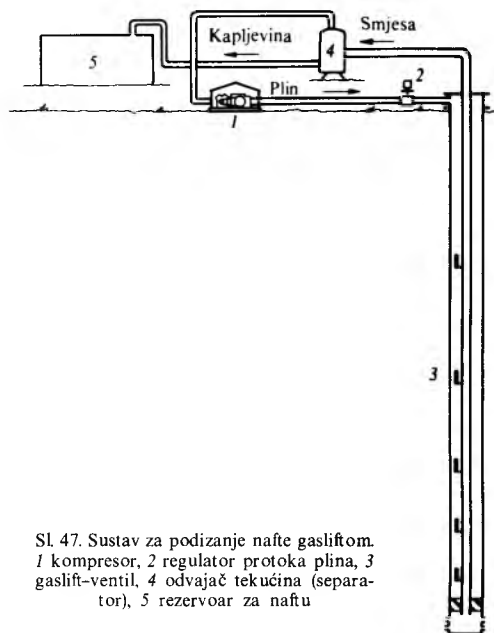
Od dubinskih sisaljki najčešće se upotrebljavaju tzv. *sisaljke s klipnim šipkama* (sl. 46). To su zaronjene klipne sisaljke (v. *Pumpe*) kojima je klip spojen sa zagonskim strojem. Za djelotvorniji rad one imaju i usisne i tlačne protupovratne ventile. Dubina zaranjanja sisaljke određuje se na osnovi njezina kapaciteta i brzine punjenja bušotina tekućinama.



Sl. 46. Sustav za podizanje nafte dubinskom sisaljkom. 1 elektromotor, 2 reduktor, 3 utezi za uravnotežavanje, 4 balansna greda, 5 glava njihalice, 6 glatka (polirana) šipka, 7 odvod nafte, 8 klipne šipke, 9 zaštitne cijevi bušotine, 10 uzlazne cijevi, 11 sisaljka

Osim već spomenutih, za crpljenje nafte mnogo se upotrebljavaju uronjene hidrauličke i uronjene centrifugalne sisaljke. Radna tekućina za pogon hidrauličkih sisaljki tlači se s površine. Kabeli za priključak električnog motora uronjenih centrifugalnih sisaljki za naftu specijalne su konstrukcije.

U gaslift-sustavu (sl. 47) plin se tlači u prstenasti prostor bušotine u kojemu je smještena kolona cijevi za podizanje nafte opskrbljenih gaslift-ventilima. Pri dnu bušotine smješten je radni gaslift-ventil. Plin ulazi kroz taj ventil u stupac kapljevine u koloni pa podiže kapljinu slično podizanju eruptivnim načinom. Ventili iznad radnog gaslift-ventila služe za uklanjanje (rasterećenje) tekućine kojoj se bušotina ugušuje za vrijeme remonta. Gaslift-sustav upotrebljava se i kad je energija u ležištu još uvijek dostatna za podizanje manjih količina nafte i plina na površinu, da bi se te količine povećale olakšanjem stupca tekućine u bušotini. Već prema količinama nafte koje priteču bušotini, brzini transporta i količinama plina koje stoje na raspolaganju, gaslift-sustavom nafta se može podizati i kontinuirano i intermitentno. Jedan od intermitentnih postupaka gaslifta jest tzv. *komorni lift*. To je izvođenje nafte na površinu



Sl. 47. Sustav za podizanje nafte gasliftom. 1 kompresor, 2 regulator protoka plina, 3 gaslift-ventil, 4 odvajač tekućina (separator), 5 rezervoar za naftu

čepom plina pod njom kad je tlak u ležištu već toliko malen da se ona cijedi u bušotinu (komoru).

J. Sečen

TRANSPORT NAFTE

Velike udaljenosti između glavnih središta proizvodnje i preradbe nafte čine transport vrlo važnom i složenom sponom tih djelatnosti. Složenosti transporta nafte doprinose i njena svojstva. Neka od njih, npr. sadržaj vode, soli, plina, suspendiranih primjesa i sastojaka sklonih izlučivanju mogu u transportu nafte djelovati vrlo nepovoljno. Zbog toga se najveći dio tih sastojaka mora ukloniti prije otpreme nafte s crpilišta, pa na njima mora postojati za to potrebna oprema, dakle, osim transportnog sustava za sabiranje još i postrojenja za pripremu nafte za dalji transport.

Dakako, od fizikalnih svojstava nafte za njen su transport prije svega važni njena gustoća i viskoznost. Pod tlakom od 0,1 MPa, na temperaturi od 15,6 °C gustoća nafte (ρ_0) obično iznosi 800...900 kg/m³, ali ima nafte i mnogo veće i mnogo manje gustoće (700...1070 kg/m³). Za izračunavanje gustoće (ρ_t) na nekoj drugoj temperaturi (t °C) može poslužiti empirijska formula

$$\rho_t = \rho_0 - \beta_t(t - 15,6), \quad (18)$$

gdje je β_t volumni koeficijent toplinskog širenja nafte određen izrazom

$$\beta = 1,825 - 0,001315 \rho_0. \quad (19)$$

Gustoća (ρ_s) smjese nafte različitih svojstava izračunava se iz izraza

$$\rho_s = \frac{\sum \rho_i V_i}{V_i}, \quad (20)$$

gdje su ρ_i i V_i gustoća i volumen pojedinih vrsta nafte u smjesi.

Osim dinamičkom i kinematičkom viskoznošću, viskoznost se nafte često prikazuje i relativnom viskoznošću određenom različitim viskozimetrima (Englerovim, Redwoodovim, Sayboldovim). Za transport nafte važnija je ovisnost njene viskoznosti o temperaturi nego o tlaku. Ta se ovisnost prikazuje dijagramima. Za određivanje nepoznate viskoznosti (npr. dinamičke μ_{t_s}) nafte na temperaturi t , kad je poznata njena viskoznost (npr. μ_{t_1} i μ_{t_2}) na nekim drugim temperaturama (t_1 i t_2), upotrebljava se izraz

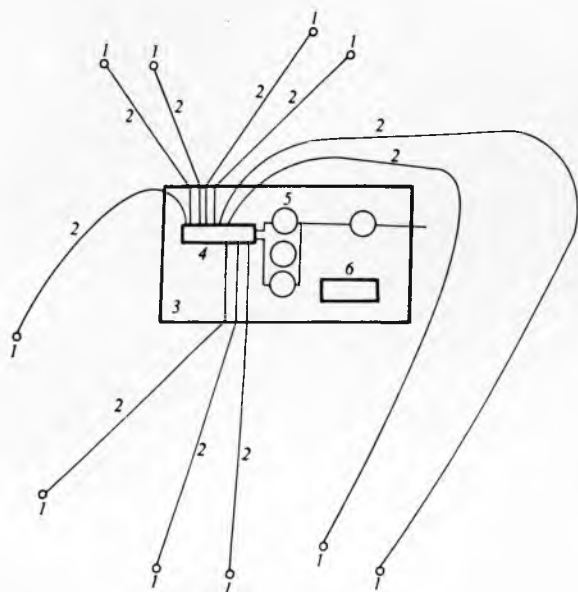
$$\lg \mu_{t_s} = \lg \mu_{t_1} - K \lg \left(\frac{t_s}{t_1} \right), \quad (21)$$

gdje je

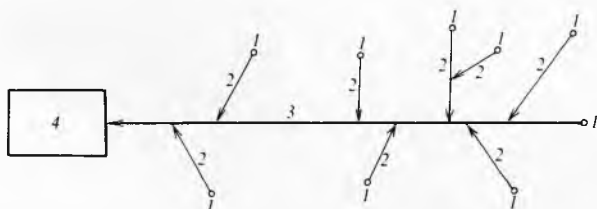
$$K = \frac{\lg(\mu_{t_1}/\mu_{t_2})}{\lg(t_2/t_1)} \quad (22)$$

M. Zelić

Sabiranje i priprema nafte za transport. Cijevni sustav za sabiranje nafte iz bušotina u sabirne stanice može biti pojedinačan (sl. 48) ili kolektorski (sl. 49). O veličini naftnog polja ovisi broj potrebnih sabirnih stanica. U sabirnim stanicama smještena su i postrojenja za pripremu nafte za transport i rezervoari za prihvata nafte pripremljene za otpremu. Ta priprema obuhvaća izdvajanje plina i vode.



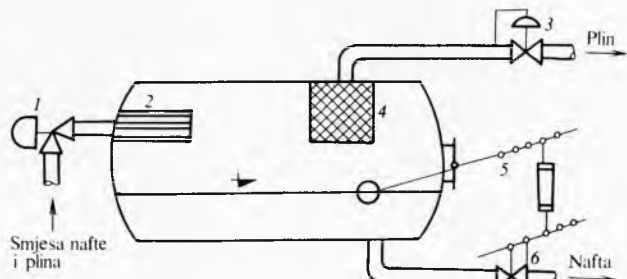
Sl. 48. Princip pojedinačnog sabiranja nafte. 1 bušotine, 2 cjevovodi, 3 sabirna stanica, 4 postrojenje za pripremu za transport, 5 prihvatni rezervoari, 6 uređaji za upravljanje



Sl. 49. Princip kolektorskog sabiranja nafte. 1 bušotine, 2 priključni cjevovodi bušotina, 3 kolektorski cjevovod, 4 sabirna stanica

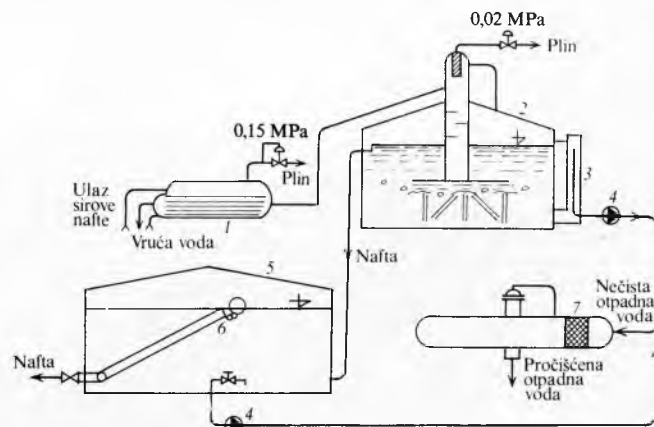
Izdvajanje plina iz nafte počinje već u ležištu i nastavlja se na putu nafte kroz bušotinu i cjevovode do sabirne stanice pod utjecajem smanjivanja tlaka i temperature, pa u plinske separatore sabirne stanice dopijeva već dvofazna smjesa (sl. 50). Na ulazu u separator kroz blokadni ventil (1) ona se udaranjem u pregradu (2) raspršuje da se pospješ razdvajanje faza. Nafta pada na dno separatora. Plin se odvodi iz separatora kroz odvajač kapljica (4) i regulacijski ventil (3) koji održava tlak potreban za dalji transport. Ispuštanjem nafte iz separatora upravlja regulator razine s plovkom (5), tako da je ispušni ventil (6) stalno potopljen, pa se tako sprečava prodor plina u naftovod. Da se postigne visoki iscrpak nafte, osobito kad je velik udio plina u smjesi, provodi se višestepena separacija. Tada se i otprema plin pod razmjerno visokim tlakom.

Za izdvajanje vode postoji više postupaka, ali u posljednje se vrijeme na crpilištima primjenjuju uglavnom uređaji (dehidratori) u kojima se zbivaju kombinirani, tj. toplinski, kemijski i taložni procesi odvajanja vode i nafte. Finije, elektrostatičko odvodnjavanje primjenjuje se uglavnom samo kao priprema nafte za preradu u rafinerijama.



Sl. 50. Princip djelovanja separatora plina. 1 blokadni ventil, 2 raspršivač, 3 regulator tlaka, 4 odvajač kapljica, 5 regulator razine nafte, 6 regulacijski ventil ispusta nafte

U spomenutom kombiniranom postupku odvodnjavanja nafte (sl. 51) iz nafte se još preostali otopljeni plin najprije isplinjava pod tlakom od 0,15 MPa grijanjem vrućom vodom na 60...80 °C u posebnom separatoru (1). Zatim se nafti dodaje demulgator, pa se uvodi u dehidrator (2) gdje se dovršava odvajanje plina pod tlakom od 0,02 MPa i gdje se razdvajaju naftna i vodena faza. Plin izdvojen u separatoru i dehidratoru upotrebljava se za grijanje vode koja služi za grijanje separatora. Nafta se u dehidratoru spušta prema dnu i dopijeva u vodenu kupelj. U njoj se giba prema površini malom brzinom (0,0005 m/s), pa je vrijeme uzlaženja dugo (~3 h). Izdvojena voda skuplja se na dnu dehidratora, a odvodnjena nafta na površini. Zatim preko preljeva nafta otječe u spremnik (5). U njemu se iz nafte izdvaja preostala voda i skuplja na dnu. Nafta se pomoću cijevi koja pluta pri razini kapljevine u spremniku odvodi u naftovod.



Sl. 51. Princip toplinskog postupka odvodnjavanja nafte. 1 separator plina, 2 dehidrator, 3 sifon za vodu, 4 crpke, 5 spremnik za naftu, 6 plutajuća cijev, 7 separator za otpadnu vodu

Voda se iz dehidratora (2) ispušta kroz sifon (3) koji održava stalnu razinu nafte. Ta voda i voda iz spremnika nafte tlačje se kroz separator u kojemu se iz njih odvajaju suspendirane čvrste tvari i nafta. Takva pročišćena voda utiskuje se natrag u ležište.

Izdvajanje (kristalizacija) parafinskog voska i njegovo taloženje na stijenkama sabirnih cjevovoda čini tehnologiju sabiranja nafte složenijom. Parafinski se voskovi, već prema svojoj strukturi i sadržaju, počinju taložiti iz sirove nafte na temperaturama nižim od 70 °C. Ponegdje se to događa već u ležištu, ili u površinskim vodovima nafte. Te taložine mogu smanjiti ili potpuno spriječiti protjecanja nafte u bušotini i začepiti površinske vodove. Taj se talog uklanja gdje je to moguće povremenim struganjem tzv. strugačima ili čistačima parafina, grijanjem ili otapanjem vrućom naftom. Pored toga, primjenjuju se postupci za sprečavanje njihova nastanka. Jedan je od njih plastificiranje unutrašnjih stijenki vodova. Potkraj sedamdesetih godina pojavili su se i tzv. poboljšivači protoka nafte (inhibitori koji smanjuju pojavu tih taloga mijenjanjem kristalne strukture i sprečavanjem nastanka velikih kristala parafina).

Tako se, npr., ubrizgavanjem $0,4\text{--}1\text{ m}^3$ otopine polietilenvinilacetata (5%) u aromatskom otapalu u naftonosni sloj uspijeva spriječiti taloženje parafina tokom godine dana.

Slične smetnje mogu nastati zbog izlučivanja i soli i sumpora koji su suspendirani u nafti. Za sprečavanje tih smetnji upotrebljavaju se inhibitori. Zaštita instalacija od pijeska suspendiranog u nafti primjenjuje se u bušotinama. Jedan je od zaštitnih postupaka održavanje dovoljno male dobave da brzine strujanja u sloju ne budu dovoljno velike za nastajanje suspenzije pijeska, kako bi se on zadržao u ležištu. Drugi je primjena filtera na ulazu nafte u bušotinu. Ako pijesak dospije u instalaciju, mora se čim prije ukloniti.

Da se instalacije za transport nafte zaštite od korozije, osobito na crpilištima gdje je ona emulgirana sa slanom vodom i gdje sadrži ugljik(IV)-oksid i sumporovodik, primjenjuju se različita kemijska sredstva (inhibicija) i zaštitne obloge na osnovi epoksidnih smola.

Iz crpilišta na kopnu nafta se nakon pripreme za transport crpkama tlači u rezervoare otpremne stanice. Za skladišta nafte na pučini upotrebljavaju se posebno opremljeni usidreni tankereri. Za spremanje strategijskih zaliha nafte grade se podzemna skladišta u nepropusnim naslagama kao što su ležišta soli. U podzemna skladišta pristupa se kroz duboke bušotine ili kroz rudarska okna.

Z. Singer M. Zelić

Transport nafte izvan crpilišta izvanredno je važna grana privrede zbog ogromnih količina nafte u prometu. Zbog toga je razvoj transporta nafte od početka industrijske proizvodnje osobito poslije drugoga svjetskog rata, bio vrlo dinamičan, a osobito se nastojalo smanjiti troškove i skratiti trajanje.

U početku se nafta najčešće transportirala željezničkim, rjeđe automobilskim cisternama. Danas u transportu nafte dominiraju naftovodi i specijalno opremljena plovila. Prema novijim analizama najbrže se razvija transport nafte naftovodima, jer je najjeftiniji i najbrži, a može se odvijati neprekidno bez obzira na vremenske nepogode i uz najmanje onečišćenje okoliša. Te analize pokazuju da su troškovi transporta naftovodima za dvije trećine manji od troškova transporta nafte željezničkim cisternama, za trećinu manji od troškova transporta riječnim i za četvrtinu manji od troškova transporta morskim putovima. Željeznička, a pogotovo cestovna vozila danas se rijetko upotrebljavaju za transport nafte, ali najčešće za prijevoz njenih prerađevina.

Transport naftovodima. Suvremeni naftovodi složene su instalacije koje obuhvaćaju otpremne stanice, magistralne naftovode, međustanice, prihvatne stanice, stanice za grijanje i za katodnu zaštitu, sustave za daljinsko upravljanje te pogone za održavanje.

Prihvatni rezervoari otpremne stanice obično su od čeličnog lima i imaju volumen $5000\text{--}20000\text{ m}^3$. Za otpremu nafte te su stanice opremljene obično centrifugalnim crpkama pokretanim elektromotorima. Promjer magistralnog naftovoda ovisi o protoku i duljini transporta. Obično se ukopava. Međustanice su potrebne ako je duljina naftovoda prevelika, pa se transport ne može osigurati samo tlakom crpki u otpremnoj stanici. Međustanice mogu biti jednako opremljene kao i otpremne (s rezervoarima) ili se u njima postavljaju samo crpke. Prihvatne stanice na naftovodima služe za čišćenje od parafinskih voskova istaloženih u cijevima i u njima su uređaji za ubrizgavanje za to potrebnih sredstva. Stanice za katodnu zaštitu naftovoda opremljene su potrebnim električnim uređajima za zaštitu od korozije.

Na putu kroz naftovod nafta se obično hladi izmjenom topline sa tlom. Time raste njena viskoznost, a s njome i hidraulički gubici. Ako je temperatura tla niža od staništa nafte (temperatura prijelaza iz kapljevito u pseudoplastično stanje), nafta može potpuno izgubiti fluidnost (tečivost).

U takvim prilikama fluidnost nafte obično se održava grijanjem u posebnim stanicama. Potreban broj tih stanica zavisi od vrste i količine nafte, duljine naftovoda i brzine hlađenja nafte. Grije se loženjem plinom, naftom, ili njenim prerađevinama u direktnim ili indirektnim grijalima. U direktnim grijalima grije se izravno plamenom, a u indirektnima vodom kao nosiocem topline.

Umjesto u stanicama s grijalima kraći se naftovodi mogu grijati i cirkulacijom tople vode oko cijevi ili električnim grijalima. Osim grijanja, za održavanje fluidnosti nafte dodaju se i kemikalije koje snižuju krutište nafte (tzv. *depresanti*). Tada je stanica za grijanje obično potrebna samo na početku naftovoda.

Sustavi za daljinsko upravljanje naftovodima služe za prijenos i preradu informacija o stanju transporta kao što su, npr., protok, temperatura, tlak i gustoća nafte, sadržaj vode i suspendiranih tvari, te prijenos komandi izvršnim organima koji reguliraju režim transporta. Za obavljanje tih funkcija na velikim udaljenostima upotrebljavaju se električni sustavi. Inače se upotrebljavaju i mehanički i hidraulički (v. *Fluidika*, TE 5, str. 469).

Za proračun pada tlaka u naftovodu pri njegovu projektiranju upotrebljavaju se uobičajeni izrazi proračuna cjevovoda (Fanningova, d'Arcyjeva jednačba). Brzina strujanja u naftovodu iznosi $1\text{--}2\text{ m/s}$. Tada Reynoldsova značajka strujanja iznosi $3 \cdot 10^3\text{--}10^5$, a koeficijent trenja izračunava se iz izraza

$$f = \frac{0,3164}{Re^{0,25}} \quad (23)$$

Za ukopavanje naftovoda izrađuju se rovovi pravokutnog ili trapeznog poprečnog presjeka, dovoljno duboki ($80\text{--}110\text{ cm}$) da se ograniči utjecaj promjena temperature na površini na temperaturu nafte. Istodobno s rovovima izrađuju se premošćenja na križanjima naftovoda s vodotocima, željezničkim prugama i putovima. Cijevi za naftovod spajaju se pored rova u sekcije zavarivanjem. Prije polaganja u rov tlačno se ispituje kvaliteta varova, cijevi se čiste i izoliraju. Nakon polaganja kontrolira se i korigira izolacija, pa se sekcije spajaju (također zavarivanjem) i zatrpavaju. Cijeli proces polaganja naftovoda mehaniziran je i provodi se bez prekida. Naftovod se polaže na dno rijeka i jezera pomoću pontona, a na morsko dno pomoću tegljača.

Transport brodovima. Nafta se prevozi morskim i riječnim tankerima (v. *Brod*, TE 2, str. 306) i tegljenicama. Kapaciteti suvremenih tankera za transport nafte na velike udaljenosti dosežu i do $5 \cdot 10^5$ bruto registarskih tona. Zbog toga su za njihovu ekonomičnu eksploataciju potrebni vrlo veliki kapaciteti utovarnih i istovarnih postrojenja u lukama iz kojih se otprema, odnosno u kojima se prihvaća nafta. Zbog toga su veći tankereri opremljeni vlastitim crpkama velikog kapaciteta (i do $2000\text{ m}^3/\text{h}$) s visinom dobave do 70 m .

Željeznički transport nafte i prerađevina nafte obavlja se vagnskim cisternama. To su cilindrični rezervoari položeni montirani na vagonima. Obično im je volumen $50\text{--}60\text{ m}^3$, ali i do 120 m^3 . Imaju kupolu na vrhu u koju su ugrađeni dišni i sigurnosni ventili potrebni za kompenzaciju promjena volumena nafte i zaštitu od razvijanja pretlaka pod utjecajem promjena temperature. Za prijevoz viskozne nafte vagoni su izolirani a ponekad i opremljeni grijalima. Pod normalnim uvjetima tlak u njima ne prelazi $0,15\text{ MPa}$. Nakon izradbe moraju biti ispitani hidrauličkim tlakom od $0,4\text{ MPa}$.

Za transport nafte i njenih prerađevina vagnskim cisternama potrebna su prikladna punilišta i prihvatilišta na pogodnim mjestima, sposobna za besprekidni i brzi utovar, odnosno istovar. Da bi se povećala djelotvornost takva transporta danas se nastoje graditi vagnske cisterne što većeg volumena.

Prijevoz nafte cestovnim vozilima dolazi u obzir samo kad nije moguć neki drugi način transporta, jer su mogućnosti vrlo ograničene, a cijena visoka. Volumen auto-cisterni obično je $3\text{--}10\text{ m}^3$. Auto-cisterne za transport nafte i njenih prerađevina moraju imati dišne ventile na vrhu, pokazivače razine, savitljive cijevi i crpke na mehanički pogon za utovar i istovar, uređaje za gašenje požara i za uzemljenje radi odvođenja statičkog elektriciteta, te unutrašnje uzdužne i poprečne pregrade za ublažavanje udara u vožnji.

M. Zelić

PRERADBA NAFTE

Preradba nafte obuhvaća procese kojima se iz nje uklanjaju mehaničke i druge primjese, izdvajaju pojedine frakcije i prera-

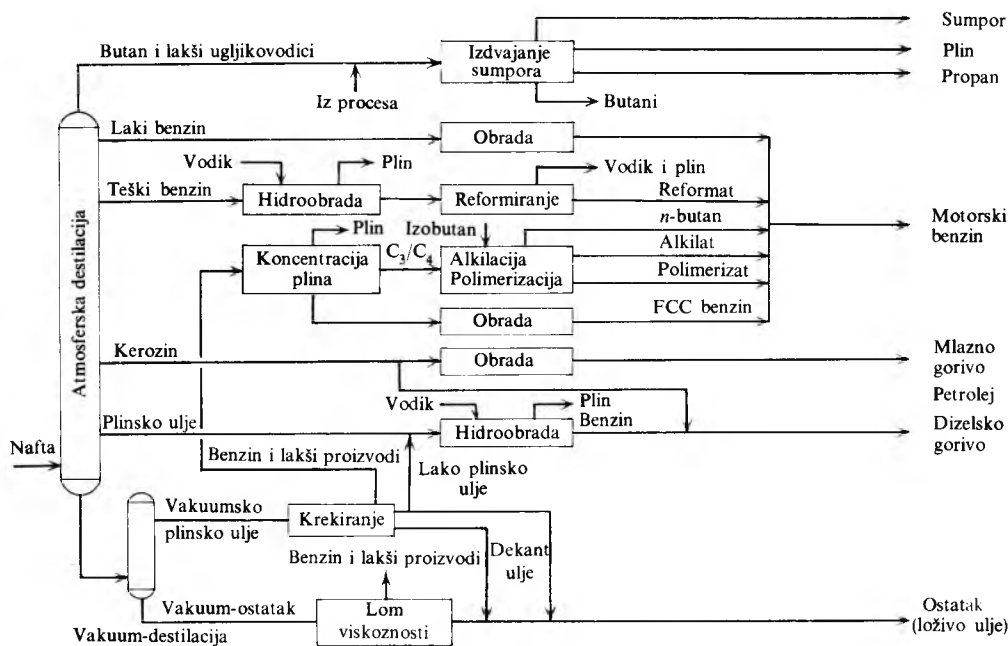
Rafinerije motorskih goriva grade se kad je veća potražnja motorskih goriva, pa se želi uvećati njihov prinos, i kad se želi povećati ekonomičnost preradbe nafte. Još su složenije, ali i vrlo

fleksibilne u preradbi različitih vrsta nafte, jer promjene vrste nafte ne utječu osjetno na prinose i ekonomičnost.

Veći prinos motorskih goriva u tim rafinerijama postiže se primjenom termičkih procesa preradbe ostatka primarne atmosferske destilacije ili vakuumske destilacije toga ostatka i katalitičke preradbe time dobivenog vakuumnog plinskog ulja. Moguća je i kombinacija tih dvaju postupaka (sl. 53). Tada se ostatak vakuumske destilacije prerađuje termičkim procesima. Ostaci od destilacije naftenskih nafta i nekih miješanih tipova nafte mogu se upotrijebiti za proizvodnju bitumena propuhavanjem zrakom. Takve rafinerije imaju velike kapacitete preradbe (obično 10...40, a ponegdje i 60 tisuća tona nafte dnevno).

plina, benzina i lakog plinskog ulja, a katalitičkog kreiranja što se postiže veliki prinos benzina s visokim oktanskim brojem, koji je vrlo pogodan za miješanje s motorskim benzinima za poboljšanje njihove kvalitete. Većina frakcija dobivenih tim sekundarnim procesima zahtijeva dalju rafinaciju, kao što su reukupacija i rafinacija plinova, hidrosulfuracija plinskih ulja i izdvajanje sumpora iz plinova.

Takve velike, tzv. integrirane rafinerije raspolažu znatnim količinama smjese propana i butana s nezasićenim plinovima (rafinerijskih plinova) preradivih alkilacijom ili polimerizacijom za proizvodnju alkilatbenzina, odnosno polimerbenzina. S gledišta iskorištenja rafinerijskih plinova alkilacija je povoljnija, jer



Sl. 53. Blok-shema procesa rafinerija motorskih goriva

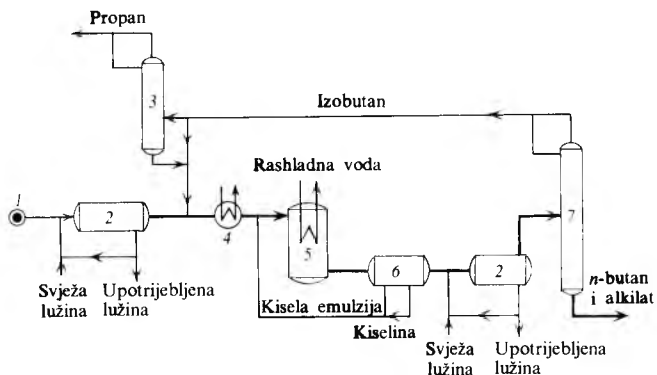
Od termičkih procesa koji se primjenjuju na ostatak od destilacije nafte u tim rafinerijama najčešći su tzv. koksiranje i lom viskoznosti. Termičko kreiranje, koje je svojedobno bio važan proces, danas je skoro u potpunosti zamijenjeno katalitičkim procesima. Koksiranje je oštiji proces od loma viskoznosti, pa se tada dobivaju viši prinosi lakših frakcija (plina, benzina i lakog plinskog ulja). Uz to se dobiva i tzv. zeleni petrokoks, koji se može preraditi kalcinacijom u koks prikladan za proizvodnju elektroda.

Fluid-katalitičko kreiranje (FCC) najrašireniji je katalitički proces preradbe teških plinskih ulja u benzin. Manje se primjenjuje hidrokreiranje, kojim se iz sličnih sirovina kao glavni proizvod dobiva benzin pogodan za katalitičko reformiranje. Prednost je hidrokreiranja što je vrlo fleksibilno u prinosima

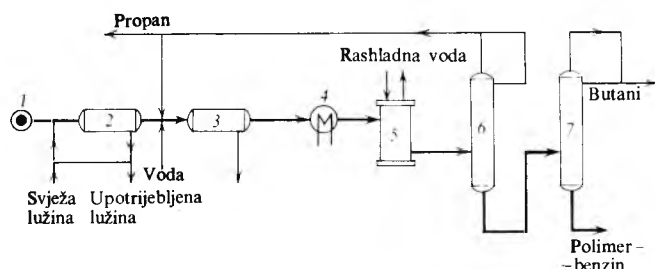
se tada na jednu molekulu alkena veže jedna molekula izobutana, ali su proizvodni troškovi veći nego u proizvodnji polimerbenzina.

U proizvodnji alkilatbenzina (sl. 54) za katalizator se osim sumporne kiseline upotrebljava još i fluorovodik. Oba su procesa konkurentna, jer se i jednim i drugim iz iste sirovine dobiva sličan benzin s jednakim iscrpkom. U primjeni katalize fluorovodikom treba računati s rizikom. Ipak, prikladnim oprezom postiže se visoki stupanj sigurnosti. Pri izboru procesa može prevagnuti blizina proizvodnje sumporne kiseline. Količina katalizatora potrebna u procesu s fluorovodikom iznosi samo 10% od količine katalizatora u procesu sa sumpornom kiselinom, pa to utječe na ekonomiku procesa.

Za katalizator u procesima polimerizacije alkenih rafinerijskih plinova (sl. 55) najviše se upotrebljava fosforna kiselina na krutom nosiocu. Tim se procesom može preraditi smjesa propena i butena, a procesom s vrućom sumpornom kiselinom kao katalizatorom mogu se polimerizirati (dimerizirati) samo



Sl. 54. Shema alkilacije katalizirane sumpornom kiselinom. 1 spremnik smjese butana i butena, 2 aparati za pranje lužinom, 3 depropanizator, 4 hladnjak, 5 reaktor, 6 taložnik, 7 deizobutanizator



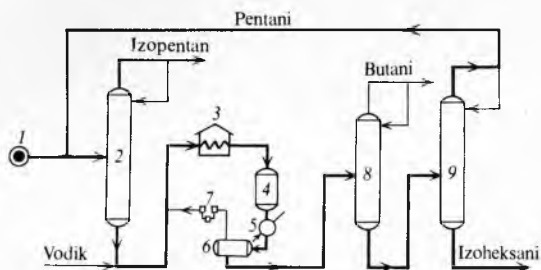
Sl. 55. Shema polimerizacije smjese propena i butena katalizirane fosfornom kiselinom. 1 spremnik sirovine, 2 aparat za pranje lužinom, 3 aparat za pranje vodom, 4 predgrijač, 5 reaktor, 6 depropanizator, 7 debutanizator

buteni. Tako dobiveni polimerbenzini imaju visoke oktanske brojeve i bez dodatka antidetonatora. Polimerizacijom butenâ, odnosno smjese alkena sa 3 i 4 atoma ugljika u molekuli, dobivaju se benzini s oktanskim brojem 99, odnosno 97, dok je oktanski broj alkatilbenzina dobivenih iz butenskih sirovina 93...95.

Do kraja drugoga svjetskog rata alkatilacijom i polimerizacijom proizvodili su se visokooctanski avionski benzini. Danas se nastoji eliminirati proizvodnja motorskih benzina poboljšanih antidetonatorima (olovnim spojevima), pa to pogoduje širenju tih procesa u proizvodnji goriva za benzinske motore.

U proizvodnji motorskih benzina raste značenje izomerizacije. Svrha je izomerizacije dvojaka. Izomerizacijom normalnog butana u izobutan namiruje se potrebna komponenta za alkatilaciju kojom obično oskudijevaju rafinerijski proizvodi. Druga je svrha izomerizacije povišenje oktanskog broja lakog benzina za otprilike 15 jedinica, što se postiže prije svega izomerizacijom pentana i heksana.

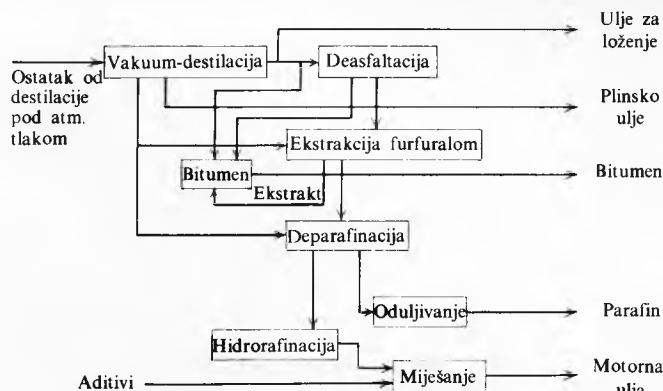
Nekada su se za industrijsku izomerizaciju upotrebljavali vrlo aktivni katalizatori na osnovi aluminij(III)-klorida i solne kiseline, kojima su se na niskim temperaturama dobivale povoljne ravnoteže procesa. Danas se pretežno upotrebljavaju visokotemperaturni postupci (sl. 56) s metalnim katalizatorima na nosiocu, slično kao za katalitičko reformiranje. Unatoč nepovoljnije ravnoteže u jednom prolazu kroz reaktor, takvi postupci imaju prednost jer ne zahtijevaju visoku rafinaciju sirovina i nema pojave korozije.



Sl. 56. Principijelna shema visokotemperaturne izomerizacije pentansko-heksanske frakcije. 1 sirovina, 2 frakcionator, 3 peč, 4 reaktor, 5 izmjenjivač topline, 6 otparivač, 7 kompresor, 8 debutanizator, 9 depentanizator

Rafinerije maziva. Svaka rafinerija goriva može imati i pogon za proizvodnju maziva. Destilacijski ostatak kao sirovina za proizvodnju maziva obično se frakcionira vakuumsom destilacijom na bazna ulja različite viskoznosti. Izbor daljih postupaka preradbe ovisi o mnogo faktora. Dva su glavna: kvaliteta sirove nafte i željena svojstva proizvoda.

Za proizvodnju motorskih mazivih ulja iz naftâ miješanog tipa potrebno je više separacijskih operacija (sl. 57). Najprije se iz ostatka vakuumske destilacije (bright stock) uklanjaju asfaltni tvari. Time se dobiva najviskozija bazna uljna frakcija. Iz baznih ulja uklanjaju se aromatski ugljikovodici ekstrakcijom furfuralom (pa i drugim otapalima). Tako se povišuje indeks viskoznosti i otpornost prema oksidaciji. Deparafinacijom izdva-



Sl. 57. Blok-shema procesa u rafineriji za proizvodnju mazivih ulja

jaju se čvrsti parafinski voskovi, pa se snizuje stinište baznih ulja. Za dalje prilagođavanje koeficijenta viskoznosti i kemijske stabilnosti ulja se obrađuju vodikom. Da se proizvedu motorska maziva ulja različitih stupnjeva viskoznosti i različitih svojstava, dobivena ulja miješaju se u potrebnim omjerima i takvim se smjesama dodaju aditivi. Iz izdvojenih parafinskih voskova odstranjuje se zaostalo ulje, pa se dobiva rafinirani parafinski vosak. Često se uz proizvodnju mazivih ulja organizira i proizvodnja bitumena, propuhavanjem zrakom ostatka od vakuumske destilacije i nekih sporednih proizvoda preradbe ulja.

Procesi separacije sastojaka nafte osnova su rafinerijske tehnologije. Uglavnom se sastoje od fizikalnih operacija. One se primjenjuju, osim u dobivanju primarnih frakcija, i u dobivanju sekundarnih frakcija nakon termičke i katalitičke preradbe primarnih frakcija nafte.

Provedba separacijskih operacija omogućena je razlikama fizikalnih svojstava sastojaka nafte, osobito razlikama vrelišta, tališta, topljivosti i sklonosti vezivanja na površine čvrstih tvari. Tako razlike vrelišta omogućuju separaciju destilacijskim procesima, razlike topljivosti separaciju ekstrakcijom i apsorpcijom, a razlike sklonosti vezivanja za površine čvrstih tvari separaciju adsorpcijom.

Osim toga, razlike fizikalnih svojstava omogućuju provedbu i nekih drugih manje uobičajenih operacija separacije sastojaka nafte (npr. termalna difuzija, molekularna destilacija, plinska kromatografija, stvaranje adukata).

U početku razvoja nafta se destilirala da bi se izdvojio rasvjetni petrolej kao glavni proizvod. Daljom separacijom frakcija dobiveni su novi proizvodi. Zbog porasta potražnje preradevina s nižim vrelištima početkom tridesetih godina pojavio se višak preradevina s višim vrelištem. To je uvjetovalo razvitak procesa termičkog kreiranja. Oni su omogućili da se ponovno izjednače struktura rafinerijskih proizvoda sa strukturom potražnje. Oštrina separacije tih proizvoda destilacijom najčešće nije bila visoka, a postupci su bili slični onima u ostalim industrijskim granama (npr. za rektifikaciju alkohola). Naglim porastom potražnje visokooctanskog avionskog benzina i vrlo čistih sirovina za proizvodnju petrokemikalija tijekom drugoga svjetskog rata separacijske operacije postajale su sve važnije. Takav razvoj nastavlja se uvođenjem katalitičkog kreiranja i drugih konverzijskih procesa. Premda su se razvili i drugi postupci separacije, destilacija je ostala najvažniji postupak u preradi nafte. Za njom su po važnosti apsorpcija, ekstrakcija i adsorpcija.

Apsorpcija u preradi nafte (v. *Apsorpcija plinova*, TE 1, str. 324) obično se upotrebljava za izdvajanje para iz tzv. mokrih plinova. Izvodi se kontaktom smjese plinova s tekućim otapalom. Djelotvornost operacije zavisi od razlike topljivosti plinova u otapalu. Apsorbat se odvaja od otapala destilacijom ili stripovanjem. Tokom apsorpcije često se odvijaju kemijski procesi između otapala i apsorbata, pa operacija nije samo fizikalni proces. Tada je poželjno da je reakcija brza i da se pri regeneraciji otapala lako odvija suprotna reakcija.

Ekstrakcija u preradi nafte (v. *Ekstrakcija*, TE 3, str. 537), nakon destilacije jedna je od najvažnijih separacijskih operacija preradbe nafte. Isprva se uglavnom upotrebljavala za poboljšavanje svojstava rasvjetnog petroleja. Danas se upotrebljava u proizvodnji mazivih ulja, za rafinacijske svrhe i separaciju aromatskih ugljikovodika iz benzina. Ekstrakcija obuhvaća i regeneraciju otapala iz bogate faze (ekstrakta) i siromašne faze (rafinata).

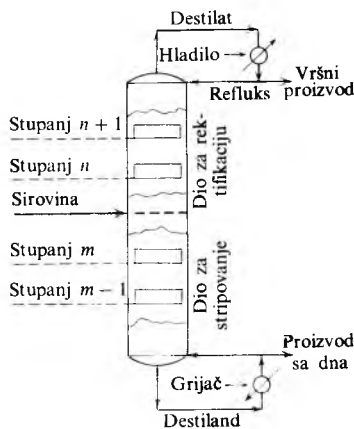
Adsorpcija u preradi nafte (v. *Adsorpcija*, TE 1, str. 1) već se mnogo godina upotrebljava za uklanjanje tvari sklonih gumi-ranju iz benzina i obojenih tvari iz mazivih ulja. Operacija obuhvaća i regeneraciju adsorbenta (grijanjem ili stripovanjem parom).

Destilacija nafte i njenih preradevina

Separacija sastojaka nafte destilacijom (v. *Destilacija*, TE 3, str. 232) to je djelotvornija što su veće razlike vrelišta tih sastojaka. Principi su obične destilacije nafte jednostavni: vrenjem se u prvom redu isparuju lakše komponente koje se odvojeno ukapljuju (kao tzv. vršni proizvod), pa preostaje teži ostatak.

Međutim, u preradbi nafte nije dovoljna takva jednostavna operacija, već se mora primijeniti frakcioniranje u više stupnjeva, tj. rektifikacija (v. *Rektifikacija*).

Za to potrebni aparati (sl. 58) cilindrične su kolone, tzv. tornjevi, kroz koje protustrujno prolaze parna i tekuća faza. Već prema potrebama, sirovina se uvodi u kolonu na različitim razinama. Proizvodi se oduzimaju sa vrha i sa dna kolone, kao tzv. vršni proizvodi i proizvodi sa dna, a ponekad i između tih mjesta. Tekućina sa dna obično vrije, pa se razvijene pare vraćaju u kolonu. Time se osigurava dovoljno parne faze u koloni. Para se vršnog proizvoda kondenzira, a dio tako dobivenog kondenzata vraća se u kolonu kao refluks (pretok). Dio kolone iznad ulaza sirovine naziva se dijelom za rektifikaciju, a dio ispod dijelom za stripovanje. Svrha je prvoga da poveća čistoću destilacijskih proizvoda, a drugoga povećanje njihova iskorištenja. Na putu kroz dio za rektifikaciju destilat se progresivno obogaćuje hlapljivim komponentama. Slično na putu kroz dio za stripovanje tekući destilat progresivno gubi hlapljivije komponente.



Sl. 58. Osnovni princip rektifikacije

Separacijski učinak destilacije s rektifikacijom može se poboljšati povećanjem broja stupnjeva. Slično se stupanj frakcioniranja može povećati povećanjem omjera refluksa i pare koja dolazi sa dna. Pri povoljnom broju stupnjeva separacije i uz povoljne omjere refluksa i para sa dna, teorijski je moguće postići ekstremnu, ali ne potpunu čistoću proizvoda s vrha, odnosno s dna kolone.

Male količine nekih sastojaka mogu imati tendenciju akumuliranja u srednjem dijelu kolone (tzv. akumulacija recikliranjem). U ekstremnom slučaju ta akumulacija može smanjiti kapacitet ili pogoršati neke druge karakteristike aparata. U kontinuiranim operacijama rektifikacije nafte i njenih prerađevina između vrha i dna ne mogu se izvoditi proizvodi visoke čistoće. Takvi postrani proizvodi moraju sadržavati veće ili manje količine svih komponenata koje prolaze kroz kolonu na mjestu izvođenja proizvoda. Ako je potreban postrani proizvod veće čistoće, treba ga zasebno frakcionirati, ili, najjednostavnije, stripovati.

Osnove frakcioniranja. Za razumijevanje destilacijskog frakcioniranja nafte i njenih prerađevina potrebno je poznavanje principa destilacijskog frakcioniranja binarnih sustava (v. *Destilacija*, TE 3, str. 232). Iako se matematički i grafički opisi tih separacijskih operacija ne mogu izravno primijeniti na mnogo složenije destilacijsko frakcioniranje mnogokomponentnih smjesa kao što je nafta, za neke se jednostavnije smjese mogu izvesti slični, zadovoljavajući proračuni.

Pri tom se svaki stupanj kolone s parom proizvoda koji mu pripadaju promatra kao zasebna sekcija frakcioniranja. Promatrajući refluks sa vrha kolone dobiva se

$$O_n = eR - \frac{R}{a} = bD \left(1 - \frac{n}{ea} \right), \quad (24)$$

gdje su O_n količina refluksa u n -tom stupnju, n redni broj stupnja računajući od vrha kolone, R količina refluksa na vrhu kolone (tzv. unutrašnjeg refluksa), e udio unutrašnjeg refluksa

koji teče niz kolonu (dio R isparuje ulaskom u kolonu), a broj stupnjeva između dva separirana proizvoda, D količina vršnog proizvoda, a $b = eR/D$.

Ako je proizvod tekućina, molni se postotak (y) promatrane frakcije u parnoj fazi preračunava u volumni (Y) pomoću relacije

$$\frac{y_{n+1}}{y_1} J = \frac{Y_{n+1}}{Y_1}, \quad (25)$$

u kojoj je

$$J = \frac{m_p d_{n+1}}{m_{n+1} d_p}, \quad (26)$$

U (26) m_p i m_{n+1} molekularne su mase vršnog proizvoda i promatrane frakcije, a d_p i d_{n+1} njihove gustoće. Izraz (25) prikazuje omjer koncentracije para frakcije na vrhu kolone (indeks 1) i na dnu promatranog stupnja (indeks $n+1$). Jednako se izvodi i izraz

$$\frac{y_{n+1}}{y_1} \frac{J}{K_{n+1}} = \frac{x_{n+1}}{x_1} J = \frac{X_{n+1}}{X_1}, \quad (27)$$

gdje su x_{n+1} i X_{n+1} molni, odnosno maseni postotak u tekućoj fazi, a K je konstanta ravnoteže izmjene tvari frakcije među fazama na temperaturi stupnja koji prikazuje omjere koncentracija te frakcije u pari na vrhu i tekućine koja napušta promatrani stupanj. Konstanta ravnoteže u izrazu (27) dobiva se iz omjera $K = x/y = P/\pi$, gdje su x i y ravnotežni molni postoci frakcije u kapljevitoj i parnoj fazi, P je tlak para frakcije, a π tlak u sustavu. Također se jednako izvodi i izraz

$$\frac{y_{n+1}}{y_1} \frac{K_1}{K_{n+1}} J = \frac{x_{n+1}}{x_1} J = \frac{X_{n+1}}{X_1}, \quad (28)$$

koji prikazuje omjer koncentracija promatrane frakcije u tekućinama vršnog proizvoda i u proizvodu sa dna promatranog stupnja.

Količina promatrane frakcije nafte u sustavu jednaka je sadržaju te frakcije u sirovoj nafti, koji se obično prikazuje volumnim postotkom C (u tekućoj fazi). Ona se u procesu pojavljuje u pari vršnog proizvoda gY_1 (g je količina vršnog proizvoda u postocima od sirovine), u tekućini sa dna hX_{n+1} (h je količina proizvoda sa dna također u postocima od sirovine), i u postranim proizvodima. Količina postranih proizvoda određena je zbrojem umnožaka $wz = w_1z_1 + w_2z_2 + \dots$, gdje su w količine drugih proizvoda u postocima od sirove nafte, a z udio promatrane frakcije u tim proizvodima. Prema tome, bilanca je promatrane frakcije

$$100C = gY_1 = hX_{n+1} = wz, \quad (29)$$

gdje je n zadnji stupanj, pa je

$$Y_1 = \frac{100C - wz}{\frac{K_1}{K_{n+1}} \frac{y_{n+1}}{y_1} J + g}, \quad (30)$$

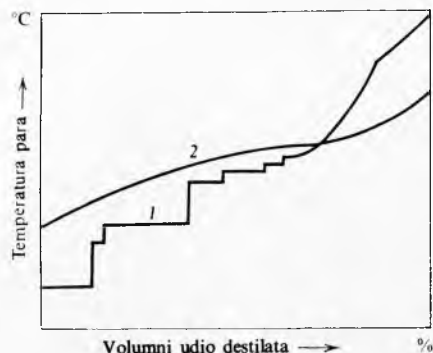
Međutim, u praksi je primjena tih izraza većinom vrlo otežana zbog nedostatka podataka, osobito o ravnotežama međufazne izmjene tvari u sustavu i o fizikalnim svojstvima frakcija. Pa i onda kad se raspolaze tim podacima složenost sastava struja materijala u sustavu zahtijeva proširivanje tih izraza u glomazne relacije koje se ne mogu riješiti bez elektroničkih računala.

Zbog toga se proračuni frakcioniranja nafte najviše zasnivaju na količinama proizvoda separacije. Za to su potrebne tzv. krivulje pravih točaka vrelišta (krivulje TBP, prema engleskom true boiling point curve), koje se dobivaju mjerenjem pri višestepenoj destilaciji. Međutim, i takvi podaci postoje samo za jednostavne i hlapljive smjese. U svim ostalim slučajevima upotrebljavaju se korelacije između krivulja TBP i krivulja ASTM, koje se dobivaju mjerenjem pri jednostepenoj destilaciji ili pomoću računske korelacije. Znatna je, međutim, razlika krivulja jednostepene i višestepene destilacije (sl. 59).

Svrha je tih proračuna da se odredi broj stupnjeva potreban za željenu oštrinu separacije. Za projektiranje destilacijskih po-

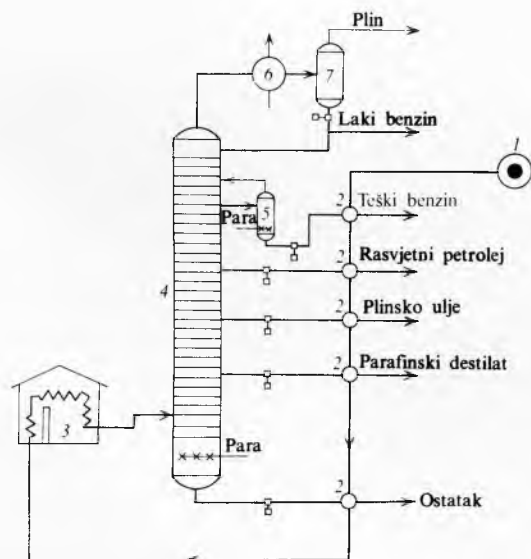
strojenja potrebno je još odrediti i režim tlaka i temperature procesa, te izračunati dimenzije aparata.

Postrojenja za destilaciju nafte svrstavaju se također prema tome da li se njihove osnovne operacije izvode pod normalnim ili sniženim tlakom u postrojenja za atmosfersku i vakuumsku destilaciju. Tome se još dodaje zasebna skupina tzv. postrojenja za destilaciju s ponovljenim vrenjem. Za razliku od petrokemijske industrije, u preradbi nafte malo se upotrebljavaju postrojenja za azeotropnu i ekstraktivnu destilaciju.



Sl. 59. Destilacijske krivulje: 1 za preciznu višestepenu destilaciju (TBP), 2 za jednostepenu destilaciju

Atmosferska destilacija nafte ranije se izvodila u bateriji položenih cilindričnih kotlova, izravno grijanih plamenom. Predgrijana sirovina kontinuirano se vodila u prvi kotao. Iz njega se dobivala najlakša frakcija (najlakši rez). Preostala tekućina vodila se u sljedeći kotao. Taj se postupak dalje nastavljao tako da se iz svakog sljedećeg kotla dobivao sve teži rez. Namjesto kotlovskih baterija danas se u preradbi nafte upotrebljavaju tzv. postrojenja s cijevnom destilacijom (sl. 60), koja su jeftinija i ekonomičnija u radu.



Sl. 60. Shema postrojenja za cijevnu destilaciju. 1 spremnik za naftu, 2 izmjenjivači topline, 3 cijevna peć, 4 toranj za destilaciju, 5 striper, 6 kondenzator, 7 separator

U tim se postrojenjima nafta predgrijava izmjenom topline s proizvodima i dogrijava do najviše temperature destilacije u tzv. cijevnoj peći. Tako zagrijana nafta vodi se u donji dio destilacijske kolone. Frakcije koje se žele dobiti izvode se iz kolone na za to podesnim mjestima. Ako je potrebno, nepoželjni lakši sastojci tih frakcija uklanjaju se najčešće odmah, stripovanjem parom. Pri tom se postrani tok vodi u gornji dio stripera, a protustruja vodene pare s izdvojenim lakim sastojcima natrag u glavnu kolonu.

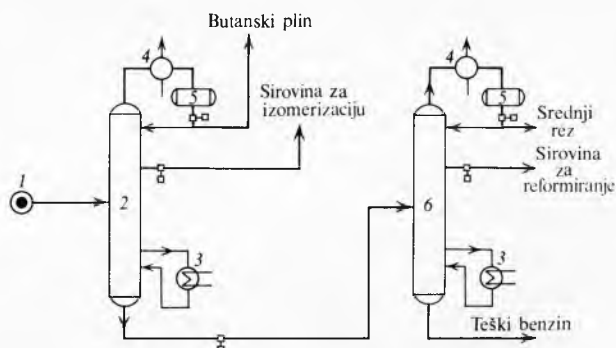
Premda su kolone za cijevnu destilaciju primarno rektifikacijske, vodena para se uvodi i u dno kolone da stripuje destilacijski ostatak.

Vakuumska destilacija primjenjuje se za separaciju frakcija koje se razgrađuju na vrelištu pod atmosferskim tlakom, najčešće u proizvodnji maziva, asfalta i sirovina za katalitičko krekiranje. Općenito se pri tom destilira ostatak od atmosferske destilacije, u posebnoj koloni, pod vakuumom (obično pod tlakom 4...10,7 kPa, ponekad i manjim). Za pospješivanje isparivanja ugljikovodika pri vakuumskoj destilaciji također se upotrebljava vodena para (4...40 kg po m³ sirovine).

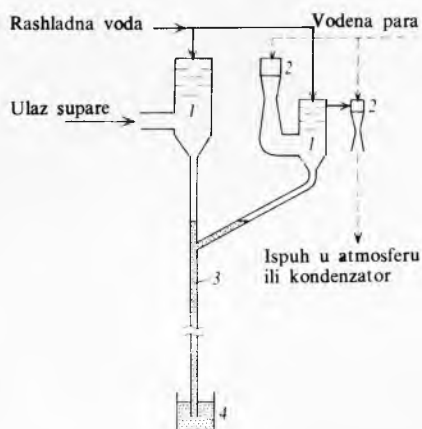
Postrojenja za vakuumsku destilaciju vrlo su slična postrojenjima za atmosfersku destilaciju, samo su, zbog većeg volumena parâ pod sniženim tlakom, mnogo veća za isti kapacitet preradbe.

Destilacija s ponovljenim vrenjem (engleski reboiling distillation) primjenjuje se u preradbi nafte kad se želi postići bolja separacija. Postrojenja za atmosfersku i vakuumsku destilaciju, naime, u osnovi su rektifikacijske kolone, pa prilične količine lakih sastojaka zaostaju na dnu.

U tipičnom primjeru postrojenja za destilaciju s ponovljenim vrenjem sa dvije kolone (sl. 61), kojim se dobivaju sirovine za izomeriziranje i katalitičko reformiranje, šira benzinska frakcija uvodi se u kolonu na polovici njene visine. Toplina potrebna za isparivanje u dijelu za stripovanje uvodi se u kolonu ugrijanim dijelom frakcije sa dna koja preostaje nakon djelomičnog isparivanja.



Sl. 61. Shema postrojenja za destilaciju ponovljenim vrenjem. 1 spremnik predgrijanog benzina, 2 primarna kolona, 3 grijači, 4 kondenzatori, 5 separatori, 6 sekundarna kolona



Sl. 62. Dvostepeni termokompresorski sustav. 1 barometrički kondenzatori, 2 parni ejektor, 3 izljevna (barometrička) cijev, 4 kanal

Za proizvodnju podtlaka u postrojenjima za destilaciju nafte i njenih prerađevina najčešće se upotrebljavaju termokompresori (parni ejektori) i barometrički kondenzatori. Za sniženje tlaka na 5...6 kPa dovoljni su dvostepeni sustavi te vrste (sl. 62). Za postizanje još nižih tlakova upotrebljavaju se trostepeni, pa i četverostepeni sustavi.

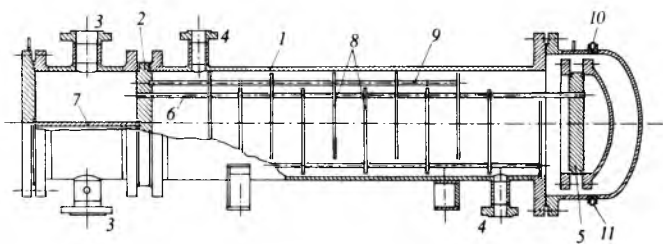
Zagrijavanje u preradbi nafte. Za preradbu nafte, a posebice za destilaciju, karakteristični su veliki tokovi materijala od kojih je jedne potrebno zagrijavati a druge hladiti. Zbog toga su veliki i tokovi energije u tim operacijama, pa ih je potrebno racionalno iskoristiti izmjenom topline.

Od izmjenjivača topline u postrojenjima za preradbu nafte i plina traži se da omogućuju zagrijavanje sirovina do najviših temperatura, odnosno hlađenje proizvoda do maksimalnih temperatura dozvoljenih za uskladištenje, odnosno do temperatura potrebnih za njihovu doradu.

Za zagrijavanje sirovine redovito se upotrebljava topline većih tokova proizvoda (npr. većih od 15% toka sirovine), a konačna temperatura proizvoda postiže se posrednim hlađenjem vodom ili zrakom. Konačna temperatura sirovine redovito se postiže u pećima. Stupanj iskorištenja topline u tim pećima mnogo ovisi o ulaznoj temperaturi sirovina.

Neke vrste izmjenjivača služe i kao pregrijači, npr. kad se neki vrući tok koji izlazi iz aparata ponovno zagrijava da se iz njega ispare lakše frakcije ili, kad je cirkulacijski, radi privođenja topline aparatu.

Vrsta, tip i materijal izmjenjivača uglavnom se biraju prema omjerima količina tokova, njihovim temperaturama i razlikama temperatura, te tlaku i svojstvu materijala u tim tokovima. Najčešće se upotrebljavaju izmjenjivači topline s cijevnim snopom u cilindričnom plaštu i s plivajućom glavom (sl. 63), jer omogućuju čišćenje dijelova izvan cijevi i unutar njih. Osim njih upotrebljavaju se i izmjenjivači sa snopovima cijevi u obliku slova U, zatim s cijevi smještenom u cijevi (njihove su unutrašnje cijevi rebraste), te sa zmijolikim cijevima u prizmatičnim limenim sanducima.



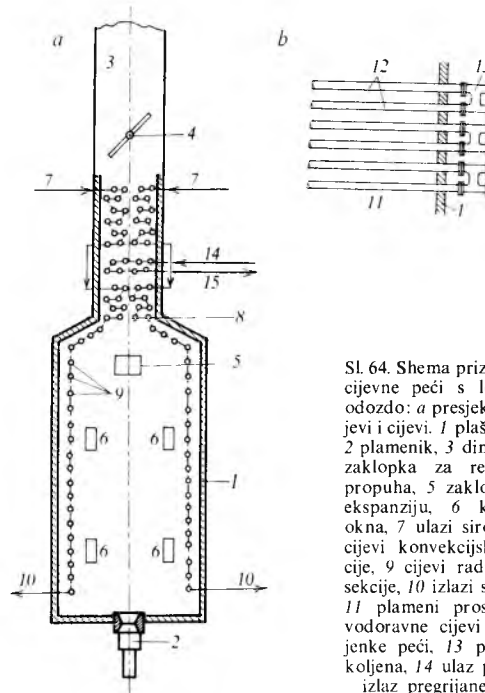
Sl. 63. Izmjenjivač topline s plivajućom glavom. 1 plašt, 2 nepomična cijevna stijenka, 3 priključci za dovod i odvod sirovine, 4 priključci za dovod i odvod proizvoda, 5 plivajuća glava, 6 jedna od cijevi kroz koje prolazi sirovina, 7 pregrada za usmjerenje sirovine u put u obliku slova U kroz izmjenjivač, 8 limene pregrade za usmjerenje proizvoda u zmijoliki put kroz izmjenjivač, 9 distancijska cijev limenih pregrada, 10 odušak za odzračivanje, 11 ispust za pražnjenje

Izmjenjivači topline za preradbu nafte najčešće su čelični. Plašt, podnice, cijevne stijenke i cijevi tih izmjenjivača grade se od materijala za gradnju parnih kotlova. Da se postigne veća otpornost protiv korozije u hladnjacima hlađenim vodom, upotrebljava se i mjed (mjedene cijevi, cijevne stijenke i skretni limovi; ostali dijelovi su od čelika).

Peći za preradbu nafte služe za dogrijavanje predgrianih sirovina u različitim procesima. Te peći često imaju i pregrijače vodene pare potrebne za stripovanje ili za druge svrhe.

U suvremenim postrojenjima za preradbu nafte redovno se upotrebljavaju cijevne peći (sl. 64; v. *Katran*, TE 6, str. 735). Kroz cijevni sustav peći sisaljaka se tlači materijal koji se zagrijava u jednom ili u dva paralelna toka. Često se pri tom i djelomično isparuje. Da bi se unutrašnjost cijevi mogla pregledati i mehanički očistiti, po dvije ravne cijevi položene uz stijenke peći spojene su povratnim koljenom izvan peći. Ta koljena imaju jedan ili, češće, dva otvora za čišćenje.

Nakon ulaska u peć materijal najprije prolazi kroz cijevi konvekcijske sekcije. U taj je dio peći obično smješten i predgrijač pare. Iz konvekcijske materijal prelazi u radijacijsku sekciju peći gdje dostiže potrebnu konačnu temperaturu. Loženje peći automatski se regulira tako da se održava konstantna temperatura materijala na izlazu. Osim dijelova na kojima su plamenici, sigurnosne zaklopke i otvori za dovod i odvod materijala, zidovi ložišta cijevnih peći potpuno su iskorišteni za



Sl. 64. Shema prizmatične cijevne peći s loženjem odozdo: a presjek, b spojevi i cijevi. 1 plašt i ožid, 2 plamenik, 3 dimnjak, 4 zaklopka za regulaciju propuha, 5 zaklopka za ekspanziju, 6 kontrola okna, 7 ulazi sirovine, 8 cijevi konvekcijske sekcije, 9 cijevi radijacijske sekcije, 10 izlazi sirovine, 11 plameni prostor, 12 vodoravne cijevi uz stijenke peći, 13 povratna koljena, 14 ulaz pare, 15 izlaz pregriježane pare

smještaj cijevi. Za loženje cijevnih peći služe kapljevita ili plinovita goriva koja su proizvodi rafiniranja (ulja za loženje, rafinerijski plinovi), ponekad i zemni plin, ali samo kao dopunsko gorivo.

Tip peći bira se prema kapacitetu, namjeni i uvjetima rada. Tipovi peći međusobno se najviše razlikuju oblikom (osobito oblikom ložišnog prostora), rasporedom cijevi, položajem plamenika i načinom odvođenja dimnih plinova. Karakteristika je suvremenih peći prizmatičnog oblika, naročito onih velikog kapaciteta, njihova velika duljina, i time velika duljina cijevi s obzirom na širinu. U starijim tipovima peći odnos tih dimenzija bio je obrnut.

Odsoljavanje nafte. I onda kad se nafta odvodnjava, a time i odsoljava, na naftnim poljima, još uvijek u njoj zaostaje nešto anorganskih soli. Već prema tim uvjetima, sadržaj soli u nafti koja dospjeva u rafineriju varira u širokim granicama (10--600 mg soli po kg sirovine). Obično su soli sirove nafte otpoljene u vodenoj fazi emulgiranoj s uljnom fazom. Te su emulzije tipa voda u ulju (VU, v. *Emulgiranje*, TE 5, str. 313). Osim toga, soli sirove nafte mogu biti i sitni, u njoj suspendirani kristali. Uz soli u sirovoj se nafti mogu nalaziti i druge suspendirane tvari, npr. sedimenti od pijeska, gline, rđe, sitnih čestica erodiranih metala. Sve te tvari, a i voda, mogu štetno djelovati u procesima preradbe nafte i na kvalitetu proizvoda.

Osobito štetno djeluju kloridi, posebno magnezij-klorid jer lako hidrolizira, pa nastaje klorovodik koji uzrokuje korozijska oštećenja aparature. Izlučene soli u izmjenjivačima topline i u vodovima pogoršavaju prijelaz topline, pa pospešuju koksiranje, a mogu ih i začepiti. Kalcij-sulfat najopasniji je uzročnik tih pojava, jer mu topljivost opada s povišenjem temperature. Sedimenti uzrokuju eroziju sisaljki i vodova. U destilaciji nafte s višim sadržajem vode beskorisno se troši dio topline.

Soli i sedimenti mogu iz nafte dospjeti u proizvode koji se dobivaju njenom preradbom. Pri izgaranju tih proizvoda ostaju prevelike količine pepela. Hlapljivi kloridi i spojevi arsena u tim proizvodima katalitički su otrovi pri preradbi reformiranjem i krekiranjem.

Za uklanjanje tih štetnih sastojaka sirove nafte najvažnije je razriješiti emulziju. Obično se stajanjem sirove nafte izdvaja dio vodene faze, ali drugi dio ostaje u vrlo stabilnoj emulziji. Ta se stabilnost ne može pripisati samo vrlo malim dimenzijama kapljica dispergirane faze (1--10 μm) i zbog toga vrlo maloj brzini njihova taloženja (jer bi one s vremenom ipak morale koalescirati, pa se i brže taložiti), već i prisutnošću emulgatora, odnosno stabilizatora kapljica. Zbog toga je, kao i općenito, i

emulzije nafte moguće razrješavati uklanjanjem stabilizatora s granične površine njihovih faza ili povećanjem vjerojatnosti sudara kapljica njihove dispergirane faze ili kombinacijom tih djelovanja.

Glavni stabilizatori emulzija u sirovoj nafti vjerojatno su asfaltne, ali osim njih i hidratizirane zemljane tvari koje adsorbiraju asfalt. Stabilnosti emulzija nafte doprinose i ioni adsorbirani na graničnim površinama njihovih faza, jer njihov naboj također usporuje koalescenciju, a smanjuje i napetost površine.

Za industrijsko odsoljavanje nafte upotrebljavaju se različite operacije kojima se smanjuje stabilnost njenih emulzija. Najvažnije su od tih operacija: grijanje, ispiranje vodom, kemijsko i električno odsoljavanje.

Zagrijavanjem se povećava topljivost stabilizatora emulzije i brzina njihove difuzije u uljnoj fazi, pa se smanjuje njihova koncentracija na graničnoj površini. Osim toga, time se smanjuje i viskoznost kontinualne faze, što ubrzava taloženje kapljica dispergirane faze.

Miješanjem sirove nafte s vodom nastaju kapljice nove vodene faze u uljnoj fazi. Time se smanjuju udaljenosti među kapljicama vodenih faza, pa se povećava vjerojatnost njihova sudara i time ubrzava koalescencija. Taj je proces olakšan još i time što granična površina uljne i nove vodene faze još nije stabilizirana adsorpcijom polarnih tvari. Osim toga, ispiranjem nafte vodom otapaju se i suspendirani kristali.

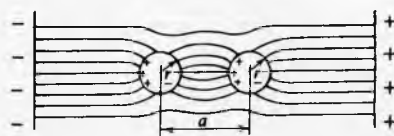
Kemijsko odsoljavanje nafte najviše se osniva na obradi demulgatorima ili elektrolitima. Demulgatori koji se upotrebljavaju također su emulgatori, ali oni koji pospešuju nastajanje emulzija tipa ulje u vodi (UV). Oni istiskuju emulgatore emulzija tipa voda u ulju (VU) s granične površine faza i olakšavaju koalescenciju. Među ostalim, emulgatori tipa ulje u vodi za te svrhe jesu amonij-naftenat, natrij-oleat, *N*-tetraalkilderivati alkilendiamina i sulfonati koji se dobivaju kao sporedni proizvodi rafinacije mineralnih ulja. Kiseline i natrij-hidroksid su elektroliti za kemijsko odsoljavanje nafte. Oni, međutim, djeluju drugim mehanizmom. Budući da je naboj kapljica vodene faze zavisao od koncentracije iona vodika, on se smanjuje dodavanjem kiseline kad je on negativan, odnosno natrij-hidroksida kad je pozitivan, pa se tako ubrzava koalescencija. Pri odsol-

ljavanju sirove nafte kiselinama klorovodična kiselina djeluje jače od sumporne, pogotovo jače od octene.

Najdjelotvornije je električno odsoljavanje nafte, pa se najviše upotrebljava. Zasniva se na indukciji dipola u kapljice dispergirane faze električnim poljem (sl. 65). One se tada orijentiraju tako da su suprotni polovi susjednih kapljica jedan nasuprot drugome, pa se privlače silom

$$F = \frac{KE^2r}{a^4}, \quad (31)$$

gdje je K konstanta, E jakost polja, r polumjer, a a udaljenost središta kapljica. Pri uobičajenim vrijednostima E ta je sila dovoljno jaka da, uz primjenu i pomoćnih djelovanja, uzrokuje koalescenciju i taloženje kapljica vodene faze brzinom primjerenom zahtjevima industrijske preradbe, sve dok se udaljenost središta kapljica ne poveća do vrijednosti koje odgovaraju sadržaju vode od $\sim 0,1\%$.

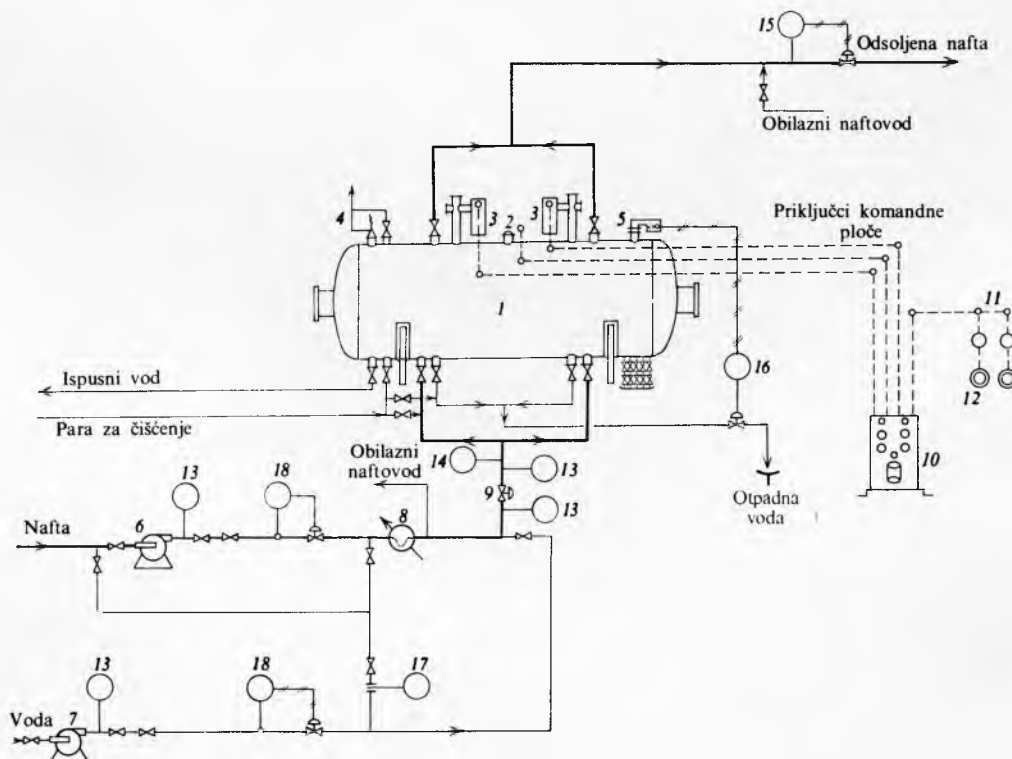


Sl. 65. Kapljice dispergirane faze emulzije kao dipoli inducirani električnim poljem

Za poboljšavanje učinka električno odsoljavanje nafte redovno se kombinira s grijanjem i ispiranjem vodom, često i obradom s demulgatorima.

Za električno odsoljavanje služi aparatura (sl. 66) koja, uz proizvodnju primjereno jakog električnog polja (napon 10, pa i 35 kV), omogućuje regulaciju protoka, procesne temperature i tlaka, intenzivnosti miješanja, trajanja procesa i proporcioniranja količina nafte i vode koje se dovode u dodir.

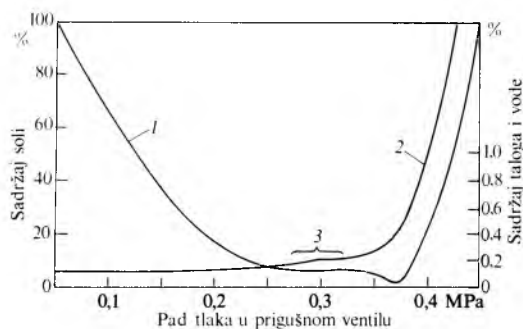
Na temperaturama procesa između $40\cdots 105^\circ\text{C}$ troši se $0,03\cdots 0,45\text{ kWh}$ po m^3 sirove nafte. Gornja je granična temperatura procesa $\sim 120^\circ\text{C}$, jer je na višim temperaturama prevelika električna vodljivost emulzije. I količina vode kojom se



Sl. 66. Shema jednog od procesa električnog odsoljavanja. 1 odsoljivač, 2 prekidač za nisku razinu, 3 transformator za visoki napon, 4 sigurnosni i odušni ventil, 5 relej pokazivača međuslojne površine, 6 i 7 crpke, 8 izmjenjivač topline, 9 prigušni ventil, 10 komandna ploča, 11 kontrolne žarulje, 12 voltmetri, 13 manometri, 14 termometar, 15 indikator — regulator tlaka, 16 regulator razine, 17 registrator protoka, 18 registrator — regulator protoka

ispire nafta ograničena je električnom vodljivošću emulzije, jer se uz udio od ~15% pojavljuje elektrolitička vodljivost. Protok nafte kroz aparaturu određen je trajanjem zadržavanja nafte u odsoljivaču potrebnom za taloženje kapljica (ne kraće od 45 min).

Emulgiranje nafte s vodom za ispiranje u tim aparaturnama postiže se sniženjem tlaka u prigušnom ventilu pred ulazom smjese u odsoljivač. Što je to sniženje veće, jače je emulgiranje, ali je zbog veće disperznosti vodene faze i sporije razrješavanje emulzije, i obrnuto. Zbog toga postoji optimalno sniženje tlaka (sl. 67). Sa sniženjem tlaka ispod te vrijednosti naglo raste sadržaj anorganskih primjesa odsoljene nafte, što znači da je u aparaturi nastala emulzija tako stabilna da je električno polje ne može razriješiti (barem ne dovoljno djelotvorno).



Sl. 67. Zavisnost sadržaja soli, vode i taloga odsoljene nafte od pada tlaka u prigušnom ventilu električnog odsoljivača. 1 sadržaj soli, 2 sadržaj taloga i vode, 3 područje optimuma pada tlaka

Kad je viskoznost nafte koja se odsoljuje dovoljno niska, a režim odsoljavanja dobro podešen, demulgator može biti nepotreban. Inače otpadna voda sadrži naftu. Obično je za uklanjanje te pojave dovoljno ~10 g demulgatora po toni nafte, rijetko više (do 50 g), ali tada treba pokušati postići primjereni učinak drugim demulgatorom.

Suvremenim aparaturnama za električno odvodnjavanje i odsoljavanje sadržaj se vode sirove nafte može sniziti na tragove, a sadržaj soli na 15 g/m^3 , tj. može se ukloniti 90...95% soli prisutnih u sirovoj nafti.

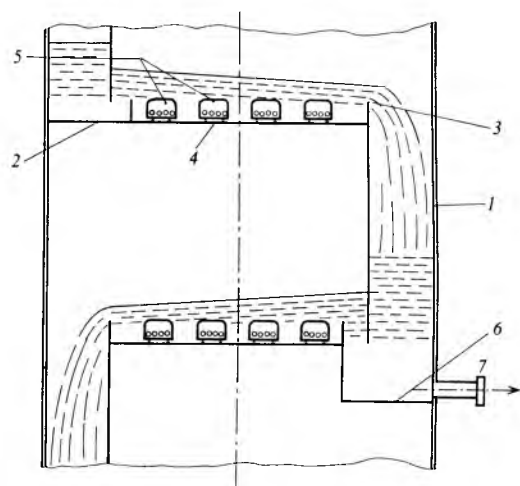
Kolone za destilaciju nafte u nekim rafinerijskim procesima, npr. vakuumskoj destilaciji ostatka od atmosferske destilacije u proizvodnji destilata prikladnih za katalitičko kreiranje ili ostatka za preradbu u asfaltni bitumen, mogu biti jednostavne, jer je za to dovoljno jednostavno isparivanje, tzv. *flash-destilacija* (prema engleskom *flash buknuti, izbiti*), uz stripovanje vodenom parom. Prije kondenzacije tako dobivene supare čiste se od kapljica koje su nastale raspršivanjem pri ekspanziji sirovine na ulazu. Za to služe slojevi žičanih mreža smješteni ispod izlaza iz kolone, tzv. *demisteri* (prema engleskom *demister odmaglivač*). Demisteri se moraju čistiti pranjem nekom prikladnom frakcijom nafte.



Sl. 68. Princip konstrukcije jedne od kolona za destilaciju sirove nafte. 1 flash-sekcija, 2 demister, 3 vod za overflash, 4 pod s plivajućim ventilima, 5 pod s vodovima za supare

Inače se za destilaciju nafte upotrebljavaju kolone s podovima koji mogu biti sitasti (perforirani), s kapama (zvonima ili plivajućim ventilima), te kolone napunjene prelijevnim tijelima. U svim tim kolonama iz nafte se najprije isparuju lakše hlapljivi sastojci flash-destilacijom. Za to služi flash-sekcija na dnu kolone, također opskrbljena demisterom (sl. 68). Vrsta kolone za destilaciju nafte bira se prema nizu uvjeta, npr. osnovnoj namjeni, potrebnom kapacitetu i fleksibilnosti (sposobnosti rada u različitim uvjetima), omjeru količina kapljevite i parne faze pri destilaciji, dozvoljenom padu tlaka u koloni.

Donedavno su se za destilaciju nafte skoro jedino upotrebljavale kolone s podovima i kapama. Na podovima tih kolona (sl. 69) smješteni su rukavci za prolaz para (tzv. *kamini*) poklopljeni kapama koje na donjem rubu imaju otvore ili procijepe. Zbog toga, da bi dospjele u parni prostor iznad kapljevine, supare koje ulaze u pod kroz kamin gibajući se prema gore moraju obrnuti smjer gibanja, pa potisnuti kapljevinu do procijepa kapa. Na tom mjestu nastaju mjehurići koji se onda opet gibaju prema gore dok ne dospiju na površinu kroz kapljevinu. Time se ostvaruje kontakt faza potreban za frakcioniranje.



Sl. 69. Princip konstrukcije podova s kapama. 1 plašt kolone, 2 pod, 3 preljev, 4 kamin, 5 kape, 6 džep, 7 izlaz kapljevine

Za gibanje supara kroz pod s kapama potreban je pad tlaka dovoljan za svladavanje otpora zbog suženja presjeka struje para na ulazu u kamine, zbog povećanja brzine strujanja u kaminima, hidrostatskog tlaka stupca kapljevine između njenih razina na površini i na procijepima, dvokratne promjene smjera strujanja pod kapama, strujanja mjehurića na ulaznom putu kroz kapljevinu, te strujanja u parnom prostoru.

Podovi s kojih se uzima kapljevina iz kolone imaju sabirne komore, tzv. džepove. Na dnu džepova smješteni su odvodni priključci. Džepovi i njihovi odvodni priključci dimenzionirani su prema karakteristikama njihove funkcije i kapljevine koja se odvodi.

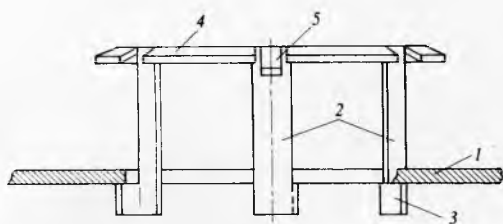
Glavni su nedostaci podova s kapama što su razmjerno skupi i što previše raspršuju kapljevine u parnoj fazi, pogotovo pri velikom opterećenju kolone, zbog velikog suženja presjeka struje para na ulazu u kamine (jer je broj kamina ograničen) i razmjerno velikih brzina strujanja. Zbog toga se kolone s podovima sve više zamjenjuju drugim vrstama kolona.

Najveća je prednost sitastih podova što su padovi tlaka u njima razmjerno vrlo maleni. Zbog toga su takve kolone prije svega prikladne za vakuumsku destilaciju.

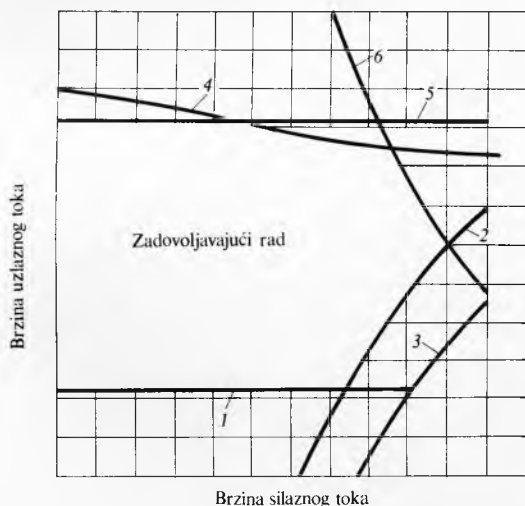
U donjem dijelu kolona ispunjenih prelijevnim tijelima nalazi se rešetka koja nosi prelijevna tijela. Ta su tijela najčešće Raschigovi prsteni, ali ima ih i drugih oblika, kojima se nastoji postići što bolji kontakt uzlaznog i silaznog toka. Tijela su obično od keramičkog materijala, rjeđe od stakla ili metala. Da se ograniči lomljenje, kolone se prije šaržiranja prelijevnim tijelima napune vodom do potrebne razine, a visina sloja tih tijela ne smije biti prevelika. Nedostatak su kolona s prelijevnim tije-

lima teškoće ujednačivanja rasporeda silaznog toka po čitavom presjeku. Osobito u donjem dijelu sloja preljevnih tijela silazni tok lako tvori mlazove, prije svega uz stijenku plašta. Zbog toga se formiraju struje uzlaznog toka koje nisu u kontaktu sa silaznim tokom (barem ne dovoljno prisnom) potrebnom za dovoljnu međufaznu razmjenu mase. Ravnomjernost raspodjele silaznog toka nastoji se postići razdjelnim podovima, razdjelnim cijevima ili kanalima. Usprkos tome problemi raspodjele silaznog toka dopuštaju konstrukciju tih kolona samo s manjim promjerima.

Na podovima s plivajućim ventilima pločice tih zapornih organa (sl. 70) pritvaraju otvore u podu, već prema svom položaju. Ako supare ne prolaze, ili ako je njihov tok kroz ventile vrlo malen, pločice ventila leže na podu oslonjene na svoje izdanke, pa su otvori između poda i pločica veoma maleni. Jačanjem toka supara pločice se, klizajući po svojim vodičama, podižu do položaja koji odgovara tlaku strujanja. Najviši položaj pločica plivajućih ventila određen je graničnicima na vodičama (stopama).



Sl. 70. Plivajući ventil na podu destilacijske kolone. 1 pod, 2 vodice, 3 stopa, 4 pločica, 5 izdanak



Sl. 71. Zavisnost rada kolone s podovima s kapama od brzina strujanja tokova. 1 pulsacija supare, 2 loša raspodjela supare, 3 ispražnjivanje, 4 pretjerano onečišćavanje supare, 5 začepljenje procijepa, 6 plavljenje

Za uspostavljanje stabilnog i pogodnog režima rada kolona prije svega su potrebne primjerene brzine strujanja uzlaznog i silaznog toka. Tako pri minimalnim brzinama strujanja supara kroz kolonu s podovima s kapama (sl. 71) supare samo povremeno prolaze kroz kape. To se stanje režima naziva *pulsacijom*. Pri velikim brzinama strujanja supare se previše onečišćuju kapljevitom fazom (*onečišćenje*) zbog tzv. *mlaznog efekta*. Uz ekstremno velike brzine strujanja supara procijepi se kapa toliko preopterećuju da pad tlaka u koloni postaje prevelik, pa nastupa šikljanje kapljevite faze, ili vrtloženje u njoj. Kad mjehurići ne prolaze kroz silazni tok, on teži istjecanju kroz kamine (*ispražnjivanje*). Ista pojava može nastati zbog prejakog silaznog toka. On može nastati prodorom kapljevite faze s nižih u više podove kroz preljeve, pa se ta faza može i pojaviti na vrhu kolone (plavljenje).

Proizvodi destilacije nafte. Zbog refleksa u koloni, bočne frakcije i ostatak od destilacije uvijek sadrže lakše komponente. Također tekući dio proizvoda sa vrha kolone sadrži

otopljene plinove. U preradbi tih frakcija sekundarnim procesima te lakše komponente u načelu ne smetaju, jer se time proizvode frakcije i lakše i teže od ishodne. Naprotiv, kad se ti proizvodi destilacije nafte upotrebljavaju kao komponente za dobivanje gotovih proizvoda miješanjem, najčešće je potrebno ukloniti njihove lakše sastojke, jer negativno utječu na kvalitetu proizvoda. Npr. bočna petrolejska frakcija sadrži nešto benzina, pa ima prenisko plamište da bi se upotrijebila kao mlazno gorivo. Lakše komponente težih frakcija destilacije nafte uklanjaju se stripovanjem, a kapljeviti ugljikovodici iz rafinerijskih plinova apsorpcijom.

Većina bitumena za cestogradnju proizvodi se vakuumskom destilacijom ili destilacijom uz vodenu paru. Taj je bitumen relativno vrlo plastičan. Međutim, bitumen za hidroizolaciju i druge industrijske svrhe mora imati nižu penetraciju i višu točku mekšanja. Ta se svojstva postižu duhanjem kontinuiranim ili šaržnim postupcima. Ostatak od atmosferske destilacije ili od vakuumske destilacije, zagrijan na $\sim 10^\circ\text{C}$ ispod plamišta, propuhuje se strujom zraka $0,8 \dots 1,4 \text{ m}^3/\text{min}$ po toni ostatka. Već prema načinu miješanja i upotrebljenom katalizatoru željena tvrdoća bitumena postiže se nakon duhanja tokom $1 \dots 20$ sati. Pjena koja pri tom nastaje spaljuje se ili apsorbira u vodi. Time se zaštićuje okoliš od neugodnih para, a ujedno se skupljaju manje količine ulja.

Već prema temperaturama na kojima se izvode iz kolone moguće je destilacijom nafte proizvesti više frakcija (tabl. 10). Od njih se dobivaju finalni proizvodi međusobnim miješanjem ili miješanjem s frakcijama proizvedenim sekundarnim procesima. Ti proizvodi također mogu biti plinoviti, tekući, polutekući ili čvrsti.

Tablica 10

VOLUMNI PRINOS POJEDINIH FRAKCIJA PRI DESTILACIJI NEKIH VRSTA DOMAĆE NAFTE (%)

Frakcija i temperatura destilacije	Polje s kojega je dobivena nafta			
	Stručec	Žutica	Beničanci	Kikinda
Plin ($C_1 \dots C_5$)	1,85	1,80	0,25	1,81
Benzin, $p \dots 100^\circ\text{C}$	12,50	10,00	6,00	22,50
Benzin, $p \dots 150^\circ\text{C}$	28,25	22,25	12,25	—
Benzin, $150 \dots 200^\circ\text{C}$	10,55	9,37	7,50	12,50
Benzin, $p \dots 200^\circ\text{C}$	38,80	31,62	19,75	35,00
Dizelsko gorivo	27,01	27,48	23,31	26,64
Laki ostatak	31,18	39,03	56,63	36,55
Vakuumsko ulje	18,48	18,18	31,87	16,90
Teški ostatak	12,70	20,85	24,76	14,65

p početna temperatura

Nakon ukupljivanja frakcijom C_3/C_4 , koja se dobiva iz plinovitih proizvoda, pune se u čelične boce za potrošnju u kućanstvima ili u cisterne za opskrbu većih potrošača sirovinom (npr. petrokemijska industrija) ili gorivom (npr. motori s unutrašnjim izgaranjem).

Obično benzinske frakcije čine najveći dio proizvoda destilacije nafte. Odvajaju se jedna od druge, već prema potrebnoj proizvodnji specijalnih, motorskih i avionskih benzina, te mlaznih goriva. Za dobivanje mlaznih goriva mogu poslužiti frakcije unutar širokih granica vrelišta, od teškog benzina do najtežih frakcija petroleja. Osim toga, petrolej se može posebno rafinirati, pa se dobiva petrolej za rasvjetu, ali i dizelsko gorivo. Takvih goriva ima više vrsta. Njihova upotreba ovisi o tipu motora i uvjetima njihova rada. Od istih frakcija priređuju se i ulja za loženje. Njih također ima više vrsta, kako za kućanstvo tako i industriju. Ulja koja se dobivaju destilacijom nafte također služe za proizvodnju motorskih, avionskih, turbinskih, izolacijskih i hidrauličkih ulja, ulja za obradu metala i medicinskih ulja, a i za proizvodnju polutekućih proizvoda. To su antifrikcijske i zaštitne masti. Priređuju se i miješanjem rafiniranih uljnih osnova s ugušćivačima (sapunima) i aditivima. U polutekuće proizvode destilacije nafte mogu se svrstati i bitumeni za cestogradnju, građevinarstvo i izolaciju.

Najvažniji čvrsti proizvodi destilacije nafte jesu naftni voskovi. Suspendirani su i otopljeni u teškim frakcijama i u osta-

cima od destilacije. Najviše se dobivaju kao kristalizati iz teških frakcija. Nekada se i petroloks dobivao kao čvrsti proizvod destilacije. Danas se proizvodi termičkim krekiranjem ostataka od destilacije i nekih sekundarnih procesa preradbe nafte.

Termičko krekiranje

Termičko krekiranje u širem smislu termička je razgradnja (piroliza) ugljikovodika, prije svega plinskog ulja i ostataka od destilacije nafte (kako od atmosferske tako i vakuumske), da bi se njihovom (djelomičnom) konverzijom u lakše frakcije povećao iscrpak tih frakcija. U termičko krekiranje u širem smislu ubrajaju se i procesi pirolize lakih benzina za proizvodnju lakih alkilena (etena, propena, butadiena). Međutim, proizvodnja tih plinova prelazi okvire preradbe nafte i spada u proizvodnju petrokemikalija (v. *Alkeni, alkadieni*, TE 1, str. 200; v. *Dehidrogenacija*, TE 3, str. 198; v. *Petrokemikalije*).

Pod termičkim krekiranjem u užem smislu razumijeva se piroliza plinskog ulja radi povećanja iscrpka benzina u preradbi nafte. Međutim, danas se ta nekada u tehnici preradbe nafte vrlo važna piroliza primjenjuje samo iznimno, jer se suvremenim postupcima katalitičkog krekiranja postižu veći iscrpci i bolja kvaliteta proizvoda. I to onda kad se ne mogu upotrijebiti katalizatori zbog njihove osjetljivosti na katalitičke otrove u sirovini ili kad je premala otpornost raspoloživih katalizatora (najčešće kad su potrebne, s obzirom na katalizatore, previsoke temperature procesa).

U posljednje vrijeme, međutim, poraslo je značenje termičkog krekiranja ostataka od destilacije nafte primjenom procesa loma viskoziteta (prema engleskom visbreaking) i koksiranja (prema engleskom coking). Za koksiranje postoji više postupaka: komorni (na engleskom delayed coking *odgođeno, produženo koksiranje*), u fluidiziranom sloju (na engleskom fluid-coking), te neki koji se ispituju, ali još nisu primijenjeni u industriji (npr. s pokretnim tijelima).

Već 1866. godine postavio je M. Berthelot prvu teoriju termičkog krekiranja prema kojoj se u tom procesu najprije pojavljuje acetilen kao međuprodukt, pa njegovom polimerizacijom nastaju složeni ugljikovodici, a oni se onda razgrađuju u plinovite proizvode. Kasnijim ispitivanjima dokazalo se da termičkom razgradnjom ugljikovodika nastaje vrlo malo acetilena, pa je ta teorija odbačena.

Nakon toga istraživači su razvijali teorije na temelju pretpostavke o neposrednoj molekularnoj pregradnji. Prema tim teorijama pri termičkom krekiranju cijepaju se lanci ugljikovodika uz istodobno izdvajanje vodika, pa nastaju alkeni i zasićeni ugljikovodici kraćeg lanca ili molekule vodika. Tvrđilo se također da se najprije cijepa zadnja C—C veza, čime nastaje metan.

Dalje se teorija termičkog krekiranja razvijala na osnovi mehanizma preko slobodnih radikala kao međuprodukta. Već je 1934. godine F. O. Rice temeljito objasnio taj mehanizam. Dokazao je da se ta teorija slaže s rezultatima ispitivanja kinetike procesa.

Mehanizmi termičkog krekiranja. Neposredna molekularna pregradnja najjednostavnija je predodžba mehanizma termičkog krekiranja. Pri tom se konstanta brzine reakcije jednostavnih molekula može izraziti Arrheniusovom jednadžbom (v. *Dehidrogenacija*, TE 6, str. 387). Od molekula koje se gibaju različitim brzinama reagiraju one koje imaju kinetičku energiju veću od energije aktivacije. Moguća je aktivacija molekula i za jedno-molekularne reakcije ako postoji neki vremenski razmak između sudara i razgradnje stvorene molekule bogate energijom. U mnogim procesima razgradnje ugljikovodika konstanta brzine reakcije veća je od vrijednosti dobivene iz Arrheniusove jednadžbe. Takvo neslaganje zapaža se čak i u reakcijama inhibiranim dušik-oksidiom, gdje se pretpostavlja da su potpuno ugašeni slobodni radikali lanaca. Zato je potrebno pretpostaviti da pri molekularnom mehanizmu razgradnje kompleksnih molekula energija vezana u brojnim unutrašnjim stupnjevima slobode prelazi u energiju aktivacije i u kinetičku energiju gibanja. Tada je maksimalna konstanta brzine reakcije

$$k = A e^{-\frac{E}{RT} \left(\frac{E}{RT} \right)^{\frac{n}{2}-1}}, \quad (32)$$

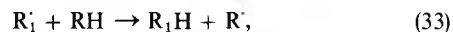
$$\left(\frac{n}{2} - 1 \right)!$$

gdje je n ukupan broj stupnjeva slobode (unutrašnjih i vanjskih), koji se mora odrediti eksperimentom (čak i za procese razgradnje

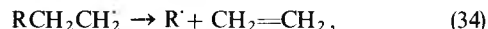
normalnih parafina), jer nije u korelaciji s veličinom molekula. Nikad se, međutim, ne postiže ta maksimalna vrijednost.

Prva je Riceova pretpostavka da reakcije cijepanja veza C—C iniciraju proces. Ta je pretpostavka razumljiva, jer je poznato da su C—C veze ugljikovodika prilično slabije od veza C—H. Dalja je njegova pretpostavka da tako nastala dva slobodna radikala međusobno reagiraju, pa nastaju konačni proizvodi.

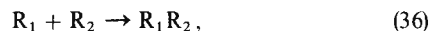
Tri osnovne reakcije tog procesa, oduzimanje vodika, termička razgradnja i reakcije slobodnih radikala temeljito su proučene fotokemijskim metodama. Prva se može prikazati općom jednadžbom



gdje R_1 može biti H , CH_3 ili C_2H_5 , a njihova je energija aktivacije dobro poznata. Reakcije termičke razgradnje mogu se prikazati općim jednadžbama:



Pri tom su na temperaturama nižim od temperatura razgradnje početnog spoja (RH), veći radikali (C_2H_5 , C_3H_7 , ...) termički nestabilni. Energija aktivacije tih reakcija mnogo je niža od energije aktivacije razgradnje početnog ugljikovodika, jer se cijepa samo jedna veza (C—C ili C—H), a ostatak se pregrađuje u alken, što je egzoterman proces, koji smanjuje energiju potrebnu za ukupnu reakciju. Reakcijama slobodnih radikala, koji se mogu prikazati općom jednadžbom



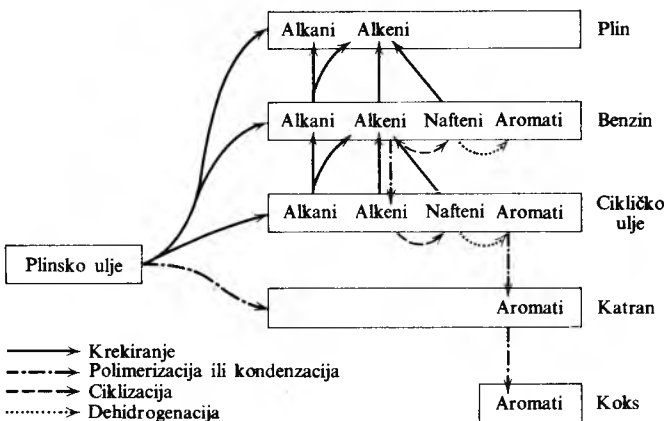
nastaju stabilni proizvodi.

Vrijednosti energije aktivacije koje se mogu izračunati na osnovi tih reakcija prilično se slažu s eksperimentalnim iscrpcima pirolize propana, butana, pentana i heksana. Međutim, za pirolizu težih frakcija nafte (npr. plinskih ulja) takvi su proračuni neprovedivi zbog prevelike složenosti sastava.

Nedostatak je teorije slobodnih radikala u tome što tumači samo reakcije krekiranja u užem smislu, ali ne i nastanak proizvoda težih od sirovine koja prati proces. Pretpostavlja se da teži proizvodi nastaju polimerizacijom alkena i kondenzacijom aromatskih spojeva, te da se može pojaviti i alkilacija. Viši tlakovi pogoduju reakcijama nadogradnje molekula. Zbog toga se, kad su te reakcije poželjne, termičko krekiranje izvodi pod visokim, a kad one nisu poželjne, pod nižim tlakovima.

Termičkim krekiranjem na srednje visokim temperaturama (760–870 °C) nastaju znatne količine butadiena i aromatskih spojeva, vjerojatno razgradnjom slobodnih radikala alkena i cikloheksana. Pretpostavlja se da aromatski spojevi pri termičkom krekiranju nastaju dehidrogenacijom cikloalkena koji su proizvodi prethodnih reakcija butadiena s alkenima. Kad je butadien poželjan proizvod, proces se vodi na nižim temperaturama, jer on tada sporije reagira.

Reakcije termičkog krekiranja previše su brojne i složene da bi se mogle specificirati, pa se obično prikazuju vrlo



Sl. 72. Moguće reakcije pri termičkom krekiranju plinskog ulja

uopćenim shemama. Tako se pri termičkom krekiranju plinskih ulja (sl. 72) alkani razgrađuju u alkene i lakše alkane kojima su vrelišta u području vrelišta plina, benzina i plinskog ulja, cijepaju se postrani lanci alkilnaftena i alkilaromatskih spojeva. Tako nastaju alkeni i nafteni, odnosno aromatski spojevi s kraćim postranim lancima. Alkeni se kondenziraju u spojeve većih molekula i cikliziraju u naftene, pa čak i u naftene s kondenziranim prstenima. Nafteni se dehidrogeniraju u aromatske spojeve, a oni dalje preko aromatskih spojeva s kondenziranim prstenima u spojeve većih molekula, ili se čak koksiraju. Sažeto se efekt krekiranja plinskog ulja može opisati kao proces kojim se krekiraju alkani, alkilnafteni i alkilaromati u plin, benzin i krekirano plinsko ulje; benzin se dalje krekira u plin, krekirano ulje termički se razgrađuje u benzin i plin, a alkeni se kondenziraju u spojeve većih molekula pa i u teške aromatske ostatke katrana i, možda, u koks.

Uvjeti termičkog krekiranja. Zbog složenosti reakcija termičkog krekiranja nije moguće precizirati uvjete vođenja procesa. Zbog toga se oni određuju prema sirovini koja se prerađuje (tj. prema brzini njezina krekiranja), prema proizvodu koji se želi dobiti (proces treba voditi u takvim uvjetima da proizvod ostaje stabilan) i prema sklonosti stvaranju koks (tabl. 11).

Tablica 11
TIPIČNI UVJETI VOĐENJA TERMIČKIH PROCESA

Sirovina	Proces	Trajanje s	Temperatura °C	Tlak MPa
Metan	Proizvodnja acetilena	0,1	1400	0,1
Metan	Proizvodnja čađe		1400	0,1
Etan	Proizvodnja etilena	1	800	0,2
Propan	Proizvodnja etilena	1	780	0,2
Butan	Termička polimerizacija	60	570	14,3
Benzin	Termičko reformiranje	300	540	5,2
Plinsko ulje	Termičko krekiranje	60	500	2,1
Ostaci nafte	Koksiranje		480	0,2 do 0,4
Ostaci nafte	Lom viskoznosti		480	1,9

Stabilnost proizvoda krekiranja prema termičkim uvjetima procesa vrlo je različita. Zbog toga se na temperaturama višim od optimalnih (tabl. 12) pojavljuju neželjene promjene glavnih proizvoda. Osobito je to važno u proizvodnji acetilena. Acetilen i čađa, naime, nastaju na istim temperaturama, pa kako je čađa zadnji proizvod, proizvodnja acetilena zahtijeva opreznju kontrolu uvjeta procesa.

Tablica 12
NAJPOVOLJNIJE TEMPERATURE ZA
DOBIVANJE NEKIH PROIZVODA
TERMIČKOG KREKIRANJA

Proizvod	Temperatura °C
Benzin	450...540
Etilen	590...810
Acetilen	>1090
Čađa	>1090

Brzina krekiranja. Pojedini ugljikovodici ponašaju se vrlo različito u uvjetima pirolize. Utvrđeno je da spojevi višeg vrelišta reagiraju mnogo lakše od spojeva nižeg vrelišta. Zbog toga, npr., plinsko ulje reagira ~5 puta brže od benzina, ~50 puta brže od propana, ~300 puta brže od etana i ~400000 puta brže od metana. Da bi se, dakle, postigao povoljan iscrpak u proizvodnji sličnih proizvoda, potrebne su više temperature kad se krekiraju sirovine s manjim molekulama.

Skлонost stvaranju koks u pirolizi raste s molekularnom masom sirovine, najvjerojatnije zbog toga što visokomolekularne tvari ne trebaju mnogo kemijskih promjena za konverziju u koks, pa se piroliza lakših sirovina može provesti pod oštrijim uvjetima.

Iscrcpi proizvoda termičkog krekiranja. Osim o sastavu sirovine, trajanju i temperaturi procesa, iscrpci pojedinih frakcija dobivenih termičkim krekiranjem plinskog ulja, kao i u drugim termičkim procesima preradbe nafte, zavise i od tlaka pod kojim se vodi proces. Pod nižim tlakovima, a uz jednaki udio benzina u proizvodu, udjeli su plina viši, a loživog ulja manji nego u procesima pod višim tlakovima.

Iscrcpi pojedinih frakcija postignuti nekim termičkim procesom preradbe plinskog ulja najtočnije se mogu izračunati iz promjene sadržaja vodika vezanog u spojevima ulja. Na toj osnovi izvedeni su, npr., izrazi koji se dobro slažu s rezultatima visokotlačne pirolize većine sirovina (tlak 1,52...7,2 MPa, temperatura 430...570 °C). Iscrpak benzina izračunava se iz izraza

$$N = \frac{115(H_C - H_T)}{3,09 + (H_C + H_T)}, \quad (37)$$

gdje je N volumni postotak benzina s vrelištem do 200 °C, uključujući u njemu otopljeni butan, H_C maseni postotak vodika vezanog u spojevima sirovine, a H_T maseni postotak vodika vezanog u spojevima proizvedenog ulja. S malim modifikacijama taj se izraz može primijeniti i na procese koksiranja ili procese bez ostatka. Sličan se izraz može izvesti i iz gustoće sirovina i proizvoda. Za ostale karakteristike sirovina i proizvoda termičkog krekiranja teško se mogu odrediti korelacije s iscrpcima ili uopće ne postoje korelacijske veze.

Pomoću izraza (37) može se izračunati volumni postotak loživog ulja u proizvodu iz relacije

$$T = \frac{92,2 - N}{0,95} \quad (38)$$

i izračunati maseni postotak plina, koji je smjesa butana i lakših ugljikovodika, iz izraza

$$G = 1,4 + 0,168N. \quad (39)$$

Proizvodi termičkog krekiranja. Visokotlačnim procesima krekiranja proizvode se benzini s malim sadržajem alkena, pa su oni prilično zasićeni. Zbog toga, kao i općenito termičkom preradbom sirovina jednim prolazom kroz aparaturu, oktanski broj dobivenog benzina uglavnom zavisi od karakteristika sirovine. Od sirovina s nižim faktorom karakterizacije dobivaju se i benzini nižih oktanskih brojeva.

Krekiranjem pod tlakom manjim od 1,52 MPa dobivaju se benzini i plinovi s većim sadržajem nezasićenih spojeva. Tada se ponekad dobiva benzin s većim oktanskim brojem, ali i s većim sadržajem nepoželjnih diena. Za te su procese potrebne više temperature (570...620 °C).

Svim procesima termičkog krekiranja plinskog ulja dobivaju se slični iscrpci ako se proizvode loživa ulja iste gustoće iz iste sirovine. Međutim, za kvalitetu proizvoda krekiranja nije najvažnija njegova gustoća nego njegova viskoznost. Sva loživa ulja iste gustoće proizvedena različitim procesima termičkog krekiranja nisu i jednake viskoznosti, što znači da je ta njihova karakteristika mnogo više zavisna od uvjeta procesa nego iskorištenje i većina njegovih ostalih svojstava. Iz laganih ulja, kao što su plinska, proizvode se loživa ulja s viskoznosti većom od viskoznosti sirovine. Ta su ulja nastala uglavnom sekundarnim reakcijama kondenzacije. Iz teških ostataka dobiju se krekirana loživa ulja s viskoznosti nižom od viskoznosti sirovine. To je zapravo već spomenuti lom viskoznosti.

Lom viskoznosti je termičko krekiranje ostataka destilacije nafte bez veće proizvodnje koks. Uveden je da se smanji viskoznost i stišće ostataka, pa oni postaju vredniji jer ih se tada može upotrijebiti za prorjeđivanje loživih ulja miješanjem. U procesu loma viskoznosti nastaju i benzin i plinsko ulje, a njihove količine zavise od uvjeta procesa.

Ostaci imaju veću tendenciju koksiranja nego plinska ulja, pa se lom viskoznosti provodi na temperaturama nižim nego obično pri termičkom krekiranju. Najčešće se proces vodi na temperaturi od ~480 °C i tlaku od ~1,8 MPa, i to obično bez recikliranja. Uz brižljivu kontrolu tim se procesom mogu prerađivati vrlo teški ostaci, čak sa 13% ugljika (određenog

tzv. Conradsonovim testom). Koksiranje koje prati proces još je slabije ako se sirovina brzo zagrijava i ako je velika brzina pare. Da se poveća brzina strujanja pare, može se u sirovinu injektirati para ili voda. Tada se mogu primijeniti mnogo oštriji uvjeti procesa.

Koksiranje je u principu slično lomu viskoznosti, osim što se izvodi u oštrijim uvjetima i što se sirovina pri tom posve prerađuje u proizvode koji su teži i lakši od nje. Plin, benzin i plinsko ulje su lakši proizvodi, a koks teži proizvod koji se dobiva koksiranjem. Koks nastaje reakcijama kondenzacije.

Koksiranje se rijetko provodi da se poveća proizvodnja koksa, češće da se proizvede čim više plinskog ulja, jer je jeftinije krekirati plinsko ulje u postrojenjima za termičko ili katalitičko krekiranje nego u postrojenjima za koksiranje. Kad se koksiranjem proizvode samo benzin, koks i plin, iscrpak benzina B (s vrelištem do 200°C i tlakom para od $0,07\text{ MPa}$) u volumnim postocima može se izračunati iz izraza $B = 303 - 250d$, gdje je d gustoća ostatka koji se upotrebljava kao sirovina. Ako se koksira plinsko ulje, iscrpak benzina iznosi $B = 331 - 300d$, gdje je d gustoća plinskog ulja. Iscrpak koksa C (u tonama po 100 m^3 sirovine) može se izračunati pomoću stupnjeva API (A_s) sirovine iz izraza

$$C = 60,8 - 2,08 A_s + 0,0184 A_s^2. \quad (40)$$

Kad je cilj koksiranja maksimalni iscrpak plinskog ulja, iscrpak koksa može se izračunati pomoću sadržaja ugljika u sirovini određenog Conradsonovim testom (tabl. 13). Iscrpak plina može se izračunati iz gustoće sirovine (tabl. 14). Ostatak do 100% čine iscrpci benzina i plinskog ulja. Tipični iscrpci pri koksiranju jesu: plin ~ 5 , benzin ~ 20 , plinsko ulje $60\text{--}70$ i koks $10\text{--}15$ masenih postotaka.

Tablica 13

ISCRPAK KOKSA PRI KOKSIRANJU KAO FUNKCIJA UDJELA UGLJIKA U SIROVINI

Maseni udio ugljika* %	Stupnjevi API sirovine		Maseni iscrpak koksa %		
	miješane baze	naftenske baze	fluid postupak	Delayed koksiranje	koksiranje bez plinskog ulja
1	—	—	—	0	22
5	26	22	3	8,5	37
10	16	14	11,5	18	40
15	10	8	17	27,5	45
20	6	4,5	23	35,5	48
25	3,5	2	29	42	—
30	2	0	34,5	—	—
40	—	-2,5	46	—	—

*Ugljik određen Conradsonovim testom

Tablica 14

ISCRPAK PLINA PRI KOKSIRANJU KAO FUNKCIJA GUSTOĆE SIROVINE

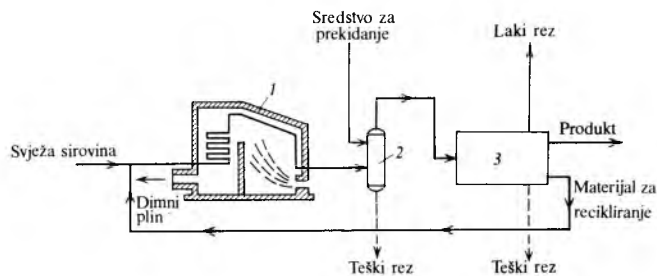
Stupnjevi API sirovine	Omjer mase plina i mase koksa		
	fluid koksiranje	Delayed koksiranje	koksiranje bez plinskog ulja
0	0,27	—	—
5	0,335	—	—
7	0,35	—	0,20
10	0,43	0,185	0,27
12	0,48	0,21	0,32
15	0,56	0,265	0,405
20	0,729	0,415	0,589
25	0,95	0,61	0,800

Prednost je koksiranja u usporedbi s lomom viskoznosti u tome što se njime proizvodi više destilata iz iste sirovine. Pri tom se veći iscrpci destilata, osobito plinskog ulja, postižu u procesima pod niskim tlakovima. Kad su viši tlakovi, dobiva se više plina i koksa, a destilati sadrže više benzina.

Postrojenja za termičko krekiranje. Prva postrojenja za termičko krekiranje patentirao je N. Burton 1912. godine. To

su bila postrojenja za šaržnu destilaciju nafte pod tlakom od $506\text{--}658\text{ kPa}$ na temperaturi od $\sim 400^\circ\text{C}$. Destilatori tih postrojenja bili su kotlovi kombinirane zakovane izvedbe sa zavarenim spojevima, grijani neposredno plamenom. Iz njih su se proizvodi izvodili u parnoj fazi. Prerađivale su se šarže od $30\text{--}40\text{ m}^3$. Radni je ciklus preradbe takve šarže trajao 48 h. Kasnija Burtonova postrojenja radila su polukontinuirano.

Danas su sva postrojenja za termičko krekiranje kontinuirana. To su tzv. postrojenja s pećima. Većinom se zasnivaju na istom ili vrlo sličnom osnovnom principu (sl. 73).

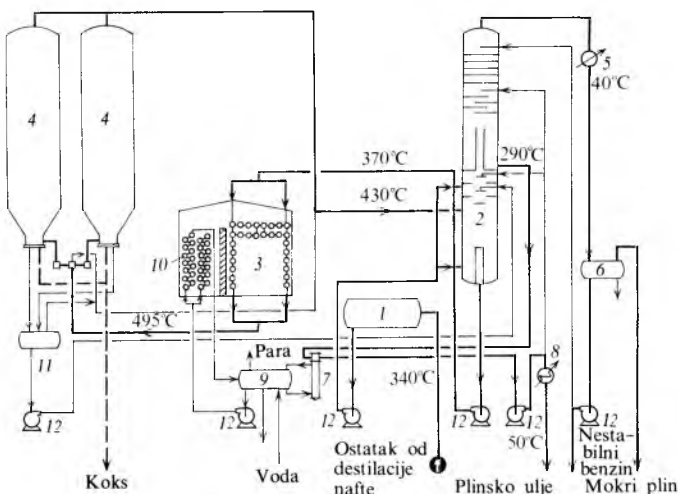


Sl. 73. Princip termičkog krekiranja cijevnim pećima. 1 cijevna peć, 2 komora za prekidanje krekiranja, 3 aparatura za frakcioniranje

Obično se svježa sirovina vodi u peć zajedno s recikliranim tokom. Ta se smjesa u peći zagrije na temperaturu procesa. Ponekad zadržavanje smjese nije dovoljno dugo za dovršenje krekiranja, pa se izlazni tok iz peći vodi kroz dovoljno veliku valjkastu komoru da se dovoljno produži proces pirolize. Da se krekiranje ne nastavi i nakon postizanja željenog sastava, prekidaju se reakcije u proizvodu koji izlazi iz peći (ili komore) miješanjem s hladnom sirovinom ili ohlađenim recikliranim tokom u posebnoj posudi. Dobivena smjesa frakcionira se u laki rez, proizvod, materijal za recikliranje i teški rez (aromatski ostatak, katran). Katran se ne reciklira zbog velike sklonosti koksiranju.

Povremeno je potrebno ukloniti koks koji se izlučio u cijevima peći. To se često obavlja pomoću pare i zraka. Cijevi se zagriju na $620\text{--}700^\circ\text{C}$, pa se propuhuju parom i istodobno ili intermitentno zrakom.

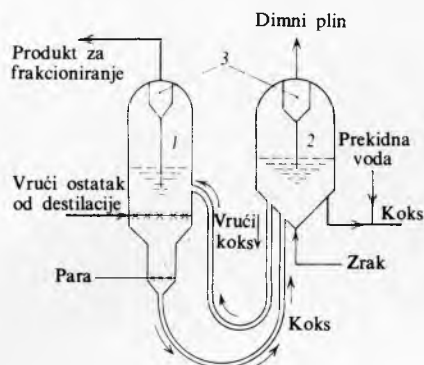
Postrojenja s pećima, koja se upotrebljavaju za produženo koksiranje (sl. 74), imaju mnogo složeniju aparaturu komora za nastavak procesa nakon izlaska smjese iz peći. Obično postrojenja imaju dvije takve (koksne) komore koje se naizmjenice pune i prazne. To su velike uspravne posude konstruirane za rad pod dosta teškim uvjetima. Pune se smjesom iz peći zagrijanom na $480\text{--}525^\circ\text{C}$ pod tlakom od $1,72\text{--}8,1\text{ MPa}$ i ti se uvjeti u njima manje-više održavaju sve do dovršenja koksiranja. Kako je koksiranje endoterman proces, pare koje



Sl. 74. Shema procesa koksiranja. 1 prihvatan spremnik za predgrijani ostatak od destilacije nafte, 2 kolona za frakcioniranje, 3 cijevna peć, 4 koksne komore, 5 kondenzator, 6 separator plina, 7 izmjenjivač toplote, 8 hladnjak, 9 parni kotao, 10 generator pare, 11 posuda za kondenzat, 12 crpke

napuštaju koksne komore imaju temperaturu 430...450 °C. Za njihovo frakcioniranje (odvajanje plinskog ulja, benzina i teškog ostatka) služi samo jedna kolona. Kroz njenu flash-sekciju dovodi se u postrojenje vruća sirovina. Sa sirovinom i parama dovodi se koloni toliko topline da je potrebno hlađenje vodom, što se iskorišćuje za proizvodnju pare. Nakon što se koksna komora napuni, izlazni tok iz peći vodi se u drugu komoru, a iz prve se vadi koks.

Prema principu djelovanja (sl. 75) i konstrukciji postrojenja za koksiranje u fluidiziranom sloju (v. *Fluidizacija*, TE 5, str. 487) slična su postrojenjima za provođenje heterogene katalize u fluidiziranom sloju (v. *Hidrogenacija*, TE 6, str. 386). Jedina je bitna razlika što koksiranje nije katalitički proces i što čestice u fluidiziranom sloju nisu čestice katalizatora nego čestice koksa koje služe za prijenos topline i formiranje čvrstog proizvoda.



Sl. 75. Princip koksiranja ostatka od destilacije nafte u fluidiziranom sloju. 1 reaktor, 2 predgrijač, 3 cikloni

Reaktor i predgrijač glavni su dijelovi tih postrojenja. Predgrijač služi za ugrijavanje čestica koksa na 550...650 °C. To se postiže djelomičnim spaljivanjem miješanjem sa zrakom, koji ujedno služi za fluidizaciju. Dimni plinovi odvođeni su iz predgrijača u dimnjak nakon što se cikloni očiste od sitnijih čestica koksa, koje se vraćaju u proces. Ugrijane čestice koksa vode se u reaktor. Tamo se održavaju u fluidiziranom sloju ubrizgavanjem pare koja ujedno služi i za fluidizaciju i isparivanje hlapljivih sastojaka sirovine. Vruća sirovina dovodi se u reaktor gdje se raspršuje. Koksiranje se u reaktoru vodi na temperaturi od 480...570 °C, pod umjerenim tlakom (0,137...0,172 MPa). Pare koje se razvijaju koksiranjem čiste se od suspendiranih čestica koksa kao i dimni plinovi, pa se izvode iz reaktora i frakcioniraju. Obično je reaktor spregnut u agregat s kolonom za frakcioniranje smještenom iznad njega. Sirovi koks koji je nastao u reaktoru vodi se u predgrijač gdje se dovršava proces, što je funkcija djelomičnog spaljivanja. Od preostalog koksa veći se dio izvodi kao proizvod. Prije nego se dopusti njegov kontakt s atmosferom, hlađenjem vodom prekida se proces.

Koksiranje u fluidiziranom sloju u usporedbi s koksiranjem komornim postupkom ima sljedeće prednosti: postrojenja su mnogo jednostavnija i manja, proces je sasvim kontinuiran, nema opasnosti od pretjeranog koksiranja, nije potrebno čišćenje cijevi. Zbog toga se u fluidiziranom sloju mogu bez poteškoća prerađivati i sirovine više sklone koksiranju. Koksiranjem iste sirovine u fluidiziranom sloju proizvodi se manje benzina (i plina) i više plinskog ulja, ali je ukupni iscrpak kapljivitih frakcija (benzina i plinskog ulja zajedno) mnogo veći nego pri koksiranju komornim postupkom.

Katalitičko kreiranje

Katalitičko kreiranje u usporedbi s termičkim kreiranjem ima sve prednosti katalitičkih u usporedbi s termičkim procesima proizvodnje istih proizvoda od istih sirovina (v. *Kataliza*, TE 6, str. 708), ali i druge prednosti, važne ne samo za preradu (manje dimenzije postrojenja zbog većih brzina procesa) nego i za kvalitetu proizvoda. Postižu se veći iscrpci ugljiko-

vodika sa tri i četiri atoma ugljika u molekuli (na račun iscrpka metana, etana i etena), veći sadržaj ugljikovodika s razgranatim lancima molekula, osobito izobutana u butanskoj frakciji, te naftena i aromatskih spojeva u kapljivim frakcijama proizvoda. To omogućuje veću proizvodnju benzina alkiliranjem ili polimerizacijom. Osim toga, benzini dobiveni tim procesima imaju visoki oktanski broj. Zbog povoljnijeg sastava veći je i oktanski broj benzinâ koji se dobivaju frakcioniranjem proizvoda katalitičkog kreiranja, a zbog manjeg sadržaja alkadiena oni su i postojaniji prema oksidaciji.

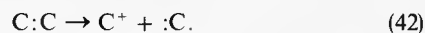
Međutim, katalitičko kreiranje ostataka od destilacije nafte u industrijskom mjerilu nije još dovoljno uspješno, jer se pojavljuje ireverzibilno trovanje katalizatora spojevima nikla i vanadija kojih uvijek ima u tim ostacima. Zbog toga se katalitičkim kreiranjem prerađuju danas samo frakcije destilacije nafte, uglavnom plinsko ulje.

Reakcije katalitičkog kreiranja. Iz usporedbe termičke i katalitičke razgradnje ugljikovodika kiselim katalizatorima pod jednakim uvjetima može se zaključiti da kataliza ubrzava cijepanje veza C—C.

Za razliku od homolitskog cijepanja veza C—C, koje se može prikazati jednadžbom

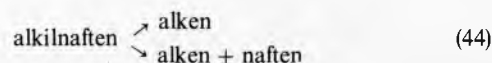


katalitičkom razgradnjom ugljikovodika nastaju karbonij-ioni heterolitskim cijepanjem tih veza.



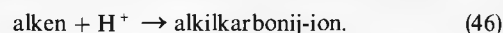
Mehanizam katalitičke razgradnje ugljikovodika nastankom karbonij-iona u skladu je s eksperimentima, jer oni pokazuju da su tercijarne veze C—H mnogo reaktivnije od sekundarnih, a one od primarnih veza C—H. Zbog toga su tercijarne i sekundarne strukture najvažnije u ionskom mehanizmu reakcije.

Ostale reakcije katalitičkog kreiranja frakcija nafte slične su reakcijama pri termičkom kreiranju (skeleton od atoma ugljika u aromatskim spojevima također ostaje sačuvan), pa se osnovni procesi, u kojima uvijek nastaju alkeni, mogu prikazati shemama:



Osim toga, i cijepanjem (viših) alkena pri katalitičkom kreiranju opet nastaju (niži) alkeni (od jednog, dva ili više alkena), a mogu nastati i alkadieni. Također razgradnjom alkilnaftena mogu nastati cikloalkeni, a cijepanjem alkilaromatskih alkenilaromatski spojevi, uz istodobno nastajanje alkana. Alkadieni i alkenilaromatski spojevi vrlo su reaktivni, pa se teško mogu izolirati. Njihova prisutnost pojačava formiranje koksa na katalizatoru.

Zbog toga se mehanizam nastajanja karbonij-iona tumači adicijom protona na alkenne prisutne u tim reakcijama:



Topline nastajanja različitih karbonij-iona iz istih alkena vrlo su različite. Tako je, npr., energija pri nastanku sekundarnih iona za 63...105 kJ/mol manja nego kad se stvaraju primarni, a pri stvaranju tercijskih za ~42 kJ/mol manja nego kad nastaju sekundarni ioni. Zbog toga tercijski karbonij-ioni nastaju lakše od sekundarnih, a sekundarni lakše od primarnih karbonij-iona.

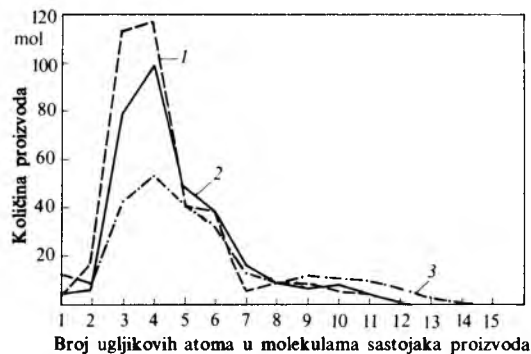
Iz tih podataka može se zaključiti da se pojavom karbonij-iona od ravnolančanih α -alkena snažno pospješuje nastanak sekundarnih, a od razgranatih alkena pogodne strukture nastanak tercijskih proizvoda, te da se primarni ioni izomeriziraju u sekundarne ili tercijske, a sekundarni u tercijske kad god je to moguće.

Kako su razlike energija nastajanja slobodnih radikala mnogo manje, utjecaj strukture spojeva sirovine na primarne

reakcije općenito je veći pri katalitičkom nego pri termičkom kreiranju. Međutim, sekundarnim reakcijama u ionskim sustavima nastupaju mnoge promjene alkena i time bitne promjene sastava, pa je sastav proizvoda katalitičkog kreiranja prilično nezavisan od strukture molekula sirovine. Time se i tumači prividni paradoks da sastav proizvoda katalitičkog kreiranja manje ovisi o sastavu sirovine nego sastav proizvoda termičkog kreiranja.

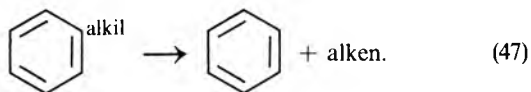
Procesi katalitičkog kreiranja ugljikovodika mogu se svrstati u dvije osnovne skupine reakcija. U jednu se mogu svrstati reakcije alkana, alkena i naftena, a u drugu reakcije aromatskih spojeva. Tim skupinama treba pribrojiti još i važne sekundarne reakcije, među kojima su bitne reakcije prijenosa vodika.

Iz rezultata katalitičkog kreiranja pojedinih alifatskih alkil-naftenskih ugljikovodika (sl. 76) mogu se izvesti tri osnovna zaključka koji se potpuno slažu s opisanim mehanizmima reakcija i kojima se katalitičko kreiranje razlikuje od termičkoga. Prvo, pretežna količina proizvoda (0,9...2,2 mola po molu sirovine) sastoji se od ugljikovodika sa tri i četiri ugljikova atoma u molekuli. Drugo, nastaje malo metana i etana. Treće, ne nastaju proizvodi s vrelištem višim od vrelišta sirovine (dakako, ako se isključe naslage koksna na katalizatoru).

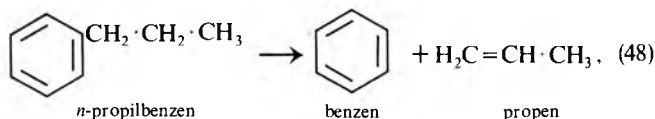


Sl. 76. Raspodjela proizvoda katalitičkog kreiranja mola cetana (1), cetana (2) i amildekalina (3) prema broju atoma ugljika u molekulama tih proizvoda

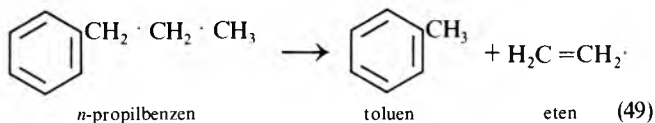
Aromatski prsteni jednako su stabilni pri katalitičkom kao i pri termičkom kreiranju. Međutim, dugi alkilni lanci na tim prstenima mnogo su reaktivniji. Pretežna je primarna reakcija tih alkilnih lanaca otcjepljenje od aromatskog prstena, kojim nastaju alkeni



Razlika između katalitičkog i termičkog kreiranja osobito se očituje u reakcijama aromatskih spojeva, točnije u mehanizmima ionske i termičke razgradnje. Dok u reakcijama alifatskih spojeva postoji neka formalna sličnost mehanizama termičkog i katalitičkog kreiranja, prava razlika tih procesa zapaža se tek u izomerizaciji ionskog intermedijara. Toga nema u kreiranju alkilaromatskih spojeva. U katalitičkom kreiranju osnovna reakcija alkilaromatskih spojeva jest cijepanje veza između prstena i lanca, npr.



a u termičkom kreiranju cijepanje veza između zadnjeg i predzadnjeg atoma ugljika u alkilnom lancu:



Uvjeti katalitičkog kreiranja koje treba kontrolirati dosta su brojni. Osim temperature i tlaka, to su još i prostorna brzina (omjer volumena kapljevite sirovine koja prolazi kroz reaktor u 1 h i volumena katalizatora u reaktoru), omjer mase kapljevite sirovine koja prolazi kroz reaktor u 1 h i mase katalizatora u reaktoru, koncentracija koksna na ulaznom i izlaznom katalizatoru te katalitička aktivnost (tabl. 15). Na složenost režima tih uvjeta mnogo utječe i njihova međusobna ovisnost, tako da promjena jednog od uvjeta zahtijeva promjenu još jednog ili više drugih.

Tablica 15
STANDARDNI UVJETI KATALITIČKOG KREIRANJA

Uvjet	Postupak u fluidiziranom sloju	Postupak s pokretnim tijelima
Temperatura u reaktoru °C	475...540	455...495
Tlak u reaktoru kPa	172...213	182...203
Prostorna brzina h ⁻¹	0,5...3	1...4
Omjer masa katalizatora i ulja h ⁻¹	5...20	1,5...7
Maseni udio ugljika na regeneriranom katalizatoru %	0,3...0,8	0,1
Maseni udio ugljika na potrošenom katalizatoru %	0,5...2	—
Maksimalna temperatura regeneratora °C	590	680

Međusobni odnosi previše su zamršeni da bi se navedeni činioci mogli upotrijebiti za proračun. Umjesto toga upotrebljavaju se prikazi utjecaja pojedinih činilaca na iscrpak preradbe uz stalno održavanje ostalih uvjeta. Pri tom se pod preradbom obično razumijeva pretvorba plinskog ulja u proizvode razgradnje.

U procesima s jednim prolazom sirovine kroz reaktor iscrpak benzina raste s količinom preradbe do nekog maksimuma, a zatim opada. Veći iscrpci benzina postižu se radom s nižom preradbom, jednim prolazom i, nakon izdvajanja, recikliranjem proizvoda koji još nisu kreirani. Oktanski brojevi koji se dobivaju katalitičkim kreiranjem polako rastu s preradbom, a smanjuju se recikliranjem.

Povećanjem temperature povećavaju se iscrpci ostalih frakcija i preradba, ali se ne postiže jednako povećanje. Tako se, npr., preradba udvostručuje povišenjem temperature za ~24 °C, a iscrpak koksna povišenjem temperature za ~90 °C. Međutim, u većini procesa katalitičkog kreiranja smanjuje se iscrpak benzina povećanjem temperature uz jednaku preradbu. To nastaje zbog jačeg ubrzavanja sekundarnih nego primarnih reakcija s temperaturom. U jednostepenim procesima katalitičkog kreiranja oktanski brojevi proizvedenog benzina i nezasićenost proizvedenih plinova rastu s temperaturom.

Pri katalitičkom kreiranju tlak vrlo malo utječe na iscrpke, ali skraćuje potrebno vrijeme kontakta. Osim toga, povećavanjem tlaka uz jednaku preradbu smanjuju se nezasićenost proizvoda i oktanski brojevi benzina, a povećava iscrpak koksna.

Promjenom prostorne brzine znatno se mijenja samo oštrina procesa kreiranja, ali se ne mijenjaju ostali uvjeti procesa, ni struktura proizvoda.

Povećavanjem omjera katalizatora i sirovine skraćuje se vrijeme prolaza katalizatora kroz reaktor i veoma se smanjuje deaktivacija katalizatora oblaganjem koksom, pa se zbog toga povećava preradba.

Koncentracija koksna na regeneriranom katalizatoru ovisi ne samo o djelotvornosti regeneracije (uklanjanje koksna s katalizatora spaljivanjem) nego i o intenzivnosti njegova oblaganja koksom u jednom ciklusu. Stvarna aktivnost katalizatora povećava se smanjenjem prosječnog sadržaja koksna na katalizatoru. To ponekad povećava iscrpak. Koncentracija koksna na katalizatoru može se smanjiti i povećanjem omjera količina katalizatora i ulja.

Smanjenjem aktivnosti katalizatora opada preradba. To se ne može kompenzirati promjenama drugih uvjeta kreiranja. Najčešće se aktivnost katalizatora održava konstantnom dodavanjem svježeg katalizatora, čime se kompenzira smanjenje

aktivnosti. Često se svježi katalizator dodaje samo da se nadoknadi mehanički gubitak. Tada njegova aktivnost postepeno opada na 10...25% od početne aktivnosti.

U početku su se upotrebljavali prirodni katalizatori, kao što su bentonitne gline, Fullerova zemlja, boksit. Danas se upotrebljavaju različiti katalizatori, od nisko aktivnih amorfnih katalizatora (alumosilikatnih) do kristalnih sintetskih zeolita (v. *Kataliza*, TE 6, str. 720), koji su vrlo aktivni (tabl. 16).

Povećanje aktivnosti katalizatora omogućilo je da se s manje katalizatora postigne željena oštrina reakcije.

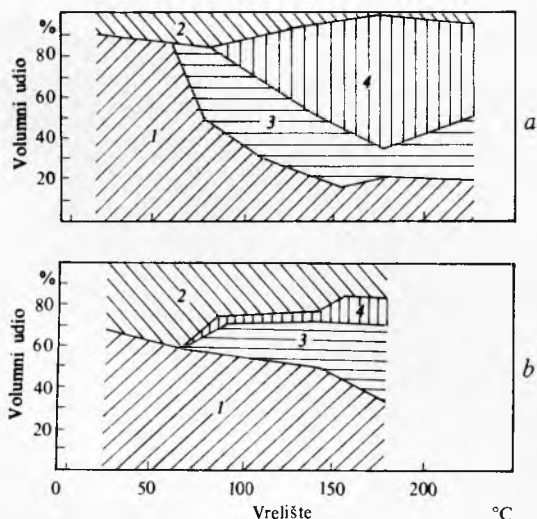
Tablica 16

UTJECAJ KATALITIČKE AKTIVNOSTI (PRI JEDNAKIM OSTALIM UVJETIMA PROCESA) NA REZULTATE KATALITIČKOG KREKIRANJA

	Upotrijebljeni katalizator			
	Amorfni	Sintetski zeolit		
		niske aktivnosti	srednje aktivnosti	visoke aktivnosti
Volumni iscrpak preradbe %	63,0	67,9	76,5	78,9
Volumni iscrpak benzina %	45,1	51,6	55,4	57,6
Oktanski broj benzina	93,3	92,6	92,3	92,3

Proizvodi katalitičkog kreiranja imaju i druge povoljne karakteristike: visoki oktanski brojevi benzinskih frakcija, manji sadržaj vezanog sumpora u benzinu (relativno, prema sirovini), upotrebljivost njihovih lakih cikličkih ulja za miješanje s gorivima dobivenim destilacijom nafte.

Za razliku od benzina dobivenih termičkim kreiranjem, oktanski brojevi lakših i težih benzina dobivenih katalitičkim kreiranjem približno su jednaki. Lakši benzini dobiveni katalitičkim kreiranjem imaju više oktanske brojeve od lakših benzina dobivenih termičkim kreiranjem, jer su bogatiji izoalkanima i alkenima, a teži jer su bogatiji aromatskim spojevima (sl. 77).



Sl. 77. Sastav benzina dobivenih katalitičkim (a) i termičkim (b) kreiranjem. 1 alkan, 2 alken, 3 naftenski spojevi, 4 aromatski spojevi

Sadržaj sumporovodika u plinskoj frakciji proizvoda katalitičkog kreiranja ovisi o sadržaju vezanog sumpora u sirovini. Osnovni faktori koji utječu na nezasićenost tih frakcija jesu oštrina uvjeta kreiranja i prijelaz vodika u sekundarnim reakcijama. Što je niža preradba i više vrelište sirovine za kreiranje (i prema tome što se ona lakše kreira), te što su više temperature i niži tlakovi procesa, to su plinovi više nezasićeni.

Lakši dio cikličkog ulja dobivenog katalitičkim kreiranjem (frakcije s vrelištima 200...300 °C) najčešće se upotrebljava kao

komponenta loživog ulja ili dizelskog goriva. Kvaliteta toga lakog cikličkog ulja zavisi od sirovine i oštine kreiranja. Proizvodi bolje kvalitete dobivaju se od sirovina nižeg vrelišta, parafinskog karaktera, pod blažim uvjetima procesa. Sadržaj vezanog sumpora u tom ulju obično iznosi ~85% od sadržaja vezanog sumpora u sirovini. Stabilnost tog ulja obično zadovoljava ako se prije dodira sa zrakom ispere lužinom. Kvaliteta se može dalje poboljšati hidrogenacijom ili ekstrakcijom.

Sirovine za katalitičko kreiranje obuhvaćaju frakcije lakih plinskih ulja, od nešto težih od rasvjetnog petroleja do ostataka od destilacije sirove nafte. Njihova upotrebna vrijednost ovisi o granicama destilacije (koje se mogu izraziti npr. 50%-tnom točkom destilacije, tj. temperaturom do koje destilira 50% polaznog materijala), o raspodjeli tipova ugljikovodika, o sadržaju vezanog sumpora i dušika, o sadržaju Conradsonova ugljika, te o sadržaju spojeva metala (tabl. 17).

Tablica 17

PROIZVODI KATALITIČKOG KREKIRANJA RAZLIČITIH SIROVINA

Svojstva i iscrpci	Lako plinsko ulje	Teško plinsko ulje	Vakuumsko plinsko ulje
50%-tna točka destilacije °C	280	416	482
Maseni udio ugljika* %	0,06	0,28	2,6
Volumni udio benzina %	37	45	49
Maseni udio koksa %	3,5	3,7	5,2

*Ugljik određen Conradsonovim testom

Rezultati kreiranja teških sirovina znatno ovise o njihovoj čistoci. Sirovine s visokim vrelištima mogu, kao i ostaci od destilacije, sadržavati dosta metala i Conradsonova ugljika. U procesu se Conradsonov ugljik taloži na katalizatoru te smanjuje iskorištenje, a metali izlučeni na katalizatoru mijenjaju selektivnost katalizatora tako da nastaje manje benzina, a više koksa.

Ponekad prije kreiranja treba pripremiti sirovine. Ta priprema obuhvaća uklanjanje Conradsonova ugljika i spojeva metala, te ostalih nepoželjnih sastojaka. Conradsonov ugljik i spojevi metala uklanjaju se vakuumskom destilacijom, deasfaltizacijom, lomom viskoznosti i koksiranjem. Za iste svrhe preporučuje se i hidrogenacija, ili obrada bor(III)-fluorid-eterom. Ostali nepoželjni sastojci ponekad se uklanjaju iz primarnih plinskih ulja i cikličkih ulja koja treba katalitički kreirati također hidrogenacijom, ili ekstrakcijom.

Vakuumskom destilacijom ostataka atmosferske destilacije pod vrlo niskim tlakovima dobiva se vrlo kvalitetna sirovina za katalitičko kreiranje. Tipični uvjeti za tu destilaciju jesu: temperatura na izlazu iz peći 415 °C i tlak u zoni isparivanja ~10 kPa.

Postrojenja za katalitičko kreiranje. Od svoje prve uspješne primjene (1936) katalitičko kreiranje razvilo se u niz postupaka koji danas čine najvažnije područje industrijske katalize.

Prvo postrojenje za katalitičko kreiranje (postupkom McAfee) proradilo je već 1915. god., samo dvije godine nakon uvođenja termičkog postupka. Kao katalizator služio je aluminij-klorid. Glavne poteškoće u industrijskoj izvedbi tog postupka pojavljivale su se u izdvajanju skupog katalizatora iz smolastih ostataka. Zbog toga i zbog brzog razvoja tehnike zaviranja, koji je omogućio konstrukciju postrojenja za rad na visokim temperaturama i pod visokim tlakovima potrebnim za termičko kreiranje, postupak McAfee nije primijenjen u industrijskom opsegu.

F. Houdry i suradnici razradili su prvi uspješan katalitički postupak kreiranja dvadeset godina kasnije, s katalizatorom od aktivirane gline. Već je prije bila poznata moć takvih tvari, tj. da kataliziraju proces kojim se iz plinskog ulja dobivaju dobri iscrpci benzina, ali i da se brzo deaktiviraju. Houdry je otkrio da se katalizator može reaktivirati spaljivanjem na njemu sakupljenog koksa.

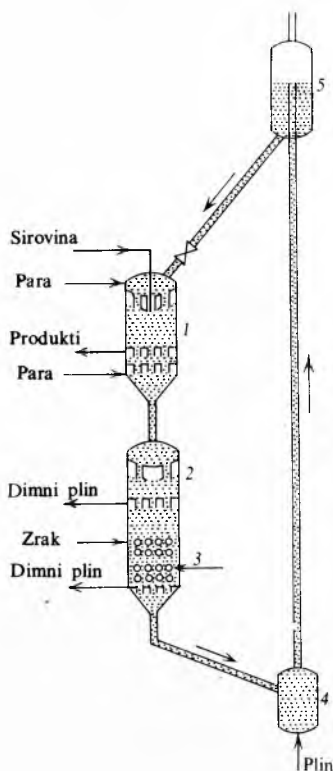
Prvo postrojenje za kreiranje fluid-katalitičkim postupkom proradilo je 1942, a godinu dana kasnije i prvo postrojenje s

pokretnim tijelima. U tim procesima katalizator kontinuirano cirkulira kroz reaktor i regenerator. Cirkulacijom katalizatora izbjegnute su mnogi problemi Houdryjeva postupka. Postupci s cirkulacijom katalizatora praktički su istisnuli i sve ostale postupke katalitičkog kreiranja. Od tih ostalih postupaka donekle su još važni postupci Cycloversion, s nepokretnim slojem boksitnog katalizatora i Suspensoid s malim količinama praškastog katalizatora, koji se dodaje u sirovinu, u postrojenju sličnom postrojenju s pećima za termičko kreiranje. Zbog male količine katalizator u postupku Suspensoid nema velikog utjecaja, pa je i proces dosta sličan termičkom kreiranju. Nakon prolaza kroz aparaturu katalizator se filtracijom odjeljuje od proizvoda.

Katalitičko kreiranje u pokretnom sloju najprije se provodilo samo u parnoj fazi u postrojenju s tzv. termoforskom peći za regeneraciju (termofor-katalitičko kreiranje, TCC). U regeneratorskoj peći spaljivao se koks s katalizatora, koji u njoj pada preko 7...10 tavana. Između tavana katalizator se hladi rashladnim cijevima. Za transport katalizatora na vrh reaktora upotrebljavali su se mehanički elevatori s vjedrima. To je činilo poteškoće jer je katalizator bio vrlo vruć (do 540 °C), pa se moglo podmazivati jedino grafitom. Osim toga, mehanički elevatori bili su preskupi, ograničavali su cirkulaciju katalizatora i samo se dio topline izgaranja mogao prenijeti u reaktor. Dalji nedostatak tih postrojenja bio je što nisu mogla prerađivati kapljevite sirovine, već su se one morale prethodno ispariti.

Prva poboljšanja tog postupka omogućila su jednoličnu raspodjelu tekućeg i miješanog tekućeg i parnog toka preko pokretnog katalizatora, pa su se mogle prerađivati tekuće sirovine bez isparivanja prije uvođenja u reaktor. U novijim postrojenjima za izvođenje TCC-postupka (sl. 78) za cirkulaciju katalizatora služi tzv. pneumatski lift, pa ona nemaju spomenute nedostatke. Time se postižu veće brzine cirkulacije katalizatora što omogućuje da se veći dio topline izgaranja koksa na katalizatoru odvede iz regeneratorske peći u reaktor i da se zbog toga smanji odvođenje viška topline iz regeneratora hlađenjem i dovođenje topline sirovini predgrijavanjem. To je omogućilo i ekonomičniju konstrukciju regeneratorske peći sa samo tri tavana s međuhlađenjem. U primjeni su bila dva tipa postrojenja s plinskim liftom, Houdryflow i Airlift TCC.

U postupku Houdryflow tok regeneratorskog zraka u protustruji je s tokom katalizatora, te svaka zona izgaranja ima vlastiti ulaz zraka i izlaz dimnih plinova. Regeneratori u pos-



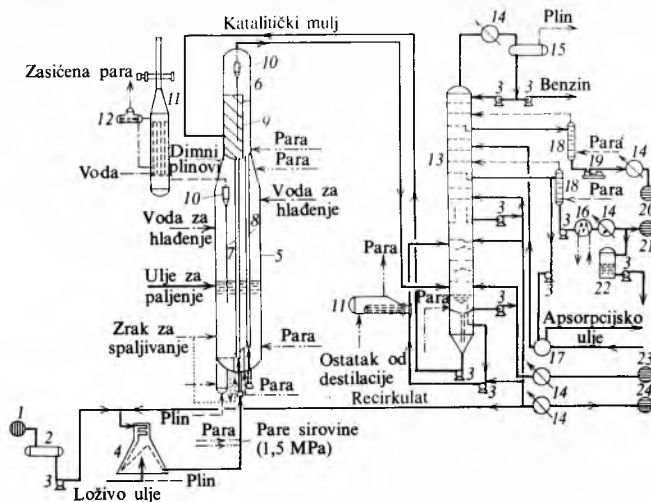
Sl. 78. Princip Airlift TCC. 1 reaktor, 2 regeneratorska peć, 3 rashladne cijevi, 4 sabirnik, 5 lijevak za hranjenje katalizatorom

tupku Airlift imaju dvije zone izgaranja. U gornjoj zoni tok je zraka suprotan s tokom katalizatora, a u donjoj su tokovi istosmjerni. Za plinski lift u postupku Houdryflow upotrebljava se smjesa dimnih plinova i vodene pare, a zrak u postupku Airlift.

U novije doba postrojenja se katalitičkog kreiranja u pokretnom sloju više ne grade jer ih je istisnulo fluidkatalitičko kreiranje.

Katalitičko kreiranje u fluidiziranom sloju omogućuje još bolje iskorišćivanje topline, jer se još više topline prenosi iz regeneratora katalizatora u reaktor, što smanjuje potrebno hlađenje regeneriranog katalizatora i grijanje sirovine prije ulaska u reaktor. Osim toga, poboljšava se dodir katalizatora sa sirovinom.

Postupak Orthoflow (sl. 79) najviše se upotrebljava za manje kapacitete preradbe. Sirovina se isparuje i ugrijava na temperaturu od 300...370 °C, pa se kroz središnju cijev u regeneratoru protiskuje u reaktor parom, koja tu održava fluidizirani sloj katalizatora. Dio toga sloja u kojemu je uglavnom iscrpljeni katalizator prelijeva se preko pregrade reaktora u zasebnu komoru spoenu s regeneratorom dugom cijevi. Kroz tu cijev katalizator pada natrag u regenerator. Pri tom je u kontaktu s parom koja se ubrizgava na dnu te cijevi. Time se stripuje proizvod što ga nosi katalizator. U regeneratoru se spaljuje koks s iscrpljenog katalizatora, također u fluidiziranom sloju koji se tu održava strujom zraka i pare. Za startno paljenje u regenerator se ubrizgava mala količina ulja. Dimni plinovi iz regeneratora i pare proizvoda iz reaktora odvođe se kroz ciklone ugrađene u aparate da se katalizator iz njih vrati u proces. Pare proizvoda odmah se frakcioniraju u koloni (frakcionatoru) koja je spregnuta s reaktorom. Ostatak od te destilacije recirkulira se u proces zajedno sa sirovinom. Na dnu frakcionatora skuplja se mulj od sitnih čestica katalizatora i vraća u proces. Postrojenje je spregnuto i sa dva parna kotla. U jednom od njih proizvodi se para toplinom dimnih plinova iz regeneratora, a u drugom toplinom ostatka od destilacije.

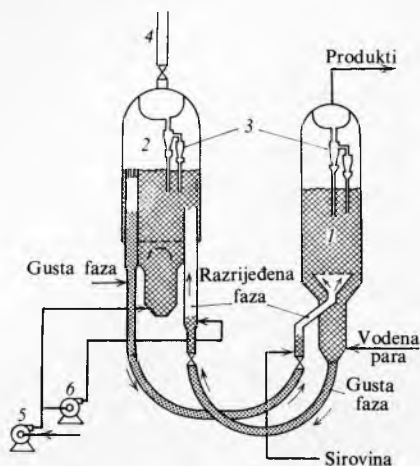


Sl. 79. Shema postupka Orthoflow. 1 spremnik plinskog ulja, 2 prihvatna posuda za plinsko ulje, 3 crpke, 4 cijevna peć, 5 regenerator katalizatora, 6 reaktor, 7 cijev za transport regeneriranog katalizatora u reaktor, 8 cijev za transport iscrpljenog katalizatora u regenerator, 9 pregrada, 10 cikloni za povrat katalizatora treniranog u plinovima, 11 parni kotlovi, 12 zasićivač pare, 13 frakcionator, 14 kondenzatori, 15 separator plinova, 16 hladnjak, 17 izmjenjivač topline, 18 striperi, 19 stepna crpka, 20 spremnik za motorski petrolej, 21 spremnik za lako plinsko ulje, 22 spremnik za zaporno ulje, 23 spremnik za dekaritirano ulje, 24 spremnik za teško plinsko ulje

U posljednje vrijeme, osobito kad su preradbeni kapaciteti veći, umjesto postrojenja s okomitim cijevima za transport katalizatora, za katalitičko kreiranje upotrebljavaju se postrojenja s cijevima u obliku slova U (sl. 80), koja funkcioniraju analogno kao postrojenja za koksiranje. U tim postrojenjima postižu se još veće brzine strujanja katalizatora.

Budući da sirovine, čak i kad su oštro frakcionirane, sadrže više i manje reaktivne sastojke, dijelom se razaraju kreiranjem

(prekreiraju se). Za ograničavanje te pojave preporuča se dvo-stepeno kreiranje. Postrojenja su zbog toga skuplja, ali se njima postižu veći iscrpci benzina, a katalizator se u njima manje oblaže koksom.



Sl. 80. Princip katalitičkog kreiranja postupkom u fluidiziranom sloju u postrojenju s cijevima u obliku slova U. 1 reaktor, 2 regenerator, 3 cikloni, 4 dimnjak, 5 i 6 glavna i pomoćna puhaljka za zrak

Katalitičko kreiranje u fluidiziranom sloju može se usmjeriti u proizvodnju različitih glavnih proizvoda: visokooktanskog benzina (to se radi najčešće), uljnih goriva, ukapljenih plinova ili lakih alkena (tabl. 18). Očekuje se da će i ubuduće katalitičko kreiranje u fluidiziranom sloju biti jedan od najvažnijih procesa sekundarne preradbe nafte, pa i onda kad naftu budu zamijenila ulja iz uljnih škrljavaca, iz bituminoznog pijeska ili ugljikovodici ugljena.

Tablica 18

TIPIČNI SASTAVI PROIZVODA KATALITIČKOG KREIRANJA USMJERENOG U PROIZVODNJU BENZINA (A), ODNOŠNO CIKLIČKOG ULJA (B)

Proizvodi	Volumni udjeli %	
	A	B
C ₃ -ugljikovodici	11,0	8,0
C ₄ -ugljikovodici	15,6	11,3
Benzin	60,2	40,5
Cikličko ulje	14,2	40,1
Izbistreno ulje	6,3	7,0

Reformiranje

Reformiranje je proces konverzije niskooktanskih u visokooktanske benzine. Glavni je uzročnik loših svojstava niskooktanskog benzina kao goriva u benzinskim motorima mali sadržaj aromatskih spojeva (8...25%), pa su najvažnije kemijske promjene koje se moraju ostvariti reformiranjem pretvorba alifatskih i alicikličkih sastojaka u aromatske ugljikovodike.

Već se odavno pokušavalo termičkim i katalitičkim procesima poboljšati loša svojstva teških benzina (s oktanskim brojem 30...65) dobivenih destilacijom nafte, koji su zbog toga neupotrebljivi za pogon benzinskih motora. Veliki je nedostatak termičkog reformiranja što omogućuje samo malo povećanje oktanskog broja ako se proces nije vodio tako da se oko polovice sirovine konvertira u plinovite proizvode. Taj se nedostatak može donekle ublažiti katalitičkom polimerizacijom plinovitih proizvoda, kojom se oni djelomično konvertiraju u kapljevite proizvode. Međutim, to je samo tehnološko rješenje, jer se njime ne eliminira problem visoke cijene kvalitetnog benzina.

Prvi industrijski katalitički postupak reformiranja, s katalizatorima na osnovi oksida molibdena, tzv. hidroformiranje, ostvaren je neposredno prije drugoga svjetskog rata. Služio je za proizvodnju aromatskih ugljikovodika potrebnih petrokemijskoj industriji i benzina za vojnu avijaciju. Veliki je njegov nedostatak sklonost katalizatora koksiranju i zbog toga vrlo kratko vrijeme njegove aktivnosti bez regeneracije.

Poboljšanje katalitičkog reformiranja ostvareno je tek početkom pedesetih godina primjenom katalizatora od malih količina platine na nosaču od aluminij-oksida, koji su mnogo manje skloni koksiranju, pa su mnogo dulje aktivni.

Tim postupkom, tzv. *platformiranjem*, može se s kilogramom katalizatora preradi do 90 m³ sirovine bez zamjene ili regeneriranja. Zbog toga je platformiranje već 1955. god. istisnulo sve termičke postupke reformiranja i nije imalo konkurenta oko dvadeset godina.

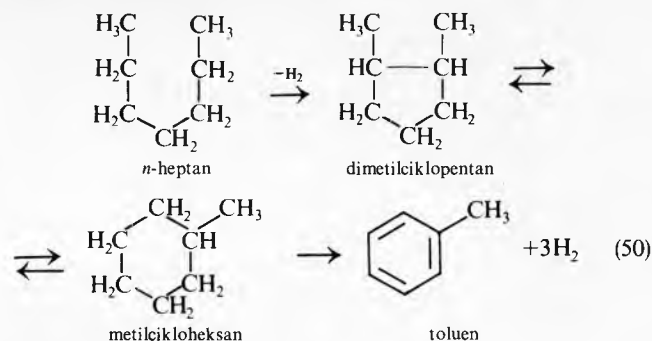
Nakon toga počeli su se upotrebljavati još postojaniji katalizatori za katalitičko reformiranje na osnovi renija i platine. Također prema katalizatoru taj se novi postupak naziva *reniformiranjem*.

Za razliku od reverzibilne inaktivacije katalizatora za reformiranje koksom, trovanje je tih katalizatora različitim spojevima (osobito spojevima arsena, sumpora i dušika iz sirovina) ireverzibilno. Zbog toga, ako se takvi spojevi nalaze u sirovini, oni se moraju ukloniti prije reformiranja.

Reakcije katalitičkog reformiranja. Tokom katalitičkog reformiranja moguće su sljedeće reakcije alkana: izomerizacija, dehidrogeniranje u alkene, dehidrociklizacija u aromatske ugljikovodike i hidrokrekiranje u niže alkane. Dehidrogenacija u aromatske ugljikovodike osnovna je reakcija naftenskih ugljikovodika. Izomerizacija alkana i naftena malo je važna za katalitičko reformiranje.

Potrebne temperature za dehidrogenaciju više su od temperatura na kojima se vodi katalitičko reformiranje, pa dehidrogenacija alkana u alkene ne doprinosi primjetno povećavanju oktanskog broja.

Konverzija alkana u aromatske ugljikovodike jedan je od najvažnijih procesa u katalitičkom reformiranju, jer tako od spojeva s najnižim nastaju spojevi s najvišim oktanskim brojevima. To se postiže dehidrociklizacijom, npr.

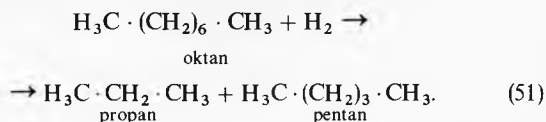


U drugom dijelu toga procesa (od izomerizacije spojeva s ciklopentanskim u spojeve s cikloheksanskim prstenom i dalje) sudjeluju i naftenski spojevi s ciklopentanskim prstenom, a u zadnjem (dehidrogenaciji spojeva s cikloheksanskim prstenom) i naftenski spojevi s cikloheksanskim prstenom koji se nalaze u sirovini prije reformiranja. Reakcije dehidrogenacije naftena s cikloheksanskim prstenom jedine su primarne reakcije među svim teoretski mogućim reakcijama reformiranja.

Međutim, ako sirovina ne sadrži mnogo naftena, sudjelovanjem tih sastojaka u procesima (50) mnogo se manje povećava oktanski broj reformata nego dehidrociklizacijom alkena, jer su oktanski brojevi naftena već dosta visoki (65...80). Utjecaj promjena tih sastojaka sirovine na oktanski broj proizvoda znatan je tek ako je njihov sadržaj visok prije reformiranja.

Na osnovi rezultata ispitivanja katalitičkog reformiranja platinskim katalizatorima pri niskoj preradbi i time daleko od ravnotežnog stanja može se zaključiti da su dehidrogeniranja cikloheksanskog prstena najbrže reakcije u tom procesu. Reakcije izomerizacije spojeva s ciklopentanskim u spojeve s cikloheksanskim prstenima mnogo su sporije. Još je manja brzina ciklizacije alkana. Iznosi samo trećinu do polovicu od brzine izomerizacije. Povećavanjem parcijalnog tlaka vodika uz ostale jednake uvjete usporava se dehidrogeniranje spojeva s cikloheksanskim prstenima i ubrzava se hidrogenoliza alkana, pa se time smanjuje iscrpak aromatskih ugljikovodika.

Hidrogenoliza alkana, tzv. hidrokrekiranje, obično se prikazuje sumarnim jednadžbama, kao što je

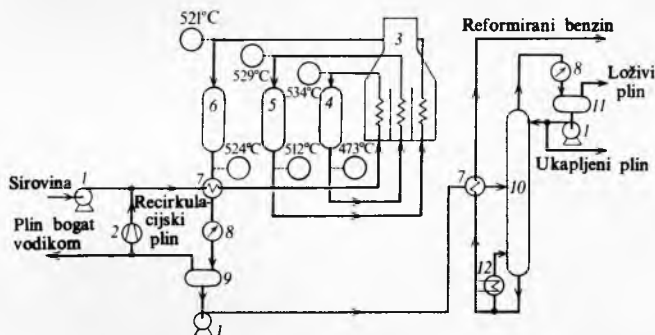


(višim temperaturama i nižim tlakovima) kojima teži suvremena proizvodnja benzina, ali tada je zbog jače inaktivacije katalizatora potrebna češća regeneracija. Tome se teži jer su niskotlačni postupci reformiranja fleksibilniji, omogućuju postizanje većih oktanskih brojeva, ili veće iscrpke uz iste oktanske brojeve koji se postižu reformiranjem visokotlačnim postupcima.

To se može postići i primjenom postupaka reformiranja s kontinuiranom regeneracijom katalizatora, koji se provode na jedan od opisanih načina kontinuirane cirkulacije iscrpljenog i regeneriranog katalizatora između reaktora i regeneratora. To su postupci kontinuirane regeneracije.

Kako su troškovi regeneracije katalizatora, osobito kontinuirane regeneracije, razmjerno visoki, visokotlačni postupci reformiranja jeftiniji su od niskotlačnih. Međutim, za provedbu reformiranja s kontinuiranom regeneracijom nisu prijeko potrebni skupi katalizatori od plemenitih metala, već se mogu upotrijebiti jeftiniji katalizatori skloniji koksiranju. Obično su to oksidi molibdena, kroma ili kobalta na nosačima od aluminij-oksida.

Poluregenerativni postupci reformiranja općenito se, pa i u njihovim varijantama postupkom platformiranja (sl. 82), provode u bateriji serijski spojenih reaktora kroz koju se tlačí predgrijana i dogrijana smjesa sirovine i recirkulacijskog plina bogatog vodikom. Unutar reaktora reakcijska se smjesa vodi kroz sloj katalizatora aksijalno ili radijalno (sl. 83). U prvom reaktoru odvijaju se brze reakcije dehidrogenacije derivata cikloheksana u aromatske ugljikovodike, u drugome, pretežno, sporije reakcije aromatiziranja derivata ciklopentana i dehidrocikliziranja alkana, a u trećemu, uz ostale, još i glavnina reakcija hidrokreiranja. Budući da su procesi u prvom i drugom



postrojenjima, npr. kao u baterijama za polukontinuirano luženje (v. Luženje, TE 7, str. 577). Katalizatori koji se upotrebljavaju u tom procesu mogu izdržati do 500 regeneracijskih ciklusa, pa im je trajnost do 5 godina.

Cikličkim postupcima reformiranja dobivaju se benzini visokog oktanskog broja. Uz jednaki oktanski broj reformiranog benzina njegov je iscrpak u proizvodnji cikličkim postupkom za ~3% veći nego u proizvodnji poluregenerativnim postupkom (tabl. 21), pa je od sirovine s manjim postotkom alkana dobio benzin s oktanskim brojem 100, a od sirovine s većim postotkom alkana s oktanskim brojem 102.

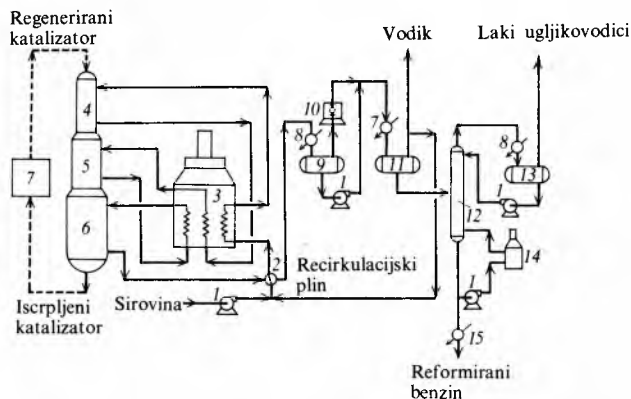
Tablica 21
USPOREDBA ISCRPAKA REFORMIRANJA CIKLIČKIM I
POLUREGENERATIVNIM POSTUPKOM POWERFORMING

Frakcija produkta		Iscrpci reformiranja cikličkim postupkom		Iscrpci reformiranja poluregenerativnim postupkom	
		a	b	a	b
Maseni udio vodika	%	2,7	3,0	2,5	2,8
Maseni udio ugljikovodika s molekulama do C ₄	%	9,5	13,6	12,8	16,0
Maseni udio ugljikovodika s molekulama C ₅ i većim	%	81,0	76,8	78,4	74,4

Volumni udjeli sastojaka sirovine: a 30% naftena, 57% alkana; b 30% naftena, 61% alkana

Reformiranje s kontinuiranom regeneracijom upotrebljavalo se već pedesetih godina. To su bili postupci s procesima u fluidiziranim slojevima (Hydroforming) i postupci s procesima u sloju pomičnih tijela (Thermofor, Hyperformer). Unatoč prednostima zbog kontinuiranog rada, njihova se primjena nije proširila, jer su ih učinili suvišnima vrlo postojani platinski katalizatori, koji ne zahtijevaju tako skupu regeneraciju.

Međutim, spomenute težnje u proizvodnji benzina ponovno pobuđuju zanimanje za te postupke. Od novijih postupaka te vrste najpoznatiji su Aromizing (IFP) i kontinuirano platformiranje (sl. 85). Reaktori za kontinuirano platformiranje spregnuti su u agregat sličan tornju, tako da su smješteni jedan nad drugim. U njima se katalizator giba kao sloj pomičnih tijela od vrha prema dnu, pa zatim kroz regenerator. Regeneracija je kontinuirana, pod stalnim uvjetima, pa katalizator ulazi u proces sa svojstvima praktički jednakim svojstvima svježeg katalizatora. Zbog takva stanja katalizatora nije potrebno stalno podizati temperaturu procesa, pa su iscrpci za ~4% veći nego u poluregenerativnim postupcima uz upotrebu istog katalizatora (tabl. 20).



Sl. 85. Principijelna shema kontinuiranog postupka Platforming (UOP). 1 crpke, 2 izmjenjivač topline, 3 cijevna peć, 4, 5 i 6 reaktori, 7 regenerator, 8 kondenzatori, 9 niskotlačni separator, 10 kompresor za plin iz niskotlačnog separatora, 11 visokotlačni separator, 12 stabilizator, 13 separator neukapljenih lakih ugljikovodika, 14 grijalo, 15 hladnjak

Kombinacije reformiranja s drugim procesima najviše služe za povećavanje oktanskog broja benzina i povećavanje iscrpaka nižih *i*-alkana na račun *n*-alkana.

Tako se često reformirani benzin razdvaja u aromatsku frakciju i dearomatizirani ostatak. Osim destilacijom, to se može provesti ekstrakcijom (npr. postupkom Rexforming) ili adsorpcijom. Tada se aromatska frakcija izdvaja kao ekstrakt, odnosno adsorbat, a dearomatizirani ostatak kao rafinat.

Aromatske frakcije dobivene razdvajanjem reformiranog benzina mogu se upotrijebiti za proizvodnju visokooktanskih benzina (s oktanskim brojevima 104...108) miješanjem s drugim proizvodima, a dearomatizirana se frakcija može upotrijebiti na različite načine, pa i reciklirati u proces reformiranja.

Reformiranom benzinu lakšeg reza (s vrelištem nižim od 75 °C) nije moguće povećati oktanski broj recikliranjem u proces, jer se ne može aromatizirati. Međutim, u tu svrhu može se primijeniti proces (tzv. Selectoforming) kojim se *n*-alkani hidrokrekiraju u vrijednu smjesu propana i butana, pa se nakon njena razdvajanja ipak dobiva benzin s većim oktanskim brojem.

Suficit alkenih plinova i deficit *i*-butana potrebnih za proces alkilacije u mnogim rafinerijama bili su povod da se pored procesa izomerizacije *n*-butan u *i*-butan razvila i kombinacija selektivnog krekiranja (tzv. HC-platformiranje) kojim se dobivaju laki *i*-alkani od spojeva s većim molekulama i, zatim, katalitičkog reformiranja istog toka (tabl. 22).

Tablica 22
USPOREDBA ISCRPAKA HC-PLATFORMIRANJA I STANDARDNOG
PLATFORMIRANJA

Frakcija	HC Platformiranje		Platformiranje	
	maseni udio %	volumni udio %	maseni udio %	volumni udio %
Vodik	0,96		1,63	
Metan	0,44		0,70	
Ugljikovodici s lancem C ₂	0,39		0,90	
Ugljikovodici s lancem C ₃	2,51		2,40	
<i>i</i> -butan	6,27	8,45	1,26	1,70
<i>n</i> -butan	3,20	4,16	1,85	2,40
Ugljikovodici s molekulom C ₅ i većim	86,23	79,49	91,26	83,50

Rafinerijska hidrogenacija

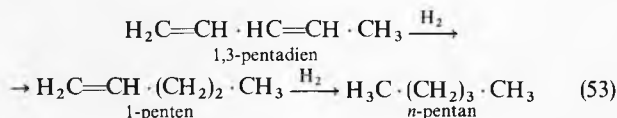
Osim termičkih procesa hidrogenacija je uvijek imala veće povijesno značenje u rafinerijskoj tehnologiji nafte od bilo kojeg drugog procesa. Budući da se njome prerađuju mnoge frakcije nafte i za različite svrhe njeno je područje primjene vrlo široko. Razlikuje se hidrotretiranje (obrada vodikom), hidrorafinacija i hidrokrekiranje.

Hidrotretiranje je proces blage hidrogenacije uz potrošnju ~20 m³ vodika po m³ sirovine kojim se malo mijenjaju molekule njenih sastojaka. Uglavnom se time razaraju primjese koje smetaju u preradbi ili upotrebi sirovine i uklanjaju se štetni proizvodi te razgradnje.

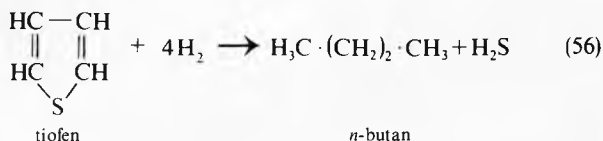
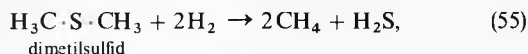
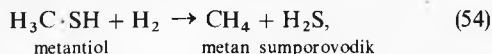
Hidrorafinacija je nešto jača hidrogenacija uz potrošnju 20...200 m³ vodika po m³ sirovine, čime se donekle (manje od 10%) mijenjaju molekule sirovine. Te promjene mogu obuhvaćati i djelomičnu hidrogenolizu veza ugljikova kostura. Često se obje te skupine procesa promatraju kao jedna, hidrotretiranje, pri čemu se razumijeva da ono uključuje i hidrorafinaciju.

Hidrokrekiranje je i krekiranje i oštra, destruktivna hidrogenacija (do hidrogenolize veza ugljikova kostura molekula) težih frakcija nafte uz potrošnju 200...600 m³ vodika po m³ sirovine, čime se smanjuje veličina većeg dijela (50% i više) njenih molekula.

Osnove rafinerijske hidrogenacije. Već prema vrsti sirovine i katalizatora te uvjeta procesa, rafinerijska hidrogenacija može obuhvaćati konverziju alkadiena u alkene, zasićivanje alkena i aromatskih prstena, desulfuriranje, denitrogeniranje, dehalogeniranje razaranjem spojeva sumpora, dušika i halogena, te krekiranje ugljikovodika. Pod nekim uvjetima mogu se odvijati i reakcije dehidrogeniranja. Od svih tih reakcija najlakše se odvijaju zasićivanje alkadiena i alkena



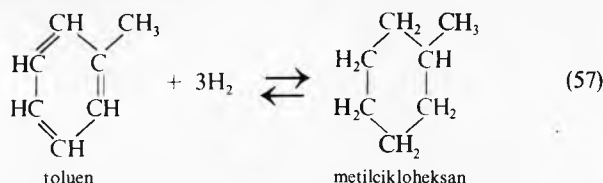
i razaranje spojeva sumpora, dušika i halogena



Najteže se odvijaju reakcije zasićivanja i razaranja aromatskih spojeva. Osim toga, lakše se razaraju spojevi s nižim nego spojevi s višim vrelištem.

Mogu se hidrogenirati svi aromatski ugljikovodici, ali u interesu je rafinerijske hidrogenacije, osobito usmjerene u proizvodnju motorskih benzina, prije svega cijepanje policikličkih aromatskih ugljikovodika. Oni su, naime, zbog visokog vrelišta nepovoljni sastojci benzina, jer se teško konvertiraju u korisne sastojke katalitičkim krekiranjem i jer su preotporni u uvjetima takva procesa. Naprotiv, monociklički aromatski ugljikovodici s visokim vrelištem vrlo se lako cijepaju u tom procesu.

Hidrogeniranje je reverzibilan proces, te mu ravnoteža zavisi od uvjeta. Npr. za reakcije hidrogenacije aromatskog prstena benzena i toluena



pod atmosferskim tlakom slobodna energija sustava određena je izrazom

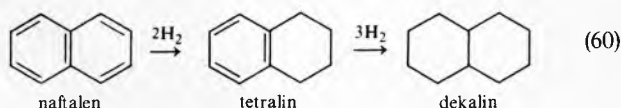
$$\Delta G^\circ = -53700 + 96,6 T, \quad (58)$$

tako da je $\Delta G^\circ < 0$ na temperaturama nižim od 285 °C. Dakako, povećanje tlaka pospješuje tu reakciju prema izrazu

$$\Delta G^\circ = -3RT \ln p, \quad (59)$$

gdje je p tlak vodika. Prema tome, hidrogeniranje tih spojeva termodinamički je moguće pod atmosferskim tlakom na nižim temperaturama, ali kad su potrebne više temperature, da se postignu povoljne brzine procesa, potrebni su i veći tlakovi. Za uspostavljanje termodinamičke ravnoteže tih sustava potrebno povećanje tlaka veće je od potrebnog povećanja temperature. Zbog toga su za reakcije hidrogeniranja potrebne srednje ili visoke temperature i visoki tlakovi.

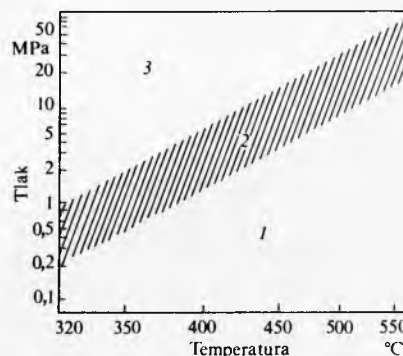
Reakcije su mnogo složenije kad se hidrogeniraju policiklički aromatski ugljikovodici, jer se tada pojavljuje jedan ili više intermedijarnih proizvoda. Takva je jedna od najjednostavnijih reakcija



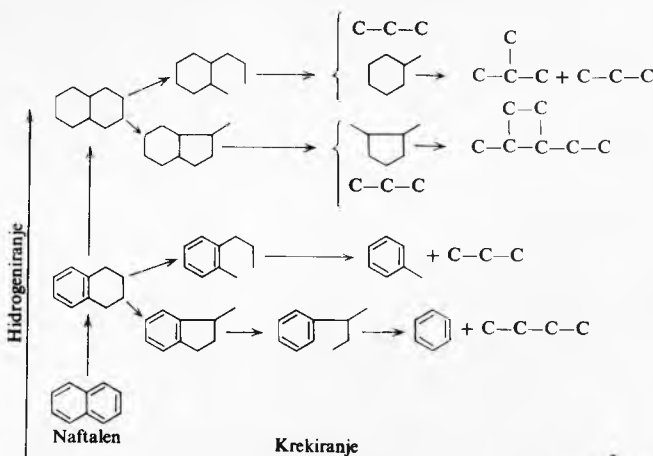
Za takve reakcije nisu točno utvrđeni uvjeti njihove ravnoteže (sl. 86).

Hidrokreiranje se provodi na temperaturama dovoljno visokim za krekiranje. U hidrokreiranju alkanskih sirovina osnovno je zasićenje primarnih alkenskih proizvoda krekiranja da se spriječi njihova kondenzacija u teško obradive policikličke sastojke. Budući da se alkani teže krekiraju nego alkeni, hidro-

genacija smanjuje opseg krekiranja. Međutim, uz visoke stupnjeve pretvorbe taj je efekt mnogo smanjen, jer se reaktanti ne degradiraju do katrana, odnosno koksa, pa oni i dalje sudjeluju u reakcijama krekiranja. Povećanje tlaka vodika iznad neke vrijednosti vjerojatno malo utječe na hidrokreiranje alkana, jer se alkeni hidrogeniraju već pod relativno niskim tlakovima. U hidrokreiranju aromatskih ugljikovodika smjer reakcije (sl. 87) zavisi od relativnih brzina hidrogeniranja i krekiranja.



Sl. 86. Približni uvjeti ravnoteže hidrogeniranja aromatskih ugljikovodika s kondenziranim prstenima. 1 područje pretežne stabilnosti aromatskih, 2 naftensko-aromatskih, 3 naftenskih spojeva



Sl. 87. Shema promjena ugljikovodičnih prstena i lanaca pri hidrokreiranju naftalena

Vođenje procesa rafinerijske hidrogenacije utječe na svojstva proizvoda hidrokreiranja. Tako se na nižim temperaturama, koje pogoduju potpunom hidrogeniranju aromata, dobivaju benzini s niskim oktanskim brojevima. Povećavanje temperature malo utječe na rezultate sve do temperatura koje pogoduju pretvorbi spojeva s kondenziranim prstenima u naftensko-aromatske spojeve. Budući da se spojevi, kao što je tetralin, krekiraju u monocikličke aromatske ugljikovodike, dalje povećanje temperature procesa povećava oktanske brojeve proizvoda. Međutim, na višim temperaturama procesa nastaje više plina, pa se smanjuje iscrpak benzina.

Brzine reakcije krekiranja rastu s temperaturom brže od brzine hidrogeniranja ili dehidrogeniranja. Reakcije krekiranja neznatne su na temperaturi nižoj od 400 °C, pa se industrijski procesi kad nije poželjno krekiranje vode na temperaturama nižim od 430 °C. Brzina katalitičkog krekiranja obično se udvostručuje svakim povećanjem temperature za 9...11 °C unutar temperatura 380...480 °C. Sličan je i utjecaj temperature na termičko krekiranje. Za destruktivno hidrogeniranje potrebna je temperatura 400...560 °C.

Mnogo je manji utjecaj temperature na reakcije hidrogeniranja. Tako je, npr., za udvostručanje brzine reakcije hidrodesulfurizacije na temperaturi od ~400 °C potrebno povećanje temperature za 22 °C. Sličan je utjecaj temperature i na reak-

cije hidrogeniranja alkena i alkadiena. Brzina denitrogeniranja mijenja se još sporije s temperaturom (ona se udvostručuje tek povećanjem temperature za 28...33 °C).

Industrijsko hidrogeniranje prerađevina nafte vodi se pod tlakom 1,4...70 MPa. Izbor tlaka ovisi o svrsi procesa i svojstvima sirovine. Tako se hidrotretira pod tlakom od 14...70 MPa, a tlak se uglavnom bira prema destilacijskim granicama sirovine i raspoloživom tlaku vodika. Veći tlakovi potrebni su za preradu sirovina s višim vrelištima kao protumjera jačoj tendenciji stvaranja koksa na katalizatoru. Sirovine dobivene kreiranjem također se hidrogeniraju pod višim tlakovima nego primarne sirovine.

Tlak malo utječe na brzinu zasićenja alkena. Međutim, povećanjem tlaka povećava se opseg reakcije, jer se pojačava dodir sirovine i katalizatora. Slični odnosi vladaju i u reakcijama denitrogeniranja. Naprotiv, opseg desulfurizacije raste mnogo sporije s tlakom nego opseg zasićenja alkena.

Hidrokrekirati se može pod bilo kojim tlakom ako je temperatura dovoljno visoka da se može odvijati kreiranje. Ako je proces dug, potreban je visoki tlak da se spriječi koksiranje koje je to intenzivnije što je viša temperatura. Kad je poželjno hidrogeniranje policikličkih aromata, tlak mora biti dovoljno visok da se usmjere reakcije.

Da se osigura primjereni tlak vodika, sa sirovinom treba u proces dodavati dovoljan suvišak vodika koji se obično reciklira. Povećavanje količine vodika u procesu smanjuje stvaranje koksa na katalizatoru, a osim toga povećava brzinu hidrogeniranja.

Laki ugljikovodici i otpadni proizvodi (npr. sumporovodik, amonijak, voda) koji nastaju hidrokrekiranjem gomilaju se u recirkulacijskom plinu, pa se moraju iz njega stalno uklanjati.

Noviji katalizatori omogućuju djelotvorniju hidrogenaciju na umjerenim temperaturama i pod nižim tlakovima nego što je to prije bilo moguće. U rafinerijskoj hidrogenaciji osobito je važna selektivnost katalizatora. Tako je nikal mnogo aktivniji kad se žele zasititi dvostruke veze ugljika nego kad se želi hidrogenirati veza ugljika i kisika, dok je djelovanje bakar-kromita suprotno.

Katalizatori za rafinerijsku hidrogenaciju jesu: metali ili metali na nosiocima, te oksidi i sulfidi metala ili njihove kombinacije na nosiocima, koji mogu, ali ne moraju biti kiseli. Slobodni metali ili metali na nosiocima npr. platina, paladij ili nikal, pogodni su za niskotemperaturne postupke preradbe sirovina koje ne sadrže katalitičke otrove. Osnovna im je namjena kataliza zasićenja alkena i aromatskih ugljikovodika. Oksidi i sulfidi ili njihove kombinacije na nosiocima koji nisu kiseli, npr. aluminij-oksidi, magnezij-oksidi, silikagel, najviše se upotrebljavaju za adicijsku hidrogenaciju za zasićenje kad u sirovinama ima katalitičkih otrova. Među njima vrlo su rašireni nikal-molibdenski katalizatori koji se aktiviraju predobradom parom i zrakom, pa zatim sulfidiranjem. Oksidi i sulfidi ili njihove kombinacije na kiselim nosiocima, npr. alumosilikati, silikati magnezija, aktivna glina, okiseljeni aluminij-oksidi, upotrebljavaju se kad je poželjna hidroizomerizacija ili hidrokrekiranje. Katalizatori za hidrokrekiranje bifunkcionalni su jer istodobno kataliziraju procese hidrogenacije i kreiranja. Postoji, dakle, veliki izbor katalizatora. Kad se hidrogeniraju miješane faze, veličina čestica katalizatora i difuzija u njima mnogo više utječu na proces nego kad su reakcije u parnoj fazi.

Homogena kataliza rafinerijske hidrogenacije može postati vrlo važna jer su katalizatori visokoselektivni, otporni na trovanje, a djeluju na niskim temperaturama i pod niskim tlakovima.

Hidrotretiranje uvedeno je u posljednjih dvadesetak godina brže od bilo kojeg drugog procesa preradbe nafte. S gledišta namjene može se svrstati u dva tipa. Jednim se od njih čiste (rafiniraju) frakcije nafte koje se dalje prerađuju. Drugim se dobivaju komponente za proizvodnju gotovih proizvoda miješanjem.

U prvoj skupini najraširenija je priprema sirovine za katalitičko reformiranje. I katalitičko kreiranje je povoljnije kad se sirovine za to prethodno obrađuju vodikom. Slično kao i hidrogenacijskom pripremom sirovine za katalitičko reformiranje tako se produžuje aktivnost katalizatora, pa se poboljšava selektivnost kreiranja i kvaliteta proizvoda. Ranije su se hidro-

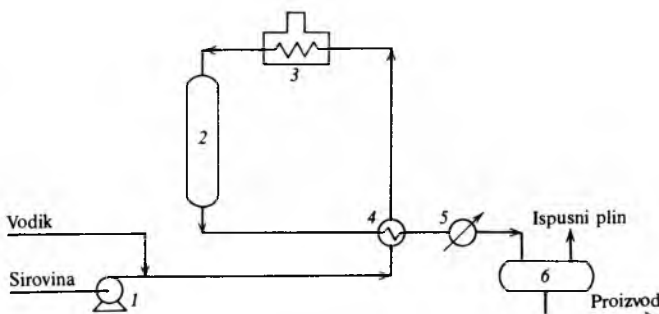
kreirale samo teške frakcije koje su se reciklirale u proces, jer su sadržavale mnogo katalitičkih otrova. U novije doba hidrokrekiraju se ulazne sirovine. Tako se smanjuje intenzivnost trovanja katalizatora sumporom, pa dimni plinovi od njegove regeneracije sadrže manje sumpor-dioksida.

Hidrotretiranjem sirovina za dobivanje gotovih proizvoda miješanjem ostvaruju se mnoge prednosti. Obradene komponente smjese kemijski su postojanje, a od njih dobivena goriva imaju bolja svojstva izgaranja.

Sporodne frakcije od petrokemijske proizvodnje alkena bogate su aromatskim ugljikovodicima, ali sadrže i alkinne i alkadiene sklone polimerizaciji i tvorbi taloga. U tim se frakcijama mogu selektivno hidrogenirati alkinni i alkadieni. Tako dobivena benzinska frakcija pogodna je komponenta za dobivanje motorskih benzina ili za ekstrakciju aromatskih ugljikovodika.

Predviđa se dalji porast značenja hidrotretiranja u rafinerijskim procesima, jer u svjetskoj proizvodnji nafte raste udio sirovina s većim sadržajem sumpora, a zaštita okoliša zahtijeva prerađevine nafte sa sve manjim sadržajem sumpora. Danas se u SAD hidrotretira ~40%, a u ostalom svijetu ~26% prerađevina nafte.

Hidrotretiranje benzinskih frakcija koje se reformiraju katalizom platinskim katalizatorima (sl. 88) najvažniji je među procesima rafinerijske hidrogenacije. Osnovna je svrha zaštititi katalizatore za reformiranje od trovanja razaranjem spojeva sumpora (do <5 ppm), dušika, kisika i metala, a pri tom se još i zasićuju alkeni. Praktički svi procesi katalitičkog reformiranja obuhvaćaju i pripremu hidrotretiranjem.



Sl. 88. Shema hidrodessulfurizacije benzina ili petroleja postupkom tvrtke Shell. 1 crpka, 2 reaktor, 3 cijevna peć, 4 izmjenjivač topline, 5 kondenzator, 6 visokotlačni separator

Taj proces može poslužiti i za smanjenje sadržaja sumpora petrolejske frakcije za mlazno gorivo na iznos manji od 0,1% (tabl. 23). Temperatura je procesa 315...380 °C, a tlak 2,07...4,14 MPa. Iz otpadnog plina uklanja se sumporovodik, najčešće apsorpcijom. Ostatak je bogat vodikom, pa se može reciklirati u proces ili upotrijebiti za druge svrhe.

Tablica 23
KARAKTERISTIKE SIROVE PETROLEJSKE
FRAKCIJE I REZULTATI NJENA
HIDROTRETIRANJA POSTUPKOM UNFINING

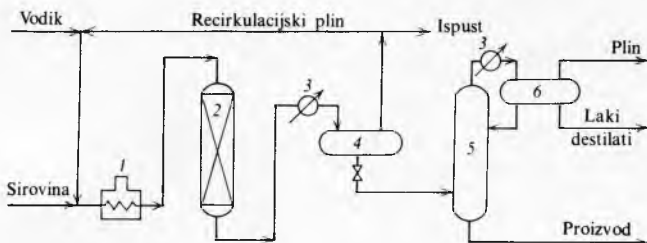
Karakteristika		Sirovina	Proizvod
Gustoća	kg/m ³	798	796
Maseni udio vezanog sumpora	%	0,046	0,007
Maseni udio alkana	%	7,3	0,6
Boja prema Sayboltu		+26	+30
Anilinska točka	°C	69,4	72,4

Slično se vode procesi hidrotretiranja benzinskih frakcija dobivenih pirolizom tekućih sirovina u proizvodnji alkena (etena, propena). Potrošnja vodika za to zavisi od sirovine i namjene benzina. Tako se za stabilizaciju tog benzina prije dodavanja motorskom benzinu troši ~3,5 m³, a za priređivanje ekstrahenta za izdvajanje aromatskih ugljikovodika (procesom tvrtke BP) 8,9 m³ vodika po m³ sirovine.

Da bi se stabilizirao, benzin dobiven termičkim kreiranjem hidrotretira se pod blagim uvjetima. Obično nije potrebno hidrotretirati benzine dobivene katalitičkim kreiranjem.

Hidrogenacija je i jedan od postupaka za smanjenje sadržaja aromatskih ugljikovodika u benzinima koji se upotrebljavaju kao otapala da bi im se poboljšala svojstva i smanjila otrovnost para. Time je, npr., moguće sniziti sadržaj aromatskih ugljikovodika od 18% na manje od 0,1%.

Hidrotretiranje ostalih goriva koja se dobivaju kao destilati obuhvaća hidrogenaciju petroleja, te goriva za dizelske i mlazne motore, da se poboljša njihova kvaliteta smanjenjem sadržaja vezanog sumpora, tragova drugih štetnih primjesa i alkena, te koksnog ostatka. Time im se poboljšavaju kemijska stabilnost i stabilnost boje, te svojstva pri izgaranju, uključujući i zahtjeve za zaštitu okoliša. U nekim procesima (proizvodnja mlaznih goriva) smanjuje se i sadržaj aromatskih ugljikovodika. Ti su procesi oštriji od hidrotretiranja benzinskih frakcija, pa se u njima i troši više vodika ($18 \dots 110 \text{ m}^3$ po m^3 sirovine). Provođe se u vrlo sličnim postrojenjima (sl. 89). Razlikuju se u uvjetima vođenja procesa, uključivši i katalizatore, već prema vrsti sirovine i proizvoda (tabl. 24). Za hidrotretiranje frakcija od sekundarnih, osobito termičkih procesa, potrebni su oštriji uvjeti i veći potrošak vodika nego za hidrotretiranje primarnih destilata.



Sl. 89. Shema hidrodosulfuracije frakcija destilata nafte postupkom IFP. 1 cijevna peć, 2 reaktor, 3 kondenzator, 4 visokotlačni separator, 5 striper, 6 niskotlačni separator

Tablica 24
OVISNOST UVJETA PROCESA HIDRODESULFURIRANJA
O VRSTI SIROVINE (POSTUPCIMA IFP)

Sirovina	Granice destilacije °C	Sadržaj vezanog sumpora u proizvodu %	Uvjeti procesa		
			Tlak kPa	Prostorna brzina h^{-1}	Temperatura °C
Benzin	70...170	0,0001	490...785	5...8	330...370
Petrolej	160...240	0,005...0,01	392...588	4...6	330...370
Lako plinsko ulje	240...350	0,1...0,2	392...588	4...6	340...400
Teško plinsko ulje	300...380	0,1...0,3	196...392	2...4	350...400
Vakuumsko plinsko ulje	350...550	0,2...0,4	98...294	1...3	360...400

Osobito je teška hidrodosulfuracija mlaznog goriva kad je još potrebno smanjiti sadržaj aromatskih ugljikovodika da se povisi točka čađenja (duljina plamena pri kojoj se pojavljuje čađenje, mjerena standardiziranom petrolejskom svjetiljkom). Za to je potreban oštriji proces (tabl. 25) uz mnogo veći potrošak vodika. Na temperaturi od $177 \dots 316 \text{ °C}$, pod tlakom od $5,47 \text{ MPa}$ i uz prostornu brzinu od 6 h^{-1} postižu se zadovoljavajući rezultati.

Hidrotretiranjem sirovina za katalitičko kreiranje konvertiraju se za katalizu vrlo štetni sastojci u sastojke od kojih nastaju poželjniji sastojci proizvoda kreiranja. Hidrodosulfuriranjem smanjuje se sadržaj sumpora u proizvodu, ali malo utječe na odvijanje katalitičkog kreiranja. Naprotiv, uklanjanjem vezanih metala i dušika, što se također postiže tom pripremom, mnogo se poboljšava djelovanje katalizatora za kreiranje. Metali, naime, ireverzibilno truju katalizatore, a bazični ih spojevi dušika inhibiraju i pospješuju tvorbu koksa. Tom se pripremom mogu i konvertirati poliaromatski u monoaromatske ili zasićene ugljikovodike, pa se smanjuje otpornost sirovine prema odvijanju reakcija katalitičkog kreiranja i njena sklonost tvorbi koksa.

Hidrodemetalizacija i hidrodosulfuriranje brzi su procesi koji troše malo vodika. Relativno je brza i konverzija poliaromat-

Tablica 25
USPOREDBA REZULTATA HIDROTRETIRANJA FRAKCIJE
PRIMARNOG DESTILATA I FRAKCIJE PROIZVODA
KATALITIČKOG KREIRANJA U PROIZVODNJI MLAZNOG
GORIVA POSTUPKOM AROFINING

Karakteristike sirovina i proizvoda		Proces			
		Hidrotretiranje frakcije primarnog destilata nafte uz potrošnju 56 m^3 vodika po m^3 sirovine		Hidrotretiranje frakcije od termičkog kreiranja uz potrošnju 280 m^3 vodika po m^3 sirovine	
		Sirovina	Proizvod	Sirovina	Proizvod
Gustoća	kg/m^3	787	776	880	832
Točka čađenja	mm	27	41	8	22
Volumni udio aromatskih ugljikovodika	%	14,8	1,9	83,4	12,2
Sadržaj vezanog sumpora	ppm	132	1	8000	6

skih u monoaromatske ugljikovodike, uz veliku potrošnju vodika. Mnogo je teže provesti denitrogeniranje. Kako o tim procesima zavisi ekonomičnost katalitičkog kreiranja, priprema se hidrotretiranjem provodi samo do tolike hidrogenacije koja je potrebna, što zavisi od vrste sirovine i željenog učinka (tabl. 26).

Tablica 26
KARAKTERISTIKE SIROVINE I PROIZVODA NJENE
PRIPREME ZA KATALITIČKO KREIRANJE HIDRO-
TRETIRANJEM POSTUPKOM GULFINING (UZ PO-
TROŠNJU 62 m^3 VODIKA PO m^3 SIROVINE)

Karakteristika	Sirovina	Proizvod	
Gustoća	kg/m ³	906,2	877,8
Maseni udio sumpora	%	2,20	0,20
Maseni udio koksnog ostatka	%	0,70	0,20
Nikal + vanadij	ppm	2	—

Hidrotretiranje maziva i parafinskih voskova ima prednosti u usporedbi s njihovom rafinacijom kiselinama i aktivnim glinama. Takvi su postupci, naime, kontinuirani i provedivi u razmjerno jednostavnim postrojenjima, a omogućuju postizanje iscrpaka od skoro 100% i nema većih problema s dispozicijom otpadaka. Osim toga, dobivaju se i kvalitetniji proizvodi (ljepše boje i ugodnijeg vonja, postojaniji prema oksidaciji, s nižim kiselinjskim brojem, manjim koksnim ostacima i manjim sadržajem vezanog sumpora, s boljim reakcijama na neke aditive).

Ti su procesi, poznati kao Hydrofinishing, dosta blagi. Tako se u postupku Ferrofining proces vodi na temperaturi od $249 \dots 288 \text{ °C}$, pod tlakom od $2,76 \text{ MPa}$, uz potrošak vodika od 5 m^3 po m^3 ulja. Sirovine su, npr., naftenski destilati i rafinirani parafinski ulja (tabl. 27).

Na sličan način hidrotretiraju se i parafinski voskovi da se poboljša boja i vonj, te druga specijalna ulja (npr. izolacijska ulja).

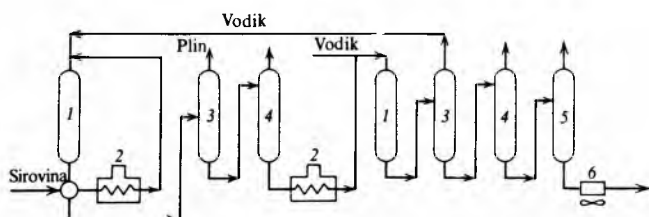
Hidrotretiranjem mazivih ulja pod oštrim uvjetima ($340 \dots 455 \text{ °C}$, $5,5 \dots 68,9 \text{ MPa}$) dobivaju se kvalitetni proizvodi koje nije potrebno rafinirati ekstrakcijom. Uz upotrebu selektivnih katalizatora djelomično se zasićuju aromatski, osobito poliaromatski ugljikovodici, i skoro potpuno uklanjaju neuglikovodični sastojci. Tako se mogu dobiti vrlo stabilna maziva ulja, ali je povećanje koeficijenta viskoznosti neznatno.

Dvostepenom hidrogenacijom naftenskih destilata ili deparafiniranih rafiniranih mazivih ulja može se sniziti sadržaj aromatskih ugljikovodika na krajnje niske koncentracije. Tim se procesima dobivaju tzv. bijela ulja za farmaceutske i prehrambene svrhe (sl. 90). Ona se upotrebljavaju i kao ekstenderi za gumu, plastifikatori, tekstilna ulja, ulja za insekticide.

Prednost je oštre hidrogenacije uljnih maziva u usporedbi s rafinacijom pomoću ekstrakcije osobito kad se proizvode ulja koja ne moraju imati visok koeficijent viskoznosti, jer su tada iscrpci veći za $30 \dots 40\%$. U rafinaciji ekstrakcijom, naime, gubi se ekstrakt.

Tablica 27
ISCRPCI, POTROŠAK VODIKA I KARAKTERISTIKE PROIZVODA
HIDROFINISHINGA NEKIH MAZIVIH ULJA POSTUPKOM GULFINISHING

		Proces					
		Hidrotretiranje naftenskih destilata		Hidrotretiranje parafrinskog rafinata dobivenog ekstrakcijom		Hidrotretiranje deparafrinskog rafinata (Bright Stock) dobivenog ekstrakcijom	
Maseni udjeli %	Ulje Laki destilati	98,6 2,1		99,2 2,1		99,9 0,6	
Potrošak vodika po m ³ sirovine		18		29		5	
Karakteristike		Sirovina	Proizvod	Sirovina	Proizvod	Sirovina	Proizvod
	Gustoća kg/m ³	921,6	915,6	885,1	869,7	896,4	894,6
	Koeficijent viskoznosti	25	30	107	109	97	98
	Maseni udio vezanog sumpora %	0,07	0,05	1,41	0,19	0,12	0,07
	Maseni udio koksnog ostatka prema Ramsbottomu %	0,08	0,07	0,24	0,12	0,48	0,33
	Jodni broj	13,2	10,2	12,7	6,4	10,9	8,2



Sl. 90. Principijelna shema bijeljenja ulja dvostepenim hidrogeniranjem postupkom ARCO. 1 reaktor prvog i drugog stupnja, 2 peč, 3 isparivač, 4 striper, 5 sušionik, 6 hladnjak proizvoda

Kao i u drugim procesima hidrogenacije s oštrinom procesa hidrogenacije mazivih ulja poboljšava se kvaliteta proizvoda, ali rastu troškovi proizvodnje.

Maziva ulja mogu se dobiti i modifikacijama hidrokreiranja. To je osobito zanimljivo za proizvodnju od frakcija niže viskoznosti, a dobivaju se proizvodi visokog koeficijenta viskoznosti.

Hidrotretiranje destilacijskih ostataka mnogo se teže provodi nego lakih i srednjih destilata, jer se sirovine većinom sastoje od ostataka destilacije, koji uvijek sadrže tragove soli i drugih čvrstih tvari, te mnogo vezanog sumpora i organometalnih spojeva, osobito spojeva nikla i vanadija. Čvrsti sastojci tih sirovina talože se u sloju katalizatora, pa uzrokuju velike gubitke tlaka u reaktoru. Znatno dio vezanog sumpora (10...22%) nalazi se u asfaltenima koji se vrlo teško razaraju hidrotretiranjem. Uz to spojevi nikla i vanadija snažno inhibiraju hidrodessulfuraciju i skraćuju vrijeme aktivnosti katalizatora. Poteškoće neposredne desulfuracije teških loživih ulja ovise o porijeklu nafte, pa su za neke vrste nafte toliko velike da je neposredna desulfuracija neekonomična, ali postoje vrste nafte kad je ona toliko djelotvorna da je to najbolje rješenje za ograničenje sadržaja sumpora u teškom loživom ulju.

Tablica 28

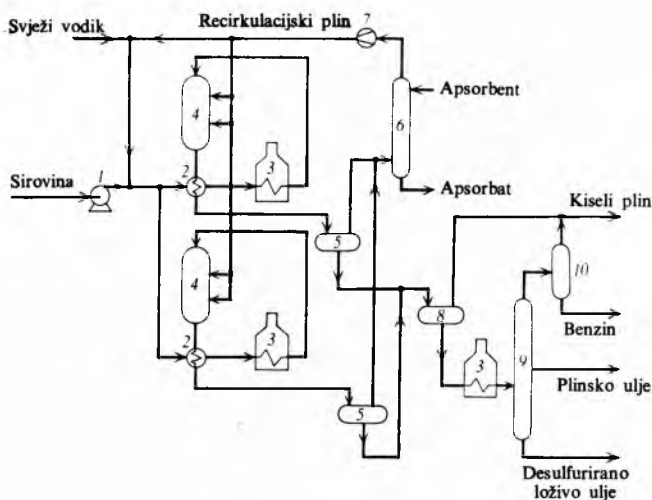
BILANCA MATERIJALA I SADRŽAJ VEZANOG SUMPORA U PROIZVODIMA PRI HIDROTRETIRANJU OSTATAKA OD DESTILACIJE JEDNE OD KUAJTJSKIH NAFTI POSTUPKOM RCD-ISOMAX

		Maseni udjeli sirovina %	Maseni udio vezanog sumpora %
Sirovina	Ostatak od atmosferske destilacije	100,0	3,94
	Vodik	1,14	
Proizvodi	Amonijak	0,08	
	Sumporovodik	3,68	
	Ugljikovodični plinovi	1,18	
	Benzin	2,00	0,01
	Plinsko ulje	8,00	0,05
	Teško loživo ulje	86,20	0,53

Za direktnu hidrodessulfuraciju u nepomičnom sloju katalizatora primjenjuju se uglavnom samo tzv. postupak RCD-Isomax tvrtke Univerzal Oil Products Co. i tzv. postupak HDS tvrtke Gulf Research and Development Co. Već prema potrebnom stupnju desulfuracije i vrsti katalizatora procesi se vode na temperaturi od 340...450 °C, najčešće pod tlakom od ~7 MPa, s prostornim brzinama između 0,2...2 h⁻¹. Prvi je sličan postupcima hidrotretiranja destilata. Ako sadržaj vezanog nikla i vanadija nije veći od 60...70 mg po kg sirovine, tim se postupkom sadržaj sumpora može sniziti na 0,3%. Zbog veće sklonosti ostataka od destilacije kreiranju uvijek se dobiva razmjerno dosta lakših frakcija (tabl. 28).

Za razliku od drugih postupaka hidrotretiranja, u postupku HDS (sl. 91) proces se vodi paralelno u dva reaktora hladena recirkulacijskim plinom koji imaju vlastite visokotlačne separatore. Odvodi kapljevite faze iz separatora spojeni su s niskotlačnim separatorom. Iz parne faze odvojene visokotlačnim separatorima, koja se pretežno sastoji od vodika, uklanja se sumporovodik apsorpcijom dietanolaminom, pa se plin recirkulira u proces. Time i dovođenjem čistog vodika održava se u reaktorima visoki parcijalni tlak vodika koji je potreban za održavanje dovoljno duge aktivnosti katalizatora. Kapljevita faza iz visokotlačnih separatora ekspandira, pa se iz nje u niskotlačnom separatoru odvaja plinska faza koja se pretežno sastoji od sumporovodika i ugljikovodičnih plinova (tzv. kiseli plin). Izgleda da se postupkom HDS mogu prerađivati sirovine sa sadržajem vezanog nikla i vanadija do 125 mg/kg.

Postupcima H-Oil tvrtki Cities Service i Hydrocarbon Research neposredna se hidrodessulfuracija provodi u fluidiziranom

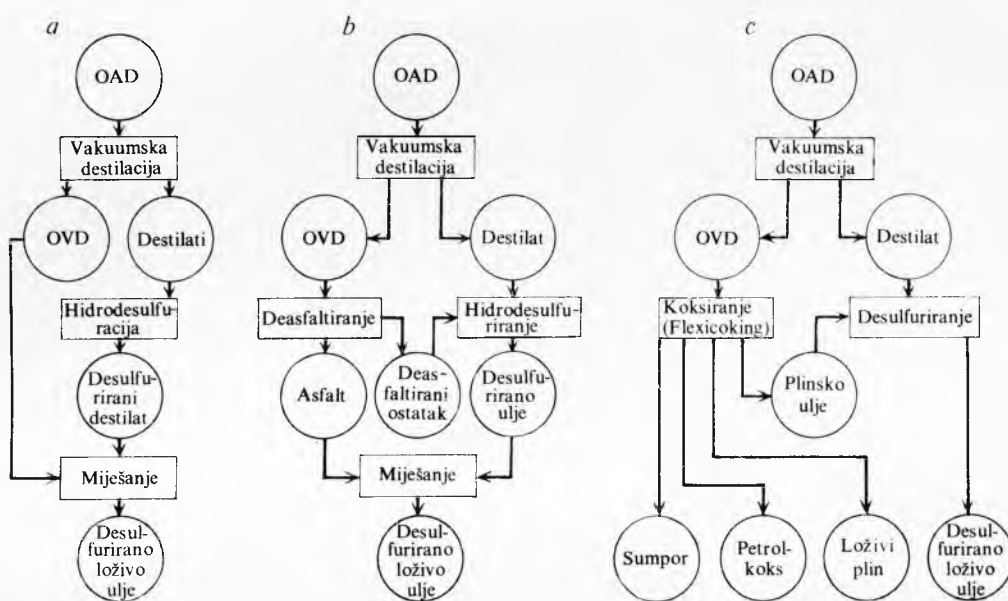


Sl. 91. Principijelna shema postupka HDS za hidrodessulfuriranje teškog loživog ulja. 1 crpka, 2 izmjenjivač topline, 3 cijevne peći, 4 reaktori, 5 visokotlačni separatori, 6 apsorbent, 7 kompresor, 8 niskotlačni separator, 9 stabilizator, 10 separator plina

trofaznom sloju, u dva serijski spojena reaktora ($340\text{--}430\text{ }^{\circ}\text{C}$, $5\text{--}20\text{ MPa}$, uz prostornu brzinu $0,3\text{--}3\text{ h}^{-1}$). Glavna prednost tih postupaka, mogućnost kontinuirane zamjene katalizatora, osobito je važna u preradbi ostataka s visokim sadržajem vezanih metala. Ti postupci također omogućuju i promjenu dodatka katalizatora, čime se održava konstantan stupanj desulfuracije čak i kad se mijenja sadržaj vezanih metala u sirovini, pa se tako održava i jednoličnost kvalitete proizvoda.

Zbog oštrijih uvjeta procesa i skupljih postrojenja troškovi su direktne hidrodesulfuracije teških loživih ulja u usporedbi s troškovima hidrodesulfuracije destilata mnogo veći. Mnogo su manji troškovi indirektno desulfuracije tih sirovina.

Indirektna hidrodesulfuracija teških loživa ulja u širem smislu sadrži procese vakuumske destilacije kombinirane s daljom preradbom proizvoda, među kojima su najvažniji hidrodesulfuriranje destilata i miješanje proizvoda (sl. 92).



Sl. 92. Principijelne sheme procesa indirektno desulfuracije ostataka od destilacije nafte. OAD ostatak od atmosfertske destilacije nafte, OVD ostatak od destilacije tog ostatka u vakuumu

Indirektnom desulfuracijom prema shemi na sl. 92a može se ukloniti samo $30\text{--}40\%$ vezanog sumpora u sirovini, a procesom prema sl. 92b i do 60% . Procesom prema shemi na sl. 92c može se 80% ostatka od atmosfertske destilacije konvertirati u loživo ulje sa sadržajem vezanog sumpora od $\sim 0,1\%$. Ostatak su drugi proizvodi.

Hidrokreiranje se provodi u nepomičnom sloju katalizatora. Počelo se primjenjivati već 1937. god. u proizvodnji avionskog benzina. U starijim varijantama hidrokreiranja proces se vodio pod tlakom od $\sim 20\text{ MPa}$. Novi katalizatori omogućili su sniženja tlaka ($4,9\text{--}14,7\text{ MPa}$, $300\text{--}480\text{ }^{\circ}\text{C}$). Oni sadrže manje plemenitih metala, postojani su prema spojevima dušika kad je koncentracija tih spojeva u sirovinama normalna, i mogu se regenerirati kad je to potrebno.

Proizvodi hidrokreiranja potpuno su zasićeni. Osobito je visok sadržaj izoalkana i naftena. Međutim, hidrokreiranje se može tako voditi da se dobiju plinovi, motorna goriva i srednji destilati u različitim omjerima. I sa gledišta mogućnosti preradbe različitih sirovina procesi su hidrokreiranja vrlo fleksibilni. Tako se njima mogu dobivati laka ulja iz teških ostataka, naftni plinovi iz srednjih benzina itd.

Prednosti su hidrokreiranja i u tome što se dobivaju proizvodi s vrlo niskim sadržajem vezanog sumpora i dušika, te dizelska goriva s dobrim cetanskim brojem (zbog niskog sadržaja aromatskih spojeva) i loživa ulja s niskim krutištem. Nedostatak je benzina dobivenih hidrokreiranjem razmjerno nizak oktanski broj (zbog zasićenosti). Međutim, taj je nedostatak kompenziran jer su takvi benzini (zbog visokog sadržaja naftena) odlične sirovine za reformiranje.

Hidrokreiranje se počelo naglo razvijati 1963. god., osobito u SAD. Tako je već 1968. tamo bilo 75% svih postrojenja za hidrokreiranje. Njihov kapacitet iznosio je 20% od kapaciteta postrojenja za katalitičko kreiranje. Činilo se da su, zbog njegove veće fleksibilnosti, prednosti hidrokreiranja veće od prednosti katalitičkog kreiranja u fluidiziranom sloju. Međutim, novi katalizatori za katalitičko kreiranje u fluidiziranom sloju, koji su se pojavili pred petnaestak godina, učinili su oba procesa komplementarnima, pa opseg njihove primjene zavisi od vrste sirovina i potrebne strukture proizvoda. Nedostatak je hidrokreiranja u tome što je većinom potrebno više vodika nego što se dobiva katalitičkim reformiranjem, pa su potrebna i postrojenja za proizvodnju vodika. U budućnosti treba očekivati razvoj hidrokreiranja u japanskim i evropskim rafinerijama, jer je njime moguće desulfurirati i denitrogenirati sirovine dobivene od uvoznih nafte s velikim sadržajem vezanog sumpora i dušika.

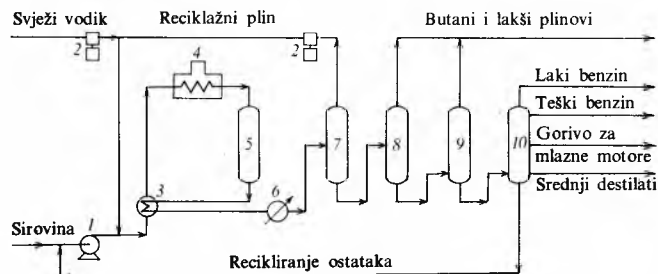
Hidrokreiranje se izvodi i jednostepenim i dvostepenim postupcima (u postrojenjima s jednim odnosno sa dva reaktora). Jednostepeni postupci hidrokreiranja primjenjuju se kad se traže maksimalni prinosi plinskih ulja, te za proizvodnju ukapljenog plina i benzina iz lakših sirovina, a dvostepeni za preradu ostataka od destilacije, koji sadrže dosta spojeva dušika, kad se želi maksimalan prinos benzina. U prvom reaktoru postrojenja za dvostepeno hidrokreiranje uglavnom se sirovina samo desulfurira i denitrogenira, a samo malo hidrokreira. Hidrokreiranje se uglavnom samo u drugom reaktoru. Većina licenci za hidrokreiranje obuhvaća i jednostepene i dvostepene postupke. U posljednje vrijeme teži se jednostepenom hidrokreiranju, što se pripisuje razvoju vrlo aktivnih katalizatora, vrlo otpornih prema katalitičkim otrovima i sposobnih za funkciju $1\text{--}2$ godine bez regeneracije.

Jednostepeni postupci hidrokreiranja mogu obuhvaćati i recikliranje ostataka od frakcioniranja proizvoda (sl. 93), ali su ekonomski najpovoljniji kad se provode samo u jednom prolazu. Tada se troši razmjerno malo vodika.

Tipične prerađevine nafte koje se hidrokreiraju jednostepenim postupcima jesu benzinske frakcije, laka i teška plinska ulja, plinska ulja od kreiranja i koksiranja, te deasfaltirani ostaci. Već prema sirovini i usmjerenju procesa promjenom temperature u reaktoru i rezanjem pri frakcioniranju, hidrokreiranjem se mogu dobiti različiti proizvodi (benzini, goriva za mlazne i dizelske motore, tekući naftni plinovi, te maziva ulja visoke viskoznosti) u različitim međusobnim omjerima.

Tako se, npr., hidrokreiranje plinskog ulja može usmjeriti u proizvodnju benzina ili goriva za mlazne, odnosno dizelske

motore. Tipičan je primjer za to hidrokreiranje plinskog ulja dobivenog od jedne od kuvajtskih nafti. Gustoća je plinskog ulja $916,2 \text{ kg/m}^3$, maseni udio vezanog sumpora je 2,9% a dušika 0,082% (tabl. 29). Već prema usmjeranju procesa volumni iscrpak proizvoda je 115...125% s obzirom na sirovinu. Općenito se dobiva malo suhog plina.



Sl. 93. Principijelna shema jednog od postupaka jednostepenog hidrokreiranja. 1 crpka, 2 kompresori, 3 izmjenjivač topline, 4 cijevna peč, 5 reaktor, 6 hladnjak, 7 separator reciklažnog plina, 8 i 9 stabilizatori, 10 frakcionator

Tablica 29
REZULTATI JEDNOSTEPENOG HIDROKREIRANJA PLINSKOG ULJA DOBIVENOG OD JEDNE OD KUVAJTSKIH NAFTI PRI RAZLIČITIM USMJERENJIMA PROCESA

		Usmjerjenje procesa za proizvodnju		
		benzina	goriva za mlazne motore	goriva za dizelske motore
Volumni iscrpci proizvoda %	Butani	14,5	8,3	4,9
	Laki benzin (5 i 6 atoma C u lancu)	31,7	17,2	11,5
	Teški benzin	78,9	28,0	19,6
	Lako plinsko ulje	—	64,4	81,1
Karakteristike proizvoda	Volumni udio cikličkih spojeva, %	53,1	54,1	57,3
	Volumni udio aromatskih spojeva, %	—	13	15

Tablica 30
REZULTATI PROIZVODNJE PROPANA I BUTANA JEDNOSTEPENIM HIDROKREIRANJEM BENZINA OD JEDNE OD KUVAJTSKIH NAFTI

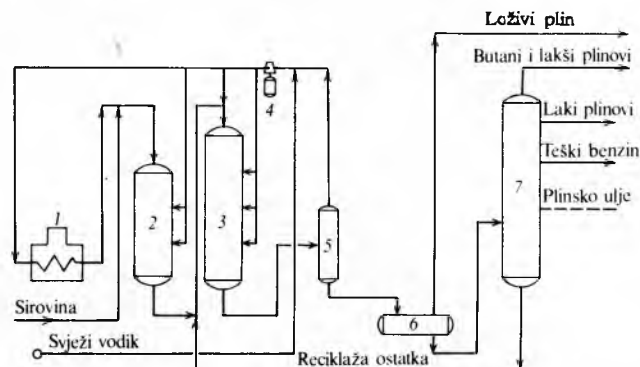
		Režim		
		A	B	C
Maseni iscrpci frakcija, % od sirovine	Spojevi sa 1 i 2 atoma C u molekuli	3,1	2,1	1,4
	Spojevi sa 3 i 4 atoma C u molekuli	74,2	78,0	58,2
	Spojevi sa 5 i više atoma C u molekuli	25,0	22,3	43,6
Potrošak vodika m^3 po m^3 sirovine		240	248	345

A jednostepeni proces, gustoća benzina 706 kg/m^3 , granice destilacije $70\text{---}130^\circ\text{C}$; B recirkulacija ostatka od frakcioniranja, svojstva benzina kao A; C jednostepeni proces, gustoća benzina 733 kg/m^3 , granice destilacije $80\text{---}180^\circ\text{C}$

Jednostepenim hidrokreiranjem prerađuju se benzini kad treba povećati proizvodnju propana i butana s obzirom na proizvodnju benzina. Rezultati tog hidrokreiranja ovise o vrsti sirovine i o vođenju procesa. Npr. u takvoj preradbi benzina dobivenog od kuvajtske nafte (tabl. 30) sastav proizvoda i utrošak vodika znatno ovisi o svojstvima sirovine.

Dvostepenim postupci hidrokreiranja (sl. 94) razlikuju se od jednostepenih najviše temperaturnim režimom. U prvom se reaktoru proces vodi na višim temperaturama ($350\text{---}400^\circ\text{C}$), a u drugome na nižim ($250\text{---}380^\circ\text{C}$). U prvi reaktor uvodi se smjesa sirovine, reciklažnog plina i svježeg vodika. Ostatak od frakcioniranja reciklira se samo kroz drugi reaktor. Reciklažni plin bogat vodikom izdvaja se iz smjese proizvoda u visokotlačnom, a ugljikovodični plin u niskotlačnom separatoru.

Dvostepenim hidrokreiranjem također se prerađuju različite sirovine (od lakih benzina do vrlo teških vakuumskih plinskih ulja, plinskih ulja od koksiranja, ponekad i deasfaltiranih ostataka od vakuumske destilacije) i dobivaju različiti proizvodi (ukapljeni naftni plin, benzini za proizvodnju petrokemikalija i motorskih benzina, srednji destilati i, od vrlo teških prerađevina, vrlo kvalitetne sirovine za katalitičko kreiranje). Katalizatori se biraju prema tim sirovinama i proizvodima koji se žele dobiti. Suvremeni katalizatori za te svrhe imaju kao nosioce tzv. molekularna sita.



Sl. 94. Principijelna shema jednog od postupaka dvostepenog hidrokreiranja. 1 cijevna peč, 2 i 3 prvi i drugi reaktor, 4 kompresor, 5 i 6 visokotlačni i niskotlačni separator, 7 frakcionator

Primarna ili sekundarna plinska ulja sirovine su za dobivanje lakih i teških benzina dvostepenim hidrokreiranjem. Prema vrsti sirovine dobivaju se različiti iscrpci frakcija i one imaju različita svojstva. Tako je preradbom plinskih ulja dvostepenim hidrokreiranjem u primjeru A (tabl. 31) dobiven laki benzin gustoće 685 kg/m^3 , s granicama destilacije $34\text{---}106^\circ\text{C}$, i teški benzin gustoće 790 kg/m^3 , s granicama destilacije $93\text{---}206^\circ\text{C}$, a u primjeru B laki benzin gustoće 665 kg/m^3 , s granicama destilacije $35\text{---}87^\circ\text{C}$, i teški benzin gustoće 786 kg/m^3 , s granicama

Tablica 31
KARAKTERISTIKE DVAJU RAZLIČITIH PLINSKIH ULJA DOBIVENIH PRERADBOM JEDNE OD KUVAJTSKIH NAFTI I ISCRPCI FRAKCIJA PROIZVODA NJIHOVA DVOSTEPENOG HIDRIRANJA

		A	B
Karakteristike sirovine	Gustoća kg/m^3	862	883
	Granice destilacije $^\circ\text{C}$	197...329	182...371
	Maseni udio vezanog sumpora %	0,27	0,5
	Sadržaj vezanog dušika ppm	175	1920
Volumni iscrpci frakcija proizvoda, %	Butani	17	16,5
	Laki benzin	53	30
	Teški benzin	54	75

Tablica 32
ISCRPCI FRAKCIJA PROIZVODA DVOSTEPENOG HIDROKREIRANJA VAKUUMSKOG PLINSKOG ULJA DOBIVENOG OD KUVAJTSKE NAFTI RADI MAKSIMIRANJA PROIZVODNJE SREDNJIH DESTILATA

		Iscrpak s obzirom na sirovinu	
		maseni udio %	volumni udio %
Frakcija	Amonijak i sumporovodik	3,2	—
	Ugljikovodici sa 1...3 atoma C u molekuli	2,5	—
	Butani	3,6	5,8
	Ugljikovodici sa 5 i 6 atoma C u molekuli	8,7	12,1
	Sljedeća frakcija s vrelištima do 149°C	14,8	18,5
	Frakcija s vrelištima $160\text{---}235^\circ\text{C}$	70,3	81,8
Potrošak vodika m^3 po m^3 sirovine		425	

destilacije 115...199 °C. Ni jedan od tih proizvoda nije sadržavao spojeve sumpora i dušika. Takvi se proizvodi dalje prerađuju katalitičkim reformiranjem da bi se dobili proizvodi koji služe kao komponente u priređivanju motorskih benzina miješanjem, ili kao ekstrahenti za aromatske spojeve.

Dvostepeno hidrokrekiranje superioran je proces u proizvodnji srednjih destilata (goriva za mlazne i dizelske motore i njima slične proizvode) od vakuumskih plinskih ulja, pa se često upotrebljava kad je potrebno ostvariti maksimalnu proizvodnju takvih destilata. Iskrpci takve preradbe plinskog ulja dobivenog od kuvajtske nafte (gustoća ulja 922 kg/m³, granice destilacije 360...507 °C, anilinska točka 81 °C, maseni udio vezanog sumpora 2,9% a dušika 0,08%) prikazani su u tabl. 32. Dobiveni srednji destilat ima gustoću 795 kg/m³, granice destilacije 160...345 °C, plamište (PM) 55 °C, krutište -57 °C, anilinsku točku 77 °C, maseni udio vezanog sumpora 2 · 10⁻⁴% i dušika 0,1 u 10⁶ dijelova. Vrlo nisko krutište tog proizvoda tumači se visokim sadržajem alkana s razgranatim postranim lancima. Ako nije potrebno toliko nisko krutište, proces se može voditi tako da se postignu mnogo veći iskrpci.

B. Prohaska

POTROŠNJA NAFTE

Sedamdesetih godina našeg stoljeća nafta je bila glavni izvor primarne energije (v. *Energija i energetika*, TE 5, str. 319) i to je još uvijek. Zbog toga je i danas svjetska potrošnja nafte prije svega izravno povezana s potrošnjom energije.

Intenzivan i dinamičan privredni, pa i čitav napredak razvijenih, a posebice najrazvijenijih zemalja između ostalog bio je omogućen i jeftinom energijom u prošlosti. Pod time se u prvom redu razumijeva razdoblje od pedesetih godina do kraja 1973, odnosno do prvih velikih poremećaja u opskrbi naftom (1974), kad je energija bila jeftina prije svega zbog vrlo niskih cijena nafte i plina. Koliko je u tome bila važna nafta i plin može se dobro ocijeniti na osnovi pada stope rasta potrošnje primarne energije u svijetu nakon tog razdoblja. Tako je u razdoblju od 1960. do 1975. ta stopa iznosila 4,1%, a u razdoblju od 1976. do 1980. samo 2,1% godišnje.

Iako je potrošnja nafte za druge svrhe mnogo manja od njene potrošnje za proizvodnju energije, još je uvijek vrlo velika. Od toga se osobito mnogo nafte troši za proizvodnju petrokemikalija, bitumena i pomoćnih sirovina za proizvodnju ulja i masti.

Od svojstava nafte za njenu su upotrebu prije svega važne velika ogrjevna moć (~42 MJ/kg) i fizikalno-kemijske karakteristike koje omogućuju fleksibilnu preradbu i raznovrstan transport. Ekonomičnost njena transporta velikim tankerima i na udaljenosti veće od 10000 km veoma povećava njenu konkurentsku sposobnost prema drugim izvorima energije.

Potrošnja nafte u svijetu za proizvodnju energije u razdoblju od 1958. do 1974. rasla je sa stopom od 7,2% godišnje, a potrošnja prirodnog plina za te svrhe sa stopom od 8,3%. Međutim, treba znati da je osnovica prema kojoj su izračunate stope porasta bila mnogo niža u potrošnji plina. Istodobno je potrošnja ugljena rasla samo sa stopom od 2,1%, a iskorištenje vodenih snaga i nuklearnog goriva sa stopom od 6,2%.

Nakon 1973. godine cijene su nafte brzo rasle (upetnaestorostruile su se od 1971. do kraja 1981), pa je usporen porast

Tablica 33
POTROŠNJA NAFTNIH PRERAĐEVINA U SVIJETU U ENERGETSKE SVRHE 1970. I 1980.

Zemlja	1970.		1980.	
	Potrošnja	Udio u svjetskoj potrošnji	Potrošnja	Udio u svjetskoj potrošnji
	10 ⁶ t	%	10 ⁶ t	%
Zemlje Zapadne Evrope	510,0	25,7	563,3	22,6
SAD	606,0	31,7	670,1	26,9
Japan	156,0	8,2	187,5	7,5
Socijalističke zemlje	310,6	15,9	515,1	20,7
Ostale zemlje	324,4	18,5	558,1	22,3
Ukupno	1907,0	100,0	2494,1	100,0

potrošnje nafte. Tako je u razdoblju od 1974. do 1980. potrošnja nafte u svijetu rasla samo s prosječnom stopom od 1,4% godišnje. Ipak, 1980. godine od nafte je dobiveno 43,4% od ukupno utrošene primarne energije.

Prema metodologiji Ujedinjenih naroda u potrošnju prerađevina nafte (tabl. 33) nisu uračunata goriva za dizelske motore i ulja za loženje koja su isporučena za pogon brodova na velikim morima (tzv. bunker brodova) niti goriva za pogon aviona na međunarodnim linijama (tzv. bunker aviona). Npr. 1980. god. bunker brodova i aviona iznosio je ~150 milijuna tona. U komercijalnu energetska potrošnju ne računaju se ni one količine prerađevina nafte koje se troše u neenergetске svrhe. Te količine su iznosile u 1980. god 298 milijuna tona. Kad se uzmu u obzir sve te neuračunate količine i gubici u preradbi (~1%), dobiva se da su u 1980. u svijetu prerađene ~3 milijarde tona nafte.

U 1970. god. u svijetu je potrošeno ~173 milijuna tona prerađevina nafte za neenergetске svrhe, tj. ~9% od ukupne potrošnje. U 1980. taj je udio bio nešto veći (~10,7%).

Najrazvijenije kapitalističke zemlje (SAD, zemlje Zapadne Evrope i Japan) najveći su potrošači nafte. U 1970. potrošnja prerađevina nafte u tim zemljama iznosila je ~66,6% od ukupne svjetske potrošnje, tj. više od četverostruke potrošnje u socijalističkim zemljama. Postepeno se taj omjer smanjivao, tako da je potrošnja prerađevina nafte u najrazvijenijim kapitalističkim zemljama u 1980. bila ~57% ukupne svjetske potrošnje, a približno trostruko veća nego u socijalističkim zemljama.

U 1970. god. svjetska je potrošnja nafte po stanovniku iznosila 621 kg, a u 1980. dosegla je 684 kg. U tim godinama potrošnja je prerađevina nafte po stanovniku u SAD iznosila ~420% od tih količina (2635 kg, odnosno 2920 kg), a u socijalističkim zemljama samo ~50% u 1970, odnosno ~70% u 1980. godini (305 kg, odnosno 497 kg). Međutim, pri tom treba znati da je struktura potrošnje energije u socijalističkim zemljama karakterizirana malim sudjelovanjem nafte u potrošnji primarne energije (samo ~24% u 1970., odnosno ~28% u 1980).

Struktura potrošnje naftnih prerađevina u prošlosti također je u vezi s razinom privrednog razvoja, stupnjem mehanizacije i motorizacije te, osobito, strukturom motorizacije, a razvoj su uvjetovale i niske cijene nafte. Te su cijene omogućile upotrebu nafte ne samo tamo gdje je iz tehničkih razloga bila nezamjenjiva, ili barem teško zamjenjiva (npr. za pogon cestovnih vozila, letjelica, plovila, poljoprivrednih i građevinskih strojeva, sirovina za dobivanje petrokemikalija), nego i tamo gdje su se namjesto nje mogle upotrijebiti druge sirovine (prije svega za proizvodnju topline, električne energije, vodene pare). Trošenju nafte za proizvodnju tih vrsta energije ponegdje je doprinijela i oskudica u lokalnim energetske izvorima (ugljen i prirodni plin).

Tablica 34
POTROŠNJA BENZINA U SVIJETU 1970. I 1980.

Zemlja	1970.		1980.	
	Potrošnja	Udio u potrošnji prerađevina nafte	Potrošnja	Udio u potrošnji prerađevina nafte
	10 ⁶ t	%	10 ⁶ t	%
Zemlje Zapadne Evrope	75,0	14,7	102,7	18,2
SAD	251,0	41,4	283,2	42,3
Japan	15,2	9,7	25,3	13,5
Socijalističke zemlje	62,3	20,1	91,4	17,7
Ostale zemlje	81,0	25,0	125,4	22,5
Ukupno	484,5	25,4	628,0	25,2

Odras tih činilaca osobito je očit u potrošnji naftnih prerađevina u SAD i Japanu. Vrlo veliki udio benzina (tabl. 34) u potrošnji naftnih prerađevina u SAD pokazuje ne samo da je stupanj motorizacije tamo najviši nego i da je mnogo više vozila na benzinski pogon. Pri tom treba misliti na to da je u SAD prosječna potrošnja benzina po vozilu na 100 km mnogo veća nego u drugim zemljama. Tako je npr. 1976. god. bila ~200% veća nego u Evropi. Naprotiv, razmjerno vrlo mali udio

loživog ulja u tamošnjoj potrošnji naftnih preradevina (tabl. 35) pokazuje da tamo stoje na raspolaganju velike količine drugih izvora energije (uz ugljen i plin, u posljednje vrijeme još i nuklearna energija).

Tablica 35
POTROŠNJA LOŽIVOG ULJA U SVIJETU 1970. I 1980.

Zemlja	1970.		1980.	
	Potrošnja	Udio u potrošnji preradevina nafte	Potrošnja	Udio u potrošnji preradevina nafte
	10 ⁶ t	%	10 ⁶ t	%
Zemlje Zapadne Evrope	253,0	49,6	229,2	40,7
SAD	90,0	14,8	110,0	16,4
Japan	87,0	55,8	83,1	44,3
Socijalističke zemlje	117,0	37,6	203,7	39,5
Ostale zemlje	160,0	49,3	226,3	40,5
Ukupno	707,0	37,1	852,3	34,2

U Japanu su prilike drukčije. Zbog toga što je Japan izvorima energije vrlo siromašna zemlja, vrlo je veliki udio loživog ulja u potrošnji preradevina nafte.

Potrošnja nafte u Jugoslaviji također je karakterizirana vrlo velikim udjelom te potrošnje za energetske svrhe (goriva za motore s unutrašnjim izgaranjem, gorivo za parne kotlove i industrijske peći, za pogon strojeva u poljoprivredi i građevinarstvu, za grijanje u kućanstvima itd). U razdoblju od 1972. do 1979. udio je energetske potrošnje porastao od 87,7% na 90,2% od ukupne potrošnje preradevina nafte.

Pri razmatranju podataka o strukturi potrošnje naftnih preradevina u Jugoslaviji (tabl. 36) treba znati da u gorivo za dizelske motore nisu uračunata i loživa ulja za kućanstvo, a u loživa ulja vlastita potrošnja rafinerija. Međutim, podaci o potrošnji loživih ulja u našim rafinerijama stoje na raspolaganju tek od 1976. god. Od tada pa do 1979. godišnja je potrošnja iznosila 593, 634, 643, odnosno 685 tisuća tona. Ni u nas se ne raspolaže podacima o potrošnji preradevina nafte za bunker brodova, ali ta je potrošnja malena, pa malo utječe na prikazane podatke.

Tablica 36

STRUKTURA POTROŠNJE NAFTNIH PRERADEVINA U JUGOSLAVIJI 1960—1980.

Godina	Motorski benzin		Gorivo za dizelske motore		U lje za loženje		Ostale preradevine		Ukupna potrošnja 10 ³ t
	Potrošnja	Udio u ukupnoj potrošnji	Potrošnja	Udio u ukupnoj potrošnji	Potrošnja	Udio u ukupnoj potrošnji	Potrošnja	Udio u ukupnoj potrošnji	
	10 ³ t	%	10 ³ t	%	10 ³ t	%	10 ³ t	%	
1960.	273	19,8	441	32,2	356	25,8	309	22,2	1376
1965.	495	16,6	975	32,6	1025	34,4	490	16,4	2985
1970.	1172	15,3	2650	34,6	2780	36,4	1050	13,7	7652
1976.	1939	15,2	3129	24,5	5151	40,3	2253	20,0	12772
1977.	2244	14,9	3436	22,8	6150	40,9	3209	21,4	15039
1978.	2028	12,9	3392	21,5	7034	44,6	3302	21,0	15756
1979.	2127	12,6	3946	23,4	7464	44,3	3325	19,7	16862
1980.	2110	12,9	3323	20,3	7600	46,3	3357	20,5	16390

U razdoblju od 1960. do 1980. potrošnja se naftnih preradevina udvanaesterostručila. U razdoblju od 1960. do 1970. rasla je s prosječnom godišnjom stopom od 18,7%, a od 1971. do 1980. s prosječnom godišnjom stopom od 7,9%. Međutim, posebno je karakteristično da je prosječna godišnja stopa rasta te potrošnje u posljednjim godinama jedna od najvećih u Evropi. Zbog ograničenosti domaće proizvodnje nafte sve se više potrošnja pokriva uvozom. Tako je sudjelovanje uvoza u jugoslavenskoj potrošnji nafte u 1960, 1972. i 1980. iznosilo 31,8%, 56,3%, odnosno 72,1%.

Snažan rast domaće potrošnje preradevina nafte u prošlosti u uskoj je vezi s promjenom strukture potrošnje izvora primarne energije u zemlji. Tako je sudjelovanje energije dobivene od naftnih preradevina u ukupnoj domaćoj potrošnji 1960. bilo samo 13,8%, a u 1980. doseglo je 44,5%. Osobito

je udio naftnih preradevina u opskrbi energijom brzo rastao od 1965. do 1970. (od 20,9% na 40,7%).

To je prije svega zbog brzog rasta potrošnje loživog ulja uvjetovanog vrlo niskom cijenom toga goriva. Osim toga, brzom rastu potrošnje naftnih preradevina u Jugoslaviji mnogo su doprinijeli nagli razvoj cestovnog prometa, preorijentacija drugih prometnih grana na pogon dizelskim motorima, nekontrolirana i još manje usmjeravana potrošnja loživih ulja u kućanstvima te porast utjecaja tržišnih odnosa.

Prema tome, brzi rast potrošnje naftnih preradevina u prošlosti u nas bio je u uskoj vezi s naglim razvojem i modernizacijom proizvodnih snaga, te povećanjem društvenog i osobnog standarda stanovištva. Uz to taj se rast može donekle opravdati i niskom startnom osnovicom potrošnje nafte u zemlji, kako to pokazuje razvoj te potrošnje po stanovniku u posljednjih dvadesetak godina (tabl. 37). Pri tom treba znati da je u prikazanu potrošnju po stanovniku uračunata vlastita potrošnja rafinerija i potrošnja neenergetskih derivata. Potrošnja je naftnih energetskih preradevina po stanovniku 1980. godine iznosila samo 633 kg.

Tablica 37
POTROŠNJA NAFTE PO STANOVNIKU U JUGOSLAVIJI 1960—1980.

Godina	Potrošnja kg	Omjer prema potrošnji po stanovniku			
		u svijetu	u zemljama u razvoju	u socijalističkim zemljama	u razvijenim kapitalističkim zemljama
1960.	75	—	—	—	—
1970.	357	0,57	1,29	1,17	0,18
1975.	520	0,79	1,96	1,21	0,25
1980.	679	0,99	2,33	1,37	0,33

Međutim, taj je rast imao i dosta nedostataka. Prije svega to je bilo zapostavljanje drugih, domaćih izvora energije, osobito ugljena, i razvoja tehnoloških procesa za njegovo iskorišćavanje, te sve veća zavisnost od uvoza. Očito je da današnje visoke cijene nafte ne samo ne dopuštaju dalji razvoj uz toliki uvoz nafte nego štaviše nalažu smanjivanje potrošnje nafte. Rješenja za svladavanje poteškoća, koje će zbog toga biti neizbježne,

treba tražiti ne samo u boljem iskorišćavanju drugih izvora energije nego i u racionalnoj upotrebi nafte, tj. izmjeni strukture njene potrošnje. Njena će se buduća potrošnja u zemlji morati sve više ograničavati na svrhe u kojima je ona teško zamjenljiva. Dakako, to prije svega zahtijeva preorijentaciju njene preradbe.

REZERVE NAFTE

Kao i za druge mineralne sirovine, rezerve (zalihe) nafte važan su činilac njene proizvodnje i uvijek su donekle nepoznate, a njihove procjene to manje sigurne što je od trenutka kad su učinjene i njihova iskorišćavanja proteklo više vremena.

Od ukupnih rezerva nafte samo je dio rentabilno iskoristiv današnjim tehničkim postupcima. To su tzv. bilančne (utvrđene,

otkrivene, eksploataбилne, iskoristive) rezerve, a ostalo su izvanbilančne (potencijalne) rezerve nafte. Rezerve nafte različito se kategoriziraju u pojedinim zemljama.

Tako se, kao i rezerve drugih mineralnih sirovina, u Jugoslaviji utvrđene rezerve nafte svrstavaju u kategorije *A* (dokazane rezerve), *B* (vjerojatne rezerve), *C*₁ (moguće rezerve); potencijalne rezerve u kategorije *C*₂ (perspektivne rezerve), *D*₁ i *D*₂ (prognose rezerve). Rezerve se razvrstavaju u kategorije prema stupnju poznavanja prostorne rasprostranjenosti kolektora, fizikalnih i kemijskih svojstava njegovih stijena i fluida, tlaka i temperature u njemu, te prema proizvodnim karakteristikama ležišta.

Slično se u SAD rezerve nafte kategoriziraju u dokazane (proved), vjerojatne (probable), moguće (possible) i hipotetske i spekulativne, ali i u dosad neotkrivene (undiscovered resources), a u SSSR u kategorije *A*, *B*, *C*₁ (dokazane i iskoristive) i *C*₂ (nekommercijalne i potpuno heterogene).

Kao i procjene drugih mineralnih sirovina i procjene rezerva nafte često su subjektivne i sadrže elemente spekulacije, posebice kad se čine za pojedina područja svijeta. Ponekad se prikazuju manjima od stvarnih. Tako su, npr., 1967. god. neki stručnjaci tvrdili da su ukupne rezerve nafte u SAD 23,4 milijarde tona ($170 \cdot 10^9$ barela), a u izvještaju Fordove fundacije za energetske politiku (1974) tvrdilo se da su one 86 milijardi tona ($628 \cdot 10^9$ barela), što se čini točnijim jer se tome približuje više drugih procjena učinjenih u to doba.

Velike razlike u procjenama rezerva nafte postoje i zbog toga što se takvim procjenama bave stručnjaci velikih multinacionalnih petrolejskih kompanija, pa oni u prvom redu misle na komercijalnu vrijednost dokazanih rezervi. Osim toga, neke od tih procjena obuhvaćaju rezerve iskoristive primarnim i sekundarnim, a druge još i rezerve koje će se u budućnosti iskoristiti tercijarnim metodama eksploatacije. Primjena tih tercijarnih metoda tek je u početku razvoja, ali se od nje očekuju znatni efekti.

Zbog toga se mnogo razlikuju i pretpostavljeni iscrpci geoloških rezervi nafte. U svijetu je danas taj iscrpak ~30%. Očekuje se da će se do kraja stoljeća povećati na 40...45%. Veliki napredak u procjenjivanju svjetskih rezervi nafte učinio je Levorsen (1949) kad je u te rezerve uračunao i one koje će se iskoristiti iz podzemskih nalazišta.

Svjetske rezerve nafte, uključivši i već proizvedene količine, iznose vjerojatno ~300 milijardi tona. Tako je anketom u kojoj je sudjelovalo više poznatih stručnjaka za naftu (X svjetska konferencija za energiju, Istanbul 1977) procijenjeno da su te rezerve 250...300 milijardi tona, a prema procjenama J. D. Moodyja i M. T. Halboutyja (X svjetski kongres za naftu,

Bukurešt 1979) te rezerve iznose 304,2 milijarde tona. Do 31. XII 1976. ukupno je proizvedeno 48,4, pa je još preostalo 114,8 milijardi tona dokazanih rezervi (tabl. 38). Ostalo, 141 milijarda tona, trebale bi biti potencijalne rezerve. Ipak, i te, kao i sve druge procjene rezerva mineralnih sirovina, treba uzeti s primjerenom dozom opreznosti, jer procjenitelji često ne uzimaju, a možda ni ne mogu uzeti, u obzir sve činioce od kojih zavisi objektivna procjena.

Prema navedenoj procjeni 47,7% dokazanih svjetskih rezervi nafte koncentrirano je u zemljama Srednjeg istoka, a samo u Saudijskoj Arabiji ~22%. Do danas je u svijetu otkriveno ~30000 naftnih polja, ali u manje od 1% od njih koncentrirano je ~73% svih rezervi. U samo 15 naftnih polja, od kojih svako sadrži rezerve više od 700 milijuna tona, koncentrirana je ~1/3, a u četiri najveća naftna polja (Chawar, Burgan, Côte Bolivar i Prudhoe Bay) više od 20% svjetskih rezervi nafte.

Dokazane svjetske rezerve nafte koje su procijenili Moody i Halbouty omogućuju još 36 godina njene proizvodnje na razini ostvarenoj 1979. godine. Zanimljivo je da su, usprkos manjoj proizvodnji, prognoze trajanja rezerva nafte učinjene u prošlosti na analogan način bile nepovoljnije. Vrijeme do stvarnog iscrpljenja zaliha zavisit će od njenih cijena u budućnosti i njihova utjecaja na ograničenje i racionalizaciju njena iskorišćivanja, te općeg tehničkog razvoja eksploatacije izvora energije. Predviđa se da će se već od 1990. do 1995. smanjiti proizvodnja nafte, ali da će se to kompenzirati razvojem iskorišćivanja nekonvencionalnih izvora energije (npr. uljnih škriljavaca, bituminoznog pijeska, sintetskih goriva, Sunčeve i geotermičke energije) a osobito prirodnog plina, ugljena i nuklearne energije.

Rezerve nafte u Jugoslaviji. Na temelju dosad obavljenih istraživanja rezerve nafte iznose ~100 milijuna tona. One su dovoljne za samo 24 godine proizvodnje na razini ostvarenoj 1979. god., koja je iznosila 4,1 milijun tona.

R. Protić

LIT.: W. U. W. E. Petraschek, Lagerstättenlehre. Springer, Wien 1950. — H. O. Brod, H. A. Еременко, Основы геологии нефти и газа. Гостоптехиздат, Москва 1957. — H. S. Bell, American Petroleum Refining. Van Nostrand, Princeton 1959. — Th. C. Frick, Petroleum Production Handbook. McGraw-Hill, New York-Toronto-London 1962. — H. S. Bell, Petroleum Transportation Handbook. McGraw-Hill, New York-Toronto-London 1963. — S. D. Raseev, C. D. Ionescu, Katalytisches Reformieren. VEB Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie, Leipzig 1966. — I. A. Levorsen, Geology of Petroleum. Freeman and Co., San Francisco-London 1967. — V. Aksin, Geologija nafte. Naftagas, Novi Sad 1967. — J. E. Germain, Catalytic Conversions of Hydrocarbons. Academic Press, London-New York 1969. — B. Riedinger, Die Verarbeitung des Erdöls. Springer, Berlin 1971. — G. D. Hobson, W. Pohl, Modern Petroleum Technology. Applied Science Publishers, Barking 1973. — N. A. Anstey, The New Seismic Interpreter. International Human Resources Development Corporation, Boston 1974. — M. T. Гусман, Б. Г. Любимов, Г. М. Никитин, И. В. Собкина, В. И. Шумилов, Расчет, конструирование и эксплуатация турбобуров. Недра, Москва 1976. — В. А. Банчук, Транспорт и хранение нефти, нефтепродуктов и газа. Недра, Москва 1977. — B. P. Tissot, D. H. Welte, Petroleum Formation and Occurrence. Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1978. — M. B. Dobrin, Introduction to Geophysical Prospecting. McGraw-Hill, New York-Toronto-London 1978.

G. Barić S. Đurasek I. Ibrahimpašić K. Jenko
V. Kranjec B. Prohaska R. Protić J. Sečen
Z. Singer M. Zelić

Tablica 38
RASPORED DOKAZANIH REZERVU NAFTE,
UKLJUČIVŠI I NAFTU PROIZVEDENU DO
31. XII 1976.

Područje		Rezerve područja 10 ⁹ t	Ukupno 10 ⁹ t
Zemlje Srednjeg istoka	Saudijska Arabija	35,8	77,4
	Iran	14,1	
	Kuvajt	12,4	
	Irak	7,1	
	Abu Dhabi	6,1	
Neutralna zona		1,9	76,9
SAD		23,4	
SSSR		17,3	
Meksiko		9,3	
Venezuela		7,3	
Libija		4,3	
Sjeverno more		3,7	
Kina		3,3	
Nigerija		2,2	
Indonezija		2,2	
Kanada		2,2	
Alžir		1,7	
Ostala područja			8,9
Svijet			163,2

NAPRAVE PRI STROJNOJ OBRADBI, pomoćna sredstva koja se primjenjuju pri obradbi izradaka bilo kao samostalan uređaj, bilo u zajednici s nekim alatnim strojem. Zadatak je naprave da prihvati izradak i da ga stegne, čime je određen njegov položaj, što znači da je izradak oslobođen, prislonjen ili smješten na osnovicu, ili centriran. Kad naprava služi za bušenje, ona mora osigurati vođenje alata i njom je određena duljina hoda alata.

Upotrebom naprava uz pogodno odabrani alat i alatni stroj povećava se proizvodnost i točnost izradbe, a to se postiže a) skraćanjem trajanja izradbe i sniženjem troškova proizvodnje,