

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju

Dr. sc. Katica Sertić-Bionda

PROCESI PRERADE NAFTE

Vježbe

Zagreb, 2006.

SADRŽAJ

1. Svojstva nafte i proizvoda	1
1.1. Fizikalno-kemijska svojstava	3
1.1.1. Gustoća	3
1.1.1.1. Uvod	3
1.1.1.2. Eksperimentalni postupak	4
1.1.1.3. Obrada rezultata	7
1.1.2. Destilacijske karakteristike	10
1.1.2.1. Uvod	10
1.1.2.2. Zadatak	11
1.1.2.3. Eksperimentalni postupak	11
1.1.2.4. Obrada rezultata	16
1.1.3. Indeks refrakcije kapljevitih ugljikovodika	21
1.1.3.1. Uvod	21
1.1.3.2. Eksperimentalni postupak	22
1.1.3.3. Obrada rezultata	25
1.1.4. Viskoznost	27
1.1.4.1. Uvod	27
1.1.4.2. Eksperimentalni postupak	27
1.1.4.3. Obrada rezultata	33
1.1.5 Anilinska točka	35
1.1.5.1. Uvod	35
1.1.5.2. Eksperimentalni postupak	35
1.1.6. Točka paljenja	40
1.1.6.1. Uvod	40
1.1.6.2. Eksperimentalni postupak	40
1.1.6.3. Obrada rezultata	45
1.2. Empirijska karakterizacija nafte	46
1.2.1. Uvod	46
1.2.2. Zadatak	49

1.2.3. Eksperimentalni postupak	50
1.2.4. Obrada rezultata	50
1.3. Strukturna grupna analiza	55
1.3.1. Uvod	55
1.3.2. Zadatak	57
1.3.3. Eksperimentalni postupak	57
1.3.4. Obrada rezultata	57
1.4. Primjenske karakteristike dieselskog goriva	65
1.4.1. Uvod	65
1.4.2. Zadatak	66
1.4.3. Eksperimentalni postupak	66
1.4.4. Obrada rezultata	66
2. Procesni čimbenici prerade nafte	72
2.1. Katalitičko krekiranje plinskog ulja – test katalitičke mikroaktivnosti (MAT)	72
2.1.1. Katalitička svojstva FCC katalizatora	72
2.1.2. Kinetički model	75
2.1.3. Zadatak	77
2.1.4. Eksperimentalni postupak	78
2.1.5. Računski postupak	82
2.2. Katalitičko reformiranje benzina	89
2.2.1. Kinetički model	89
2.2.1.1. Uvod	89
2.2.1.2. Zadatak i opis postupka	94
2.2.2. Materijalna i toplinska bilanca	101
2.2.2.1. Uvod	101
2.2.2.2. Zadatak	107
2.2.2.3. Računski postupak	109
3. Literatura	115
4. Dodaci	123

1. SVOJSTVA NAFTE I PROIZVODA

Rafinerijska preradba nafte uključuje veći broj primarnih i sekundarnih procesa (separacijski, konverzijski, postupci dorade) kojima je cilj konverzija sirove nafte u proekte (frakcije) željenih prinosa i kakvoće. Pri tom su specifičnosti postupaka prerade bitno vezane uz sastav nafte, kao kompleksne smjese različitih tipova ugljikovodičnih spojeva, s manjim ili većim udjelima neugljikovodika (S, N, O). Poznato je da prinosi i kakvoća dobivenih produkata ovise u prvom redu o koncentraciji navedenih vrsta spojeva u sirovoj nafti. U skladu s tim, činjenica da određena nafta sadrži prenisku koncentraciju poželjnih komponenata za proizvodnju nekog goriva ili maziva, može uvjetovati neopravdanost njezine primjene u ekonomskom smislu. Također, određeni tip nafte može se pokazati ekonomski povoljnim za proizvodnju goriva ili maziva vrlo specifičnih karakteristika, zato jer ne zahtjeva posebne procese prerade, koji bi bili potrebni u slučaju primjene neke druge nafte. U svakom slučaju, preliminarna ocjena nafte vrlo je važan aspekt s vidljivim utjecajima na kvalitetu i ekonomičnost proizvodnje, bilo da se temelji samo na određivanju fizikalnih svojstava frakcije, ili postavljanju korelacija tih svojstava sa strukturnim podacima, u cilju provođenja klasifikacije i karakterizacije.

Određena svojstva nafte i naftnih proizvoda (fizikalna, toplinska, optička) koriste se kao standardima definirani zahtjevi za naftne proekte. Zahtjevi za kakvoćom benzina i dieselskih goriva u RH i EU, prikazani su u dodacima 4.1. i 4.2.

Također, neka fizikalno-kemijska svojstva imaju nezamjenjivu primjenu u okviru metoda klasifikacije i karakterizacije nafte i naftnih proizvoda.

Imajući u vidu jedan i drugi aspekt važnosti ovih svojstava, u okviru vježbi eksperimentalno se određuju, u skladu sa standardnim metodama: gustoća, ASTM destilacija, indeks refrakcije, viskoznost, anilinska točka i točka paljenja (poglavlje 1.1.).

Na temelju eksperimentalno utvrđenih vrijednosti fizikalno-kemijskih svojstava (gustoća, destilacija, viskoznost) određuje se pripadnost nafte ili naftne frakcije uz pomoć karakterizacijskog broja (K) i indeksa korelacije (I_k) (poglavlje 1.2.).

Strukturno-grupni podaci računaju se u okviru $n-d-M$ metode, korištenjem eksperimentalno određenih vrijednosti za indeks refrakcije, gustoću i molekulsku masu (poglavlje 1.3.).

Određena fizikalna i toplinska svojstva koriste se i u postupcima izračunavanja važnih primjenskih karakteristika naftnih proizvoda. Na taj način određuje se, primjerice, cetanski indeks, kao indirektni pokazatelj kakvoće dieselskog goriva sa stajališta karakteristika njegove zapaljivosti. Postupak računanja provodi se prema standardnoj metodi, uz pomoć eksperimentalno određenih podataka o destilaciji i gustoći.

Dieselski indeks, kao manje točan pokazatelj istih karakteristika (nije uključen u standarde za dieselska goriva), računa se pomoću relativne gustoće i anilinske točke (pogl.1.4.).

1.1. Fizikalno-kemijska svojstava

1.1.1. Gustoća

1.1.1.1. Uvod

Gustoća – općenito definira se kao masa uzorka u jedinici volumena kod određene temperature, a izražava se u g/cm^3 ili kg/m^3 .

Relativna gustoća – gustoća definira se kao omjer mase određenog volumena uzorka i mase istog volumena vode te je prema tome bezdimenzijska veličina, a ovisna je o temperaturama. S obzirom da su standardne temperature $15.56 / 15.56^\circ\text{C}$ ($60 / 60^\circ\text{F}$), relativna gustoća se označava u ovisnosti o temperaturi kao d $15.56/15.56$.

Gustoća nafte i naftnih frakcija često se za izražava u stupnjevima ${}^\circ\text{API}$, veličina koja je funkcija relativne gustoće, definirana jednadžbom:

$${}^\circ\text{API} = (141.5 / d) 15.56/15.56 - 131.5 \quad (1.1.)$$

Gustoća je temperaturno ovisna značajka, te se kod većine tekućina smanjuje s porastom temperature. Ona također ovisi o kemijskom sastavu nafte, ali je kvantitativne ovisnosti teško utvrditi. Međutim, poznato je da općenito aromatski spojevi povećavaju gustoću, dok povećana koncentracija zasićenih ugljikovodika uzrokuje smanjenje gustoće naftne frakcije.

Gustoća i relativna gustoća su temeljne fizikalno-kemijske značajke sirovih nafti, koje se vrlo široko primjenjuju u industriji u svrhu preliminarne ocjene nafti, kao i naftnih frakcija općenito.

Postoje utvrđene funkcijalne ovisnosti između gustoće (${}^\circ\text{API}$) i nekih drugih fizikalnih značajki, primjerice, sadržaja sumpora, Conradson ugljika, viskoznosti, sadržaja asfaltena i smola, sadržaja dušika i sl.. Povezana s drugim fizikalnim značajkama nafte (prosječna temperatura vrenja, indeks refrakcije, molekulska masa, anilinska točka...), gustoća se široko primjenjuje u karakterizaciji nafte i naftnih frakcija (K , I_k , n - d - M metoda).

1.1.1.2. Eksperimentalni postupak

Postupak se provodi prema standardnoj metodi za laboratorijsko određivanje gustoće ili relativne gustoće metodom areometra.

Aparatura

Areometar – stakleni, općenitog oblika i dimenzija, specificiranih za određivanje gustoće ili relativne gustoće kod odgovarajuće referentne temperature, prema zahtjevima u tablici 1.1.

TABLICA 1.1. Osnovni zahtjevi za areometre

	Područje	Svaka jedinica	Interval skale	Maks. pogreška skale	Korekcija meniskusa
Gustoća g/cm ³ , 15 °C ili 20 °C	0.600-1.100 0.600-1.100	0.05 0.05	0.0005 0.0010	±0.0003 ±0.0006	+0.0007 +0.0014
Gustoća kg/m ³ , 15 °C ili 20 °C	600-1100 600-1100	50 50	0.5 1.0	±0.3 ±0.6	+0.7 +1.4
Relativna gustoća 15.56/15.56	0.600-1.100 0.600-1.100 0.650-1.100	0.05 0.05 0.05	0.0005 0.0010 0.0005	±0.0003 ±0.0006 ±0.0005	+0.0007 +0.0014 -

Termometri – prema specifikacijama, u skladu sa slijedećim zahtjevima:

Područje	Interval podjele	Maksim. pogreška skale
-20 °C do + 102 °C	0.2	±0.10
-5 °F do + 215 °F	0.5	±0.25

Menzura – za areometar, od prozirnog stakla, plastičnog materijala ili metala za ispitivanje neprozirnih uzoraka. Plastična menzura mora biti od materijala otpornog na gubitak prozirnosti, bilo djelovanjem sunca ili samog uzorka.

Obod menzure mora biti tako izведен da se menzura lako može prazniti. Unutarnji promjer menzure treba biti najmanje 25 mm veći od areometra koji se u njega stavlja. Visina menzure treba biti takova da dno areometra koji je uronjen u ispitivanu tekućinu, bude od dna menzure najmanje 25 mm. Kupelj konstantne temperature koristi se u slučaju kada priroda uzorka zahtjeva puno višu ili nižu temperaturu ispitivanja od sobne temperature.

Temperatura ispitivanja

Gustoća ili relativna gustoća mjerene areometrom, su najtočnije određene na temperaturi od 15.56 °C ili blizu nje. Ograničenja vezana uz korištenje temperaturnog intervala od -18 °C do + 90 °C, prikazana su u tablici 1.2.

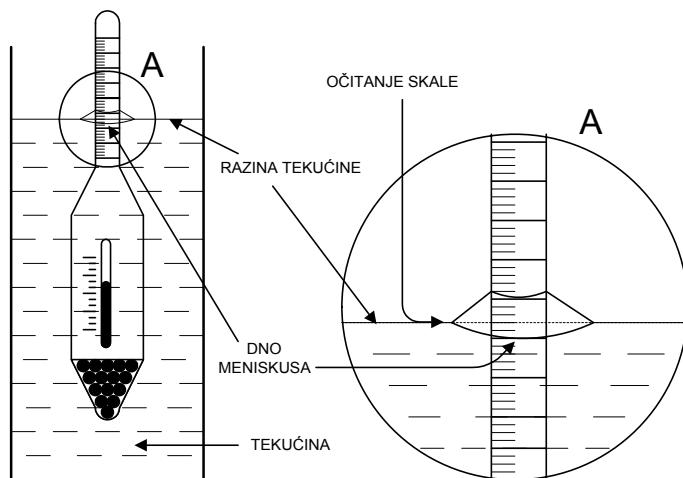
TABLICA 1.2. Granični uvjeti i temperature ispitivanja

Tip uzorka	Početna temp. vrenja	Druga ograničenja	Temperatura testiranja
Visoko isparljivi	-	Tlak para Reid <180 kPa (1,8 bar)	Hladiti u originalno zatvorenoj posudi na 2 °C ili niže
Srednje isparljivi	≤120 °C	-	Hladiti u originalno zatvorenoj posudi na 18 °C ili niže
Srednje isparljivi i viskozni	≤120 °C	Viskoznost previsoka kod 18 °C	Grijati do minim.temperature da bi se postigla zadovoljavajuća tečivost.
Neisparljivi	>120 °C	-	Koristiti bilo koju temperaturu između -18 °C i 90 °C
Smjese sa ne-naftnim produktima	-	-	Testirati kod 15 °C±0.2 °C 20 °C±0.2 °C

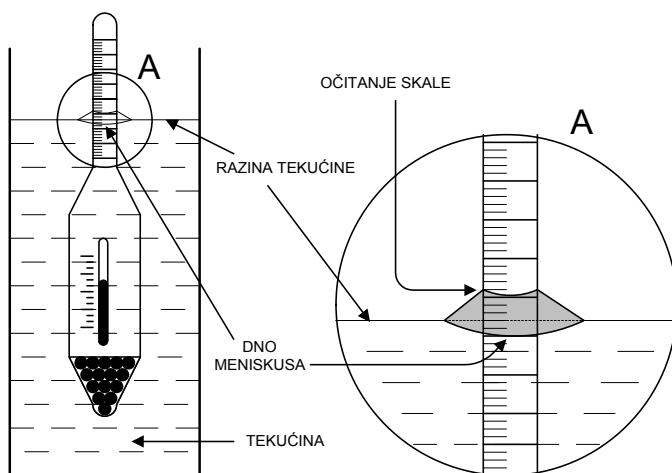
Opis metode

- Podesiti temperaturu uzorka u skladu sa zahtjevima (tablica 1.2.), te uskladiti temperaturu areometra i menzure za areometar sa temperaturom ispitivanja uzorka. Zatim polako prenijeti uzorak u čistu menzuru izbjegavajući stvaranje mjehurića zraka, te dovesti na minimum isparavanje niže vrijućih komponenata lako isparljivog uzorka. Stvorene mjehuriće zraka na površini uzorka ukloniti dodirom s filter papirom i zatim uroniti areometar.

- Postaviti menzuru sa uzorkom u vertikalni položaj na mjesto gdje nema strujanja zraka. Paziti da ne dolazi do promjene temperature uzorka za vrijeme trajanja određivanja. Oscilacija temperature za vrijeme mjerena ne smije biti veća od $2\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Pažljivo uroniti areometar u uzorak. Neprekidno miješati uzorak termometrom, pazeći da je rezervoar sa živom uronjen u tekućinu. Ne močiti dio areometra iznad razine tekućine. Nakon postizanja zahtjevane stabilne temperature, očitati temperaturu do najbliže $0.25\text{ }^{\circ}\text{C}$, te ukloniti termometar.
- Potisnuti areometar u uzorak za dvije oznake skale i pustiti. Preostali dio areometra, koji se nalazi iznad tekućine mora ostati suh da bi se dobila točna očitanja. Pričekati da se areometar umiri i da svi mjehurići zraka iziđu na površinu. To je posebno važno u slučaju izrazito viskoznih uzoraka.
- Kada se areometar umirio i slobodno stoji udaljen od stjenki menzure, namjestiti skalu areometra tako da se može očitati najbliže do 0.0001 gustoće ili relativne gustoće. Pravilno očitanje areometra je ona točka kod koje površina uzorka siječe skalu areometra. Odrediti tu točku postavljajući se nešto ispod tog sjecišta, te lagano podizati pogled do sjecišta, gdje se prvo vidi iskrivljena elipsa, koja postaje ravna linija što siječe skalu areometra (slika 1.1.).
- Očitanje areometra neprozirnih uzoraka provesti na način da se površina uzorka promatra nešto iznad sjecišta, do točke do koje se uzorak podigao (slika 1.2.). To očitanje na vrhu meniskusa zahtjeva korekciju, budući je areometar kalibriran za očitanje sa površine tekućine. Može se odrediti korekcija za svaki areometar koji se koristi, promatranjem maksimalne visine u odnosu na ravnu površinu tekućine, i to tako da se areometar uroni u prozirno viskozno ulje, napetosti površine slične uzorku neprozirne tekućine. Također se može koristiti korekcija dana u tablici 1.1.
- Odmah nakon očitanja vrijednosti na skali, uzorak treba dobro promiješati s termometrom, pazeći da je rezervoar sa živom potpuno uronjen u uzorak. Zatim zabilježiti temperaturu uzorka najbliže do $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ako se ova temperatura razlikuje od prvog očitanja više od $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, ponoviti očitanje areometra, a potom očitanje termometra sve dok temperatura ne postane stabilna unutar $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$.



SLIKA 1.1. Očitanje skale areometra za prozirne tekućine



SLIKA 1.2. Očitanje skale areometra za neprozirne tekućine

1.1.1.3. Obrada rezultata

Za preračunavanje očitane vrijednosti gustoće na standardnu temperaturu od 15°C koriste se odgovarajuće tablice (dodatak 1.2.).

Primjer:

Izračunati vrijednost gustoće na 15 °C, ako je pri temperaturi od 24 °C izmjerena gustoća od 0.7943 g/cm³.

Za polaznu i krajnju vrijednost gustoće na temperaturi od 24 °C (0.794 i 0.795 g/cm³) očitati odgovarajuće vrijednosti za gustoću na 15 °C (0.8004 i 0.8014 g/cm) (dodatak 4.3.). Interpolaciju načiniti u slijedećim koracima:

a. Odrediti korak interpolacije:

$$(0.8014 - 0.8004) : (0.795 - 0.794) = 1$$

b. Odrediti korekciju:

$$1.0 (0.795 - 0.7943) = 0.0007$$

c. Izračunati pravu vrijednost gustoće na 15 °C:

$$0.8014 - 0.0007 = 0.8007$$

U užem temperaturnom području može se zadovoljavajuće točno izračunati vrijednost za gustoću na referentnoj temperaturi od 15 °C, korištenjem jednadžbe 1.2.

$$d_{15} = d_t + a(t - 15) \quad (1.2.)$$

U tablici 1.3. dane su vrijednosti koeficijenata (a) za odgovarajuća područja izmjerenih gustoća (d_t). Za prethodni primjer vrijedi slijedeći postupak računanja:

$$d_{15} = 0.7943 + 0.00072 (24 - 15)$$

$$d_{15} = 0.80078 \text{ g/cm}^3.$$

Za preračunavanje gustoće na 15 °C u relativnu gustoću $d_{15}/15$ ili °API koriste se odgovarajuće konverziju tablice (dodatak 4.3.).

TABLICA 1.3. Koeficijenti za preračunavanje gustoće (a)

d_t , g/ml	a , g/ml °C	d_t , g/ml	a , g/ml °C
0,620 – 0,625	0,00097	0,770 – 0,775	0,00074
0,625 – 0,630	0,00096	0,775 – 0,780	0,00073
0,630 – 0,635	0,00095	0,780 – 0,785	0,00073
0,635 – 0,640	0,00094	0,785 – 0,790	0,00072
0,640 – 0,645	0,00093	0,790 – 0,795	0,00072
0,645 – 0,650	0,00092	0,795 – 0,800	0,00071
0,650 – 0,655	0,00092	0,800 – 0,805	0,00070
0,655 – 0,660	0,00091	0,805 – 0,810	0,00069
0,660 – 0,665	0,00090	0,810 – 0,815	0,00069
0,665 – 0,670	0,00089	0,815 – 0,820	0,00069
0,670 – 0,675	0,00089	0,820 – 0,825	0,00068
0,675 – 0,680	0,00088	0,825 – 0,830	0,00067
0,680 – 0,685	0,00087	0,830 – 0,835	0,00067
0,685 – 0,690	0,00087	0,835 – 0,840	0,00067
0,690 – 0,695	0,00086	0,840 – 0,845	0,00066
0,695 – 0,700	0,00086	0,845 – 0,850	0,00066
0,700 – 0,705	0,00085	0,850 – 0,855	0,00066
0,705 – 0,710	0,00084	0,855 – 0,860	0,00066
0,710 – 0,715	0,00083	0,860 – 0,870	0,00065
0,715 – 0,720	0,00083	0,870 – 0,870	0,00064
0,720 – 0,725	0,00082	0,880 – 0,890	0,00064
0,725 – 0,730	0,00082	0,890 – 0,900	0,00064
0,730 – 0,735	0,00081	0,900 – 0,910	0,00064
0,735 – 0,740	0,00080	0,910 – 0,920	0,00064
0,740 – 0,745	0,00079	0,920 – 0,930	0,00064
0,745 – 0,750	0,00079	0,930 – 0,940	0,00063
0,750 – 0,755	0,00078	0,940 – 0,950	0,00063
0,755 – 0,760	0,00077	0,950 – 0,960	0,00063
0,760 – 0,765	0,00076	0,960 – 0,970	0,00063
0,765 – 0,770	0,00075	0,970 – 0,980	0,00063
		0,980 – 0,990	0,00063
		0,990 – 1,000	0,00063

1.1.2. Destilacijske karakteristike

1.1.2.1. Uvod

S obzirom da su nafta i njezine frakcije složene smjese ugljikovodika, njihovo temeljno svojstvo isparljivosti je područje vrenja (*eng. boiling range*), koje se određuje laboratorijskim postupcima destilacije. Općenito, broj i širina informacija koje se mogu dobiti ovim postupcima ovise o sastavu uzorka, kao i o tipu aparature koji se koristi za ispitivanje. Tako se primjenom jednostavne *ASTM* destilacije dobiju samo podaci o području vrenja neke frakcije, dok *TBP* (*eng. true boiling point*) destilacija omogućuje određivanje sastava ugljikovodičnih smjesa. Destilacijsko područje ima veliko značenje u ocjeni nafte i naftnih frakcija, a dobivene informacije osobito su važne pri projektiranju i praćenju rada destilacijskih kolona. Budući da je isparljivost primarna značajka tekućina, ona je, povezana s ostalim fizikalnim značajkama, temeljna u karakterizaciji tekućih naftnih goriva, kao što su ukapljeni naftni plin, prirodni benzin, motorni i avionski benzini, petrolej, plinska ulja, dieselska goriva i loživa ulja.

Postupak destilacije provodi se po standardnoj metodi, a podaci se izračunavaju i prikazuju u skladu sa slijedećim nazivljem:

- **Početak destilacije** - očitanje na termometru, zabilježeno kada prva kap kondenzata padne iz donjeg kraja cijevi za kondenzaciju.
- **Završetak destilacije** - maksimalno očitanje na termometru za vrijeme ispitivanja. To se obično događa nakon isparavanja sve tekućine sa dna tikvice.
- **Postotak predestiliranog** - volumen u ml kondenzata koji se dobije u menzuri, a povezan je sa paralelnim očitanjem na termometru.
- **Postotak ukupno predestiliranog** - zbroj postotka predestiliranog i ostatka.
- **Postotak gubitka** - 100 minus postotak ukupno predestiliranog.
- **Postotak ostatka** - postotak ukupno predestiliranog umanjen za postotak predestiliranog, ili volumen ostatka u ml direktno izmjerен.
- **Postotak isparenog** - zbroj postotaka predestiliranog i ostatka.

1.1.2.2. Zadatak

U postupku *ASTM* destilacije zabilježiti temperature početka i završetka destilacije, te očitanja na termometru za 5 % i 95 % predestiliranog, kao i za svakih 10 % volumena predestiliranog od 10 do 90%. Korigirati na barometarski tlak sva očitanja temperatura, kao i postotke predestiliranog i destilacijskog gubitka.

Rezultate također izraziti kao očitanja na termometru pri propisanim odgovarajućim postocima isparenog, primjenom grafičkog i aritmetičkog postupka.

1.1.2.3. Eksperimentalni postupak

Aparatura

Tikvica (prema specifikacijama na slici 1.3.) (1), *električni grijač* (2), *postolje za tikvicu* (3), *kupelj za hlađenje* (4), *cijev kondenzatora* (5), *podešavanje položaja tikvice* (6), *podešavanje brzine zagrijavanja* (7), *prekidač* (8), *štitnik* (9) (slika 1.5. i tablica 1.4.), *menzura* (prema specifikacijama na slici 1.3.) (10), *termometar* (prema specifikacijama u tablici 1.5.) (11)

Uzorkovanje i priprava aparature

- Uzorak s tlakom para po Reid-u od 65.5 kPa ili višim ohladiti na temperaturu između 13 i 18 °C. Uzorak staviti u prethodno ohlađenu bocu, uz minimalno mučkanje. Odmah zatvoriti bocu i položiti u ledenu kupelj ili hladnjak, da bi se temperatura uzorka održala ispod 15 °C.
- Odabrati odgovarajući termometar, te uspostaviti temperaturu tikvice, menzure, termometra, postolja tikvice i štitnika u skladu sa zahtjevima u tablici 1.4.
- Napuniti kupelj za hlađenje tako da kondenzacijska cijev bude pokrivena odgovarajućim sredstvom za hlađenje; izmrvljeni led, slana voda ili otopina etilen glikola. Kupelj za hlađenje mora imati tekuću površinu iznad najviše točke kondenzatora. Ako je potrebno primjeniti miješanje ili propuhivanje zrakom da bi temperatura kupelji bila ravnomjerna. Također, temperatura kupelji oko menzure mora ostati u granicama zahtjeva (tablica 1.4.)

- Ukloniti svaki trag tekućine u cijevi kondenzatora pomoću mekane lanene krpe, namotane na bakrenu žicu.
- Odmjeriti 100 ml uzorka u menzuru i prebaciti ga što je moguće potpunije u destilacijsku tikvicu. Pritom paziti da tekućina ne ulazi u cijev za isparavanje.
- Umetnuti termometar sa dobro prijanjajućim čepom u grlo tikvice i podesiti temperaturu prema zahtjevima u tablici 1.4. Rezervoar termometra je centriran u grlu tikvice kako je to prikazano na slici 1.4.
- Postaviti tikvicu sa uzorkom na postolje, te povezati sa dobro prijanjajućim čepom na cijev za kondenzaciju. Postaviti tikvicu u okomiti položaj, i to tako da cijev za isparavanje ulazi u kondenzacijsku cijev 25 - 50 mm.
- Postaviti menzuru u njenu kupelj ispod donjeg kraja cijevi kondenzatora, tako da je cijev u sredini menzure (ulazi u nju najmanje 25 mm, ali ne ispod oznake 100 ml). Pokriti menzuru pažljivo s komadom filter papira ili sličnog materijala, koji je izrezan tako da odgovara cijevi. Visina kupelji oko menzure mora biti najmanje do oznake 100 ml.
- Očitati sobnu temperaturu i barometarski tlak, te početi s postupkom destilacije.

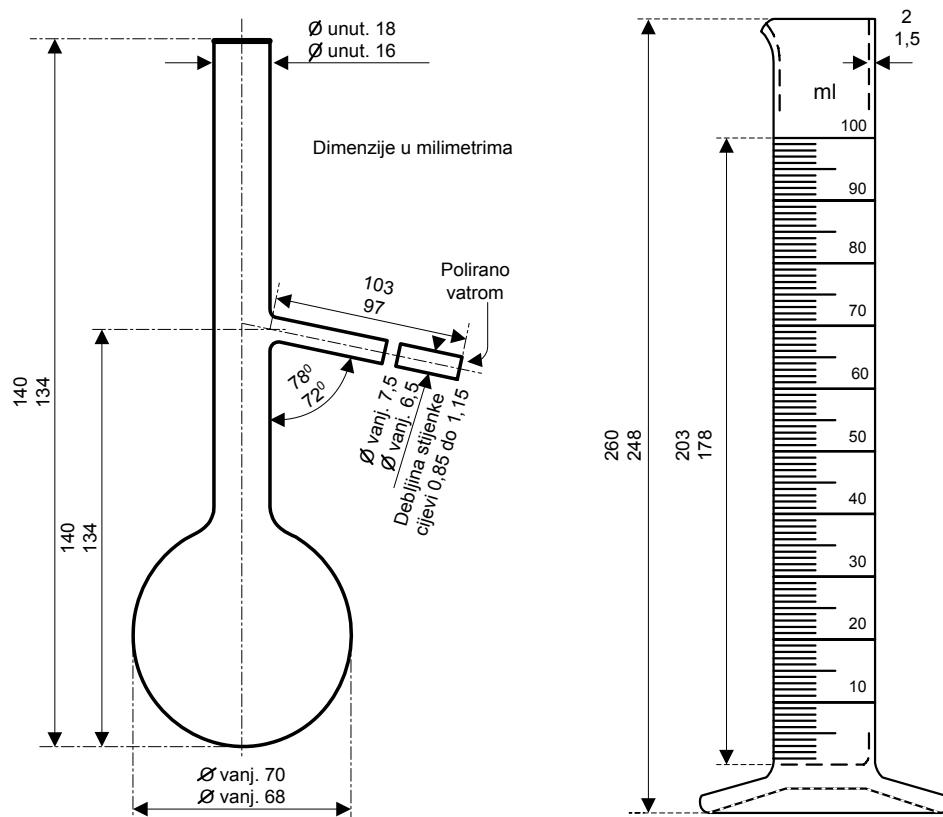
Opis metode

- Početi zagrijavati destilacijsku tikvicu s uzorkom. Regulirati zagrijavanje tako da vremenski interval između početka zagrijavanja i početka destilacije (početne točke) bude u granicama propisanim u tablici 1.4.
- Nakon očitanja početne točke destilacije, pomaknuti menzuru tako da vrh kondenzatora dotiče unutrašnju stjenku. Nastaviti s reguliranjem zagrijavanja tako da brzina kondenzacije bude ravnomjerna i unutar granica (tablica 1.4.).
- U periodu između početka i kraja destilacije, zabilježiti sve potrebne podatke za računanje i prikazivanje rezultata ispitivanja u skladu s metodom.
- Kada je u tikvici preostalo oko 5 ml tekućine, podesiti konačno zagrijavanje, tako da vrijeme destiliranja preostalih 5 ml u tikvici do završetka destilacije, bude u granicama propisanim u tablici 1.4. Ukoliko uvjeti nisu ispunjeni, ponoviti ispitivanje sa modificiranim podešavanjem konačnog zagrijavanja.
- Zabilježiti završetak destilacije i prestati zagrijavati.
- Izmjeriti točno volumen destilata u menzuri i zabilježiti ga do najbliže 0.5 ml kao postotak predestiliranog.

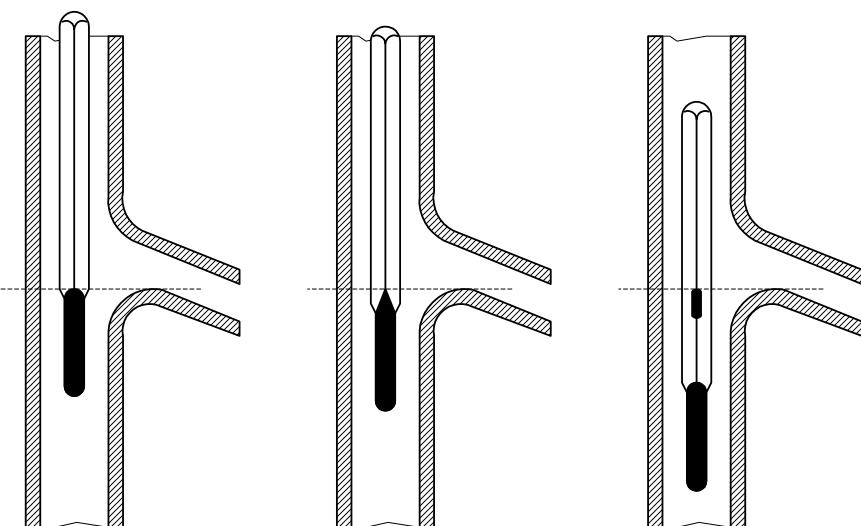
- Nakon što se tirkvica ohladi, isprazniti njezin sadržaj u menzuru od 5 ml da bi se odredio volumen ostatka.

TABLICA 1.4. Uvjeti testiranja

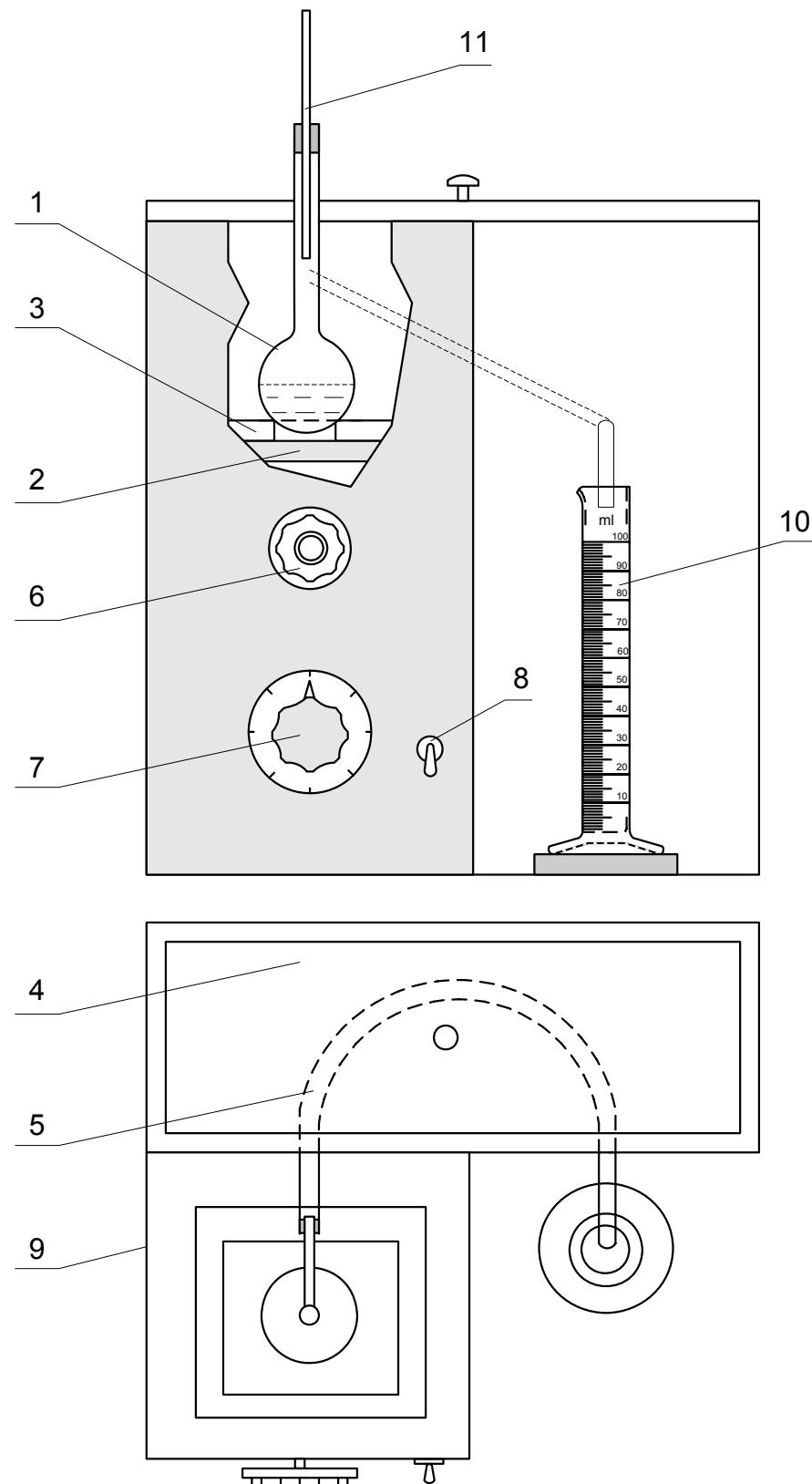
	Grupa 1	Grupa 2	Grupa 3	Grupa 4
Svojstva uzorka Tlak para, 37.8 °C	≥65.5 kPa	<65.5 kPa	<65.5 kPa	<65.5 kPa
Destilacija: - početak destilacije - završetak destilacije	- ≤250 °C	- ≤250 °C	≤100 °C >250 °C	>100 °C >250 °C
Preprava aparature Termometar Promjer otvora postolja za tirkvicu	Nisko temp. područje 37.5 mm	Nisko temp. područje 37.5 mm	Nisko temp. područje 50 mm	Visoko temp. područje 50 mm
Temperature na početku testiranja: -tirkvica i termometar -postolje za tirkvicu i štitnik -menzura i 100 ml uzorka Veličina tirkvice	13 do 18 °C ≤ okoline 13 do 18 °C 125 ml	13 do 18 °C ≤ okoline 13 do 18 °C 125 ml	13 do 18 °C ≤ okoline 13 do 18 °C 125 ml	≤ okoline - 13 °C do okol. 125 ml
Uvjeti ispitivanja Temp. kupelji za hlađenje Temp. kupelji oko menzure Vrijeme od poč. zagr. do poč. dest. Vrijeme od poč. dest. do 5 % pred. Prosj. brz. kondenz. od 5% pred. do 5 ml ostatka u tirkvici Vrijeme od 5 ml ostatka do završetka destilacije	0 do 1 °C 13 do 18 °C 5 do 10 min 60 do 75 s 4 do 5 ml/min 3 do 5 min	0 do 4 °C 13 do 18 °C 5 do 10 min 60 do 75 s 4 do 5 ml/ min 3 do 5 min	0 do 4 °C 13 do 18 °C 5 do 10 min - 4 do 5 ml/ min ≤ 5 min	0 do 60 °C ± 3 °C temp. uzorka 5 do 15 min - 4 do 5 ml/ min ≤ 5 min



SLIKA 1.3. Destilacijska tikvica i menzura



SLIKA 1.4. Položaj termometra u destilacijskoj tikvici



SLIKA 1.5. Aparatura za destilaciju

TABLICA 1.5. Osnovni zahtjevi za termometre

	Nisko temperaturno područje	Visoko temperaturno područje
Područje	-2 do + 300°C	-2 do + 400°C
Podjela	1 °C	1 °C
Dužina	381 do 391 mm	381 do 391 mm
Promjer	6 do 7 mm	6 do 7 mm

1.1.2.4. Obrada rezultata

- Sva očitanja termometra korigirati na barometarski tlak (101.3 kPa) pomoću *Sydney Young-ove jednadžbe* (1.3.) ili upotreboom tablice 1.6.

$$C_c = 0.0009 (101.3 - P_b) (273 + t_c) \quad (1.3.)$$

gdje je:

C_c - korekcija koja se algebarski dodaje očitanju na termometru

P_b - barometarski tlak, kPa

t_c - očitanje termometra, °C

- Korekciju destilacijskog gubitka provesti korištenjem jednadžbe:

$$L_c = A L + B \quad (1.4.)$$

gdje je:

L - postotak gubitka izračunat iz podataka

L_c - korigirani gubitak

A i B - numeričke konstante (tablica 1.7.)

- Odgovarajući korigirani postotak predestiliranog izračunati pomoću jednadžbe:

$$R_c = R + (L - L_c) \quad (1.5.)$$

gdje je:

R - postotak predestiliranog

R_c - korigirani postotak predestiliranog

TABLICA 1.6. Približne korekcije očitanja termometra

Temperaturno područje, °C	Korekcija ¹ za 1.35 kPa razlika tlaka, °C
10 do 30	0.35
30 do 50	0.38
50 do 70	0.40
70 do 90	0.42
90 do 110	0.45
110 do 130	0.47
130 do 150	0.50
150 do 170	0.52
170 do 190	0.54
190 do 210	0.57
210 do 230	0.59
230 do 250	0.62
250 do 270	0.64
270 do 290	0.66
290 do 310	0.69
310 do 330	0.71
330 do 350	0.74
350 do 370	0.76
370 do 390	0.78
390 do 410	0.81

¹dodaje se kada je barometarski tlak ispod 101.3 kPa, a oduzima se kada je barometarski tlak iznad 101.3 kPa.

- Za prikazivanje rezultata u obliku postotka isparenog pri propisanim očitanjima na termometru, treba dodati postotak opaženog gubitka svakom opaženom postotku predestiliranog pri propisanom očitanju na termometru.

$$P_e = R + L \quad (1.6.)$$

gdje je:

P_e - postotak isparenog

- Rezultati se mogu izraziti i kao očitanja na termometru pri propisanim odgovarajućim postocima isparenog, primjenom grafičkog i aritmetičkog postupka.

TABLICA 1.7. Vrijednosti konstanti A i B koje se koriste za korekciju gubitka destilacije

Atmosferski tlak, kPa	A	B
74.7	0.231	0.384
76.0	0.240	0.380
77.3	0.250	0.375
78.7	0.261	0.369
80.0	0.273	0.363
81.3	0.286	0.357
82.6	0.300	0.350
84.0	0.316	0.342
85.3	0.333	0.333
86.6	0.353	0.323
88.0	0.375	0.312
89.3	0.400	0.300
90.6	0.428	0.286
92.0	0.461	0.269
93.3	0.500	0.250
94.6	0.545	0.227
96.0	0.600	0.200
97.3	0.667	0.166
98.6	0.750	0.125
100.0	0.857	0.071
101.3	1.000	0.000

Grafički postupak

- Nacrtati svako očitanje na termometru, korigirano za barometarski tlak, nasuprot odgovarajućem postotku predestiliranog (podaci u tablici 1.8.). Ucrtati početak destilacije kod 0 % predestiliranog. Povući liniju koja spaja točke. Za svaki propisani postotak isparenog odbiti destilacijski gubitak, da bi se dobio odgovarajući postotak predestiliranog, te za taj postotak predestiliranog odrediti iz grafa očitanje na termometru. Vrijednosti koje se dobiju postupkom grafičke interpolacije ovise o pažnji s kojom je crtana krivulja.

Aritmetički postupak

- Oduzeti opaženi destilacijski gubitak od svakog propisanog postotka isparenog, da bi se dobio odgovarajući postotak predestiliranog. Izračunati svako traženo očitanje na termometru pomoću jednadžbe:

$$T = T_L + [(T_H - T_L) (R - R_L) / (R_H - R_L)] \quad (1.7.)$$

gdje je:

- R - postotak predestiliranog koji odgovara propisanom postotku isparenog
 R_H - postotak predestiliranog najbližeg, ali višeg od R
 R_L - postotak predestiliranog najbližeg, ali nižeg od R
 T - očitanje na termometru za propisani postotak isparenog
 T_H - očitanje na termometru zabilježeno za R_H
 T_L - očitanje na termometru zabilježeno za R_L

Primjer:

TABLICA 1.8. Izmjereni i korigirani destilacijski podaci

	Izmjereni podaci 98.6 kPa (740 mm Hg)	Korigirani podaci 101.3 kPa (760 mm Hg)
Početak destilacije	25.5	26.0
5 % predestilirano	33.0	33.5
10 % predestilirano	39.5	40.0
15 % predestilirano	46.0	46.5
20 % predestilirano	54.5	55.0
30 % predestilirano	74.0	75.0
40 % predestilirano	93.0	94.0
50 % predestilirano	108.0	109.0
60 % predestilirano	123.0	124.0
70 % predestilirano	142.0	143.5
80 % predestilirano	166.5	168.0
85 % predestilirano	180.5	181.5
90 % predestilirano	200.4	201.0
95 % predestilirano
Završetak destilacije	215.0	216.0
Predestilirano, %	94.2	95.3
Ostatak, %	1.1	1.1
Gubitak, %	4.7	3.6

- Ukupno predestilirano, %: $94.2 + 1.1 = 95.3$
- Gubitak, %: $100 - 95.3 = 4.7$
- Korekcija očitanja na termometru na 101.3 kPa (jed. 1.3.):

$$C_c = 0.0009 (101.3 - 98.6) (273 + 108.0) = 0.93$$

$$t_{50} = 108 + 0.93 = 108.93 = 109.0$$

- Korekcija gubitka na 101.3 kPa (jed. 1.4):

$$L_c = (4.7 \cdot 0.750) + 0.125 = 3.6 \quad (A \text{ i } B \text{ iz tablice 1.7.})$$

- Korekcija predestiliranog na 101.3 kPa (jed. 1.5.):

$$R_c = 94.2 + (4.7 - 3.6) = 95.3$$

Očitanje termometra za propisani postotak isparenog:

- Očitanje termometra kod 10 % isparenog (6.4 % predestiliranog):

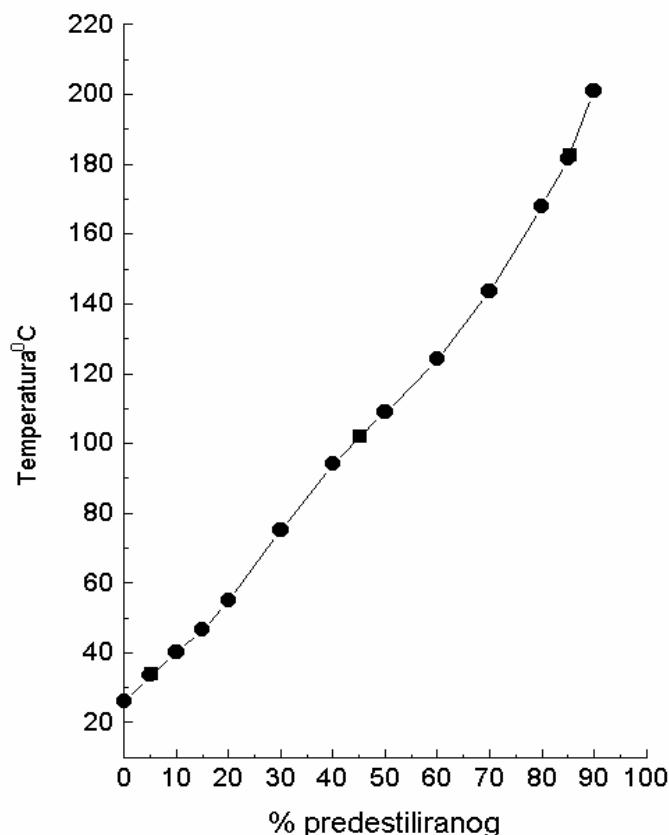
$$T_{10E} = 33.5 + [(40.0 - 33.5) (6.4 - 5) / (10 - 5)] = 35.3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- Očitanje termometra kod 50 % isparenog (46.4 % predestiliranog):

$$T_{50E} = 94.0 + [(109.0 - 94.0) (46.4 - 40) / (50 - 40)] = 103.6 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- Očitanje termometra kod 90 % isparenog (86.4 % predestiliranog):

$$T_{90E} = 181.5 + [(201.0 - 181.5) (86.4 - 85) / (90 - 85)] = 183.3 \text{ } ^\circ\text{C}$$



SLIKA 1.6. Destilacijska krivulja (podaci iz tablice 1.8.)

1.1.3. Indeks refrakcije kapljivitih ugljikovodika

1.1.3.1. Uvod

Indeks refrakcije (loma) – definira se kao omjer brzine svjetla u vakuumu i brzine svjetla iste valne dužine u ispitivanoj tvari. Mjeri se jednostavnim postupcima, korištenjem instrumenata, koji funkcioniraju na temelju činjenice da je indeks refrakcije numerički jednak omjeru sinusa kuta upada i sinusa kuta loma, kada svjetlo prolazi iz vakuma u ispitivanu tvar. Za usko separirane frakcije, slične molekulske mase, vrijednosti indeksa refrakcije rastu u redu: parafini, nafteni, aromati, pri čemu su vrijednosti za policikličke ugljikovodike više od onih za monocikličke. Za smjese ugljikovodika istog tipa, indeks refrakcije raste s molekulskom masom, posebice za serije parafina. Indeks refrakcije može pružiti korisne informacije o sastavu ugljikovodičnih smjesa, pa, kao u slučaju gustoće, niže vrijednosti indiciraju prisutnost parafinskih ugljikovodika, a više vrijednosti su povezane sa aromatskim ugljikovodicima. Vrlo široku primjenu u karakterizaciji naftnih frakcija ima indeks refrakcije u kombinaciji s gustoćom, kada se dolazi do pojmove refrakcijske disperzije, specifične disperzije i specifične refrakcije.

Refrakcijska disperzija – definira se kao razlika između vrijednosti indeksa refrakcije ispitivane tvari dobivene pri dvije točno određene valne duljine svjetla, pri čemu su oba indeksa mjerena kod iste temperature.

$$\text{Specifična disperzija} = (n_F - n_C) / d \quad (1.8.)$$

Ova jednadžba posebno je značajna u naftnoj kemiji, jer nafteni i parafini, kao zasićeni ugljikovodici, imaju gotovo iste vrijednosti, bez obzira na molekulsku masu. Nezasićeni alifatski ugljikovodici imaju srednje, a aromatski puno više vrijednosti.

Specifična refrakcija – definira se jednadžbom:

$$(n^2 - 1) / [(n^2 + 2) d] = C \quad (1.9.)$$

gdje je:

n - indeks refrakcije

d - gustoća

C - konstanta neovisna o temperaturi

Za mjerjenje indeksa refrakcije i refrakcijske disperzije prozirnih i lagano obojenih ugljikovodičnih smjesa, koje imaju indeks refrakcije u području 1.33 do 1.50, koristi se standardizirani postupak.

1.1.3.2. Eksperimentalni postupak

Aparatura

Refraktometar – Abbe tipa, mjernog područja indeksa refrakcije od 1.30 do 1.70, čiji su osnovni dijelovi (slika 1.7.): dvije staklene prizme u izoliranom i termostatski grijanom kućištu (1), zatvarač kućišta prizmi (2), okular za podešavanje vidnog polja (3), okular za očitavanje skale (4), ogledalo (5), gumb za namještanje vidnog polja (6), gumb za kompenzaciju boja (7), sustav prizmi u okularnom dijelu instrumenta (8).

Termostat i cirkulacijska pumpa – takovih mogućnosti da temperaturu prizmi održavaju konstantnom unutar $0.02\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cirkulacijska tekućina sastoji se od etilen glikola ili smjese od 30 - 40 vol % glicerina u vodi, stalnog protoka 2.5 l/min .

Termometri – zadovoljavaju oni radnog područja od 19 do $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ (primjerice *ASTM 17 C*). Pogodni kalibrirani termometar postavlja se na izlaznom toku od mjerne prizme u posebni nosač, izoliran da bi se utjecaji okoline na radnu temperaturu sveli na minimum.

Izvor svjetla – obično se koristi natrijeva lampa, ili dnevno svjetlo ako je tako predviđeno.

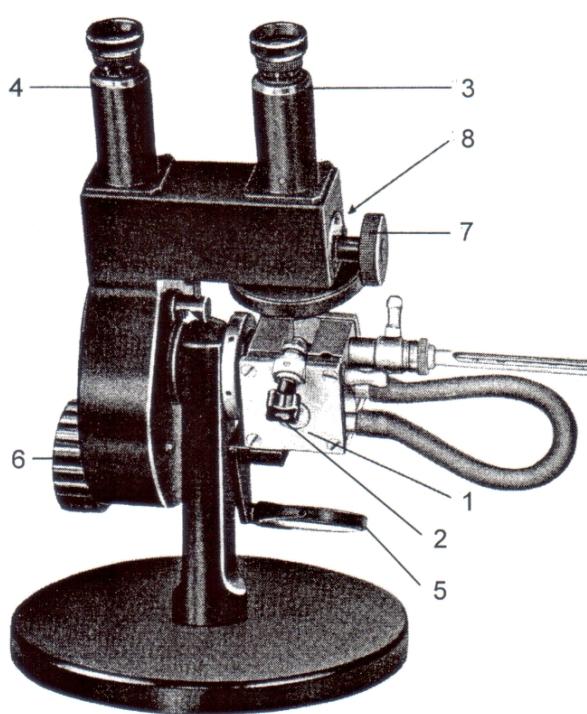
Referentni standardi

Kruti standardi – točnosti 0.00002, s ugraviranim vrijednošću indeksa refrakcije na površini staklene test pločice.

Primarni tekući standardi – organske tekućine navedene u tablici 1.9., uz vrijednosti njihovih indeksa refrakcije, s natrijevom D linijom, na temperaturama od 20, 25 i $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*API Standard Reference Office*).

TABLICA 1.9. Primarni tekući standardi

2,2,4 - trimetilpentan	$n_D(20\text{ }^{\circ}\text{C}) = 1.39145$
Metilcikloheksan	$n_D(20\text{ }^{\circ}\text{C}) = 1.42312$
Toluen	$n_D(20\text{ }^{\circ}\text{C}) = 1.49693$



- 1 staklene prizme u izoliranom i termostatiranom kućištu
- 2 zatvarač kućišta prizmi
- 3 okular za podešavanje vidnog polja
- 4 okular za očitavanje skale
- 5 ogledalo refraktometra
- 6 gumb za namještanje vidnog polja
- 7 gumb za kompenzaciju boja
- 8 sustav prizmi u okularnom dijelu instrumenta

SLIKA 1.7. Abbe-ov refraktometar

Uzorak

Potrebna je količina od 0.5 ml uzorka. Uzorak ne smije sadržavati krute čestice, vodu ili druge tvari koje bi raspršivale svjetlo. Voda se iz uzorka može ukloniti obradom s kalcijevim kloridom, centrifugiranjem ili filtriranjem.

Priprava aparature

- Potrebno je refraktometar održavati čistim tijekom čitavog vremena ispitivanja. Ako se ne uklone ostaci ulja i prašine, sakupljat će se u pokretnim dijelovima instrumenta i uzrokovati netočnost određivanja. Nečistoće, skupljene na prizmi uzrokovat će njezino oštećenje.
- Treba dobro očistiti prizmu vatom ili papirom za leće, natopljenim pogodnim otapalom (toluen), te ponoviti postupak sve dok staklena i metalna površina ne postanu potpuno čiste. Ne sušiti površinu prizme suhom vatom.

- Termostat namjestiti tako da je temperatura unutar 0.02°C željene vrijednosti. Promatrati i zabilježiti očitanu temperaturu određivanja. Uključiti natrijevu lampu i ostaviti 30 minuta da se ugrije.

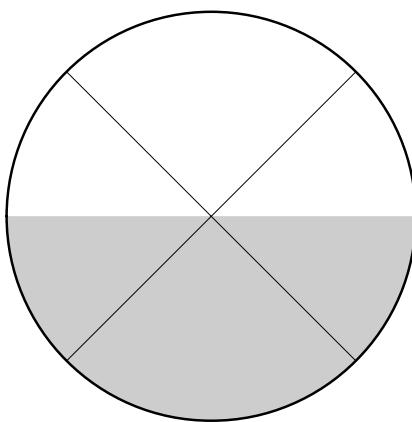
Standardizacija s referentnim tekućinama

- Svakom primarnom standardu (iz tablice 1.9.) određuje se indeks refrakcije kod 20°C u skladu s postupkom opisanim u slijedećem poglavlju. Ako se dobivene vrijednosti ne slažu sa certificiranim vrijednostima unutar 0.00003 jedinice, treba odrediti korekcijsku krivulju iz prosjeka od pet neovisnih određivanja za svaki od tri primarna standarda. Krivulja ovisnosti prosječne pogreške (razlika između dobivene i certificirane vrijednosti) i indeksa refrakcije, daje korekciju za sve dobivene vrijednosti indeksa refrakcije između tih točaka.
- Prije nanošenja ispitne (referentne) tekućine, prizmu je potrebno isprati otapalom i očistiti na prethodno opisani način. Nakon toga nekoliko puta isprati prizmu sa ispitnom tekućinom, obrisati papirom za prizme, te očitati indeks refrakcije opisanim postupkom.

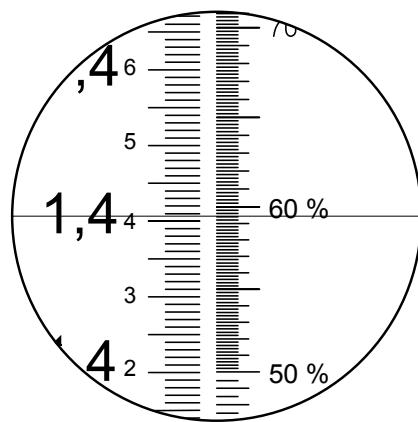
Opis metode

- Nakon provedenog postupka čišćenja prizmi, namjestiti termostat tako da je očitanje termometra unutar 0.02°C željene vrijednosti.
- Pri ispitivanju neviskoznih tekućih uzoraka, zatvoriti prizme i ostaviti 4 do 5 minuta da bi se uspostavila temperaturna ravnoteža između prizmi i kupelji. Pomoću male pipete ili medicinske kapalice nanijeti 0.2 do 0.5 ml uzorka na površinu prizme i zatvoriti kućište prizmi. Uzorci velike viskoznosti mogu se na prizmu nanijeti drvenim štapićem, no pri tome treba paziti da se ne dotakne površina prizme. Ako nije nanesena dovoljna količina uzorka, ili je uzorak ispario, pa nemamo dobro očitanje indeksa refrakcije, prizmu treba očistiti i ponovno nanijeti uzorak.
- Namjestiti izvor svjetla tako da zrake osvjetljavaju prizmu. Pokretati gumb za namještanje vidnog polja, sve dok u teleskopu nije vidljivo razdijeljeno polje. Ogledalo postaviti tako da se dobije dobra i homogena osvijetljenost vidnog polja.

- Namjestiti okular teleskopa tako da polje koje se sastoji od svijetlog i tamnog dijela, postane odvojeno oštrom linijom.
 - Ako se umjesto monokromatskog koristi bijelo svjetlo, na prijelazu između svijetlog i tamnog polja pojavit će se boje. Njih treba ukloniti pomoću gumba za kompenzaciju boja, koji je povezan sa sustavom prizmi u okularnom dijelu refraktometra.
 - Kada je postignut oštar i bezbojan prijelaz između svijetlog i tamnog polja, okretanjem gumba za namještanje vidnog polja podešiti da granična linija između svijetlog i tamnog dijela vidnog polja padne u sjecište "iks" linija (nitnog križa), kako je prikazano na slici 1.8.
 - Očitati skalu instrumenta (slika 1.9.). Premještanjem pozicije osvjetljenja ponoviti mjerjenje čeriri puta, podešavajući kritični kut, približavanjem s tamne strane, a zatim sa svjetle strane polja k razdjelnoj liniji. Zabilježiti prosječne vrijednosti očitanja skale.



SLIKA 1.8. Vidno polje u podešenom teleskopu (okular 3)



SLIKA 1.9. Vidno polje sa skalom za
očitavanje (okular 4)

1.1.3.3. Obrada rezultata

Ako se indeks refrakcije određuje na temperaturi višoj ili nižoj od 20 °C, potrebno je očitanu vrijednost indeksa korigirati za onu promjenu koju je uvjetovao rad kod te temperature, jer je instrument početno kalibriran za 20 °C. Korigirani indeks refrakcije dobije se pomoću jednadžbe:

$$n_k = n + k(t - 20) \quad (1.10)$$

gdje je:

- n_k - korigirani indeks refrakcije
 n - očitani indeks refrakcije
 t - temperatura mjerena
 k - korekcijski faktor (tablica 1.10.)

TABLICA 1.10. Korekcijski faktori za očitane vrijednosti indeksa refrakcije

Očitani indeks refrakcije	Korekcijski faktor
1.60	0.0000079
1.55	0.0000082
1.50	0.0000085
1.45	0.0000088
1.40	0.0000091
1.35	0.0000094
1.30	0.0000098

1.1.4. Viskoznost

1.1.4.1. Uvod

Viskoznost – općenito se može definirati kao mjera unutarnjeg otpora gibanju kapljivine kojeg uzrokuju kohezivne sile među molekulama ili molekulskim nakupinama.

Dinamička viskoznost (η) – ili absolutna viskoznost definira se kao omjer primijenjenog smičnog naprezanja i gradijenta brzine smicanja.

Jedinice - u cgs sustavu: dyne s/cm² ili poise (P), te centipoise (cP) (1cP=10⁻²P), a u SI sustavu: Pa s (Pascal-sekunda) ili mPa s (milipascal-sekunda) (1mPa s = 1cP).

Kinematicka viskoznost (ν) – mjera za otpor tečenju pod utjecajem gravitacije. Određuje se mjeranjem vremena protoka tekućine kroz kapilaru poznatih dimenzija, a predstavlja omjer dinamičke viskoznosti i gustoće (η/d).

Jedinice - u cgs sustavu: dyne s cm/g ili stokes (St), a u SI sustavu: m²/s (10⁴ St).

Često je u primjeni centistokes (cSt) (1cSt = 10⁻²St = 1 mm²/s).

Viskoznost je važna fizikalna značajka svih naftnih produkata, posebice kada su u pitanju maziva ulja, čija svojstva podmazivanja ovise u velikoj mjeri o viskoznosti. Osim toga, kinematicka viskoznost je također važno primjensko svojstvo goriva (protok kroz cjevovode, sapnice i slično), a u kombinaciji s drugim fizikalnim svojstvima, prvenstveno gustoćom, može imati široku primjenu u većem broju metoda karakterizacije naftnih frakcija.

Indeks viskoznosti – numerički pokazatelj koji definira veličinu promjene viskoznosti nekog ulja promjenom temperature. Visoka vrijednost indeksa viskoznosti ukazuje na malu promjnu viskoznosti s temperaturom, dok niski indeks odražava veće promjene viskoznosti s temperaturom. Kod mineralnih baznih ulja parafinske osnove indeks viskoznosti se kreće između 80 i 100. Za mineralna ulja naftenske osnove njegova vrijednost općenito je ispod 80, dok je za ulja koja sadrže polimere ona znatno iznad 100.

1.1.4.2. Eksperimentalni postupak

Postupak se provodi u skladu s važećim standardom.

Aparatura

Viskozimetri – stakleno-kapilarnog tipa, baždareni, s kojima je moguće mjeriti kinematičku viskoznost unutar definiranih granica preciznosti (tablica 1.11.)

Viskozimetri *Cannon-Fenske* za prozirne i neprozirne tekućine prikazani su sa svim dimenzijama na slici 1.10.

Držači viskozimetara – omogućuju da viskozimetar ostane u poziciji sličnoj onoj u kojoj je baždaran. Pravilan raspored okomitih dijelova može se potvrditi pomoću viska.

Termostatirana kupelj – može se koristiti kupelj prozirne tekućine, pod uvjetom da ima dovoljnu dubinu u kojoj za vrijeme mjerena nijedan dio uzorka u viskozimetru ne smije biti manje od 20 mm ispod površine tekućine ili manje od 20 mm iznad dna kupelji. Kontrola temperature mora biti takva da za područje od 15 do 100 °C, temperatura medija kupelji ne varira više od ± 0.02 °C po dužini viskozimetra, između položaja svakog viskozimetra, kao i na lokaciji termometra. Za temperature izvan tog područja, odstupanje ne smije biti veće od ± 0.05 °C.

Uredaj za mjerjenje temperature – koriste se standardizirani termometri točnosti od ± 0.02 °C nakon korekcije⁸, ili drugi uređaji za mjerjenje, jednake ili veće točnosti. Ako se koriste dva termometra u istoj kupelji, oni se moraju slagati unutar ± 0.04 °C.

Uredaj za mjerjenje vremena – može se koristiti bilo koji uređaj za mjerjenje vremena pod uvjetom da se može očitavati svakih 0.2 sekunde, te da ima točnost unutar ± 0.07 % kod testiranja u intervalima od 200 s do 900 s.

Reagensi i materijali

- Odgovarajuće otapalo, koje se može u potpunosti miješati s uzorkom (petroleter).
- Odgovarajuće hlapivo otapalo, koje se u potpunosti može pomiješati s gore navedenim otapalom (aceton).
- Otopina kromne kiseline za čišćenje stakla.

Oprez: kromna kiselina je toksična, kancerogena, korozivna i potencijalno opasna u kontaktu s organskim materijalom. Prilikom korištenja potrebno je dobro zaštитiti lice i primijeniti rukavice.

TABLICA 1.11. Tipovi viskozimetara i područja kinematičke viskoznosti

	Viskozimetar	Područje kinematičke viskoznosti, mm^2s^{-1}
A	<u>Oswald-ovi tipovi za prozirne tekućine</u>	
	Cannon-Fenske	0.5 do 20 000
	Zeitfuchs	0.6 do 3000
	BS/U- cijevni	0.9 do 10 000
	BS/U/M	0.2 do 100
	SIL	0.6 do 10 000
	Cannon-Manning semi-mikro	0.4 do 20 000
B	<u>“Suspended-level” tipovi za prozirne tekućine</u>	
	BS/IP/SL	3.5 do 100 000
	BS/IP/SL(S)	1.05 do 10 000
	BS/IP/MSL	0.6 do 3000
	Ubbelohde	0.3 do 100 000
	FitzSimons	0.6 do 1200
	Atlantic	0.75 do 5000
	Cannon-Ubbelohde (A), Cannon-Ubbelohde dilution (B)	0.5 do 100 000
	Cannon-Ubbelohde semi-mikro	0.4 do 20 000
C	<i>Tipovi s obrnutim tokom za prozirne i neprozirne tekućine</i>	
	Cannon-Fenske za neprozirne tek.	0.4 do 20 000
	Zeitfuchs “cross-arm”	0.6 do 100 000
	BS/IP/RF U-cijev s obrnutim tokom	0.6 do 300 000
	Lantz-Zeitfuchs tip s obrnutim tokom	60 do 100 000

Baždarenje

Postupak baždarenja provodi se pomoću referentnih viskozimetara ili uz pomoć standardnih tekućina, koje imaju približne kinematičke viskoznosti, kao što je prikazano u tablici 1.12.

- Za izabrani standard (tablica 1.12.) sa kinematičkom viskoznošću kod baždarne temperature unutar područja kinematičke viskoznosti viskozimetra kojeg se želi

baždariti, odredi se vrijeme protoka do najbliže 0.1 s, u skladu s postupkom prema ovoj standardnoj metodi. Izračuna se konstanta viskozimetra prema jednadžbi:

$$C = \nu / t$$

gdje je:

ν - kinematička viskoznost standardne tekućine, mm^2s^{-1}

t - vrijeme protoka, s

- Ponoviti postupak s drugim standardom čije vrijeme protoka je najmanje 50 % duže od prvoga. Ako se dvije vrijednosti za C razlikuju za manje od 0.2 % (viskozimetri za prozirne tekućine), odnosno manje od 0.3 % (viskozimetri za neprozirne tekućine), uzeti prosječnu vrijednost kao konstantu viskozimetra koji se baždari.

TABLICA 1.12. Tipični standardi viskoznosti

Oznaka standarda viskoznosti	Približna kinematička viskoznost, mm^2s^{-1}					
	$^{\circ}\text{C}$					
	-40	20	25	40	50	100
3	80	4.6	4.0	2.9	-	1.2
6	-	11	8.9	5.7	-	1.8
20	-	44	34	18	-	3.9
60	-	170	120	54	-	7.2
200	-	640	450	180	-	17
600	-	2 400	1 600	520	280	32
2 000	-	8 700	5 600	1 700	-	75
8 000	-	37 000	23 000	6 700	-	-
30 000	-	-	81 000	23 000	11 000	-

Opis metode

- Podesiti i održavati kupelj viskozimetra na temperaturi ispitivanja unutar propisanih granica, uzimajući u obzir propise vezane uz termometre, kao i korekcije na potvrdama o baždarenju. Termometre treba držati u uspravnom položaju pod istim uvjetima uranjanja kao pri baždarenju.

- Odabratи čisti, suh, baždaren viskozimetar koji pokriva procijenjenu kinematičku viskoznost (tj. širu kapilaru za vrlo viskoznu tekućinu i užu za više fluidnu tekućinu). Vrijeme protoka ne smije biti manje od 200 s.
- Kada je temperatura ispitivanja ispod rosišta labavo pričvrstitи punjene cijevi za sušenje na otvorene krajeve viskozimetra. Cijevi za sušenje moraju odgovarati standardu i ne smiju ograničavati protok uzorka tlakom nastalim u instrumentu. Pažljivo ukloniti vlažan zrak iz viskozimetra primjenom vakuma na jednu od cijevi za sušenje. Prije stavljanja viskozimetra u kupelj, povući uzorak u radnu kapilaru i spremnik za mjerjenje vremena i pustiti da se drenira radi sprječavanja kondenzacije ili smrzavanja na stjenkama.

A Za prozirne tekućine

- Napuniti viskozimetar u skladu sa standardom, na način korišten pri baždarenju. Ako uzorak sadrži krute čestice treba ga za vrijeme punjenja filtrirati pomoću filtra od $75\mu\text{m}$.
- Da bi napunili *Cannon-Fenske* viskozimetar potrebno ga je okrenuti i primjeniti usisavanje na cijevi L , pri čemu je cijev N uronjena u uzorak (slika 1.10.a). Povući uzorak do oznake F , te postaviti viskozimetar uspravno u termostatiranu kupelj, zadržavajući vertikalni položaj cijevi L .
- Pustiti viskozimetar u kupelji dovoljno dugo da se postigne temperatura ispitivanja. S obzirom da vrijeme varira za različite instrumente i temperature, uspostaviti sigurno ravnotežno vrijeme pokušajem (oko 30 min). Jedna se kupelj često koristi za prilagodbu nekoliko viskozimeta. Ne smije se dodavati ili povlačiti viskozimetar dok je neki drugi u upotrebi.
- Koristiti vakuum (ili tlak ako uzorak sadrži hlapljive sastojke) za podešavanje vršne razine ispitnog uzorka, oko 5 mm iznad prve oznake vremena (oznaka E , slika 1.10.a). Dok uzorak slobodno teče, mjeriti u sekundama vrijeme do najbliže 0.1 s, potrebno da meniskus prijeđe od prve (E) do druge (F) oznake vremena. Ako je ovo vrijeme protoka manje od specificiranog minimuma, odabratи viskozimetar s kapilarom manjeg promjera i ponoviti postupak.
- Ponoviti gornji postupak zbog drugog mjerjenja vremena protoka i zabilježiti dobiveni rezultat.

- Ako se dva mjerenja slažu unutar propisane točnosti, koristiti prosjek za izračunavanje kinematičke viskoznosti. Ako se mjerenja ne slažu, ponoviti određivanje nakon temeljitog čišćenja i sušenja viskozimetra, kao i filtriranja uzorka.

B Za neprozirne tekućine

- Za određivanje viskoznosti cilindarskih ulja, kao i tamnih ulja za podmazivanje koristi se uobičajeni postupak u skladu s metodom. S obzirom na mogućnost utjecaja prethodnih toplinskih obrada na viskoznost ostatnih ulja i sličnih parafinskih produkata, potrebno je provoditi slijedeće postupke:
 - Grijati uzorak u originalnoj posudi u peći pri 60 ± 2 °C jedan sat.
 - Temeljito promiješati uzorak štapićem dovoljne dužine da dotiče dno posude. Nastaviti s miješanjem sve dok se mulj ili parafin ne prestane hvatati za štapić.
 - Ponovno čvrsto začepiti posudu i snažno protresti 1 min. da se završi miješanje.
 - Napuniti staklenu tikvicu od 100 ml s dovoljno uzorka za dva viskozimetra i labavo začepiti.
 - Uroniti tikvicu u kupelj kipuće vode 30 min.
 - Izvaditi tikvicu iz vode, čvrsto začepiti i tresti 1 min.
- Napuniti dva viskozimetra prema standardziranom postupku. Viskozimetre koji se pune prije uranjanja u kupelj, ponekad je potrebno predgrijati u peći prije punjenja, kako bi se spriječilo hlađenje uzorka ispod temperature ispitivanja.
- Nakon 10 min. podesiti volumen uzorka s oznakama za punjenje, kao u specifikaciji viskozimetra. Kod punjenja *Cannon-Fenske* viskozimetra treba primjeniti usisavanje na cijev *L*, kod čega je cijev *N* uronjena u uzorak. Povući uzorak kroz cijev *N*, napunivši spremnik *D* do oznake *G* (slika 1.10.b). Postaviti viskozimetar u termostatiranu kupelj, zadržavajući cijev *L* u vertikalnom položaju, te zatvoriti cijev *N* gumenim čepom.
- Pustiti da viskozimetri postignu ispitnu temperaturu. S obzirom da potrebno vrijeme varira za različite instrumente i različite ispitne temperature, uspostaviti sigurno ravnotežno vrijeme pokušajem (oko 30 min.). Jedna kupelj se često koristi za prilagodbu nekoliko viskozimetara. Ne dodavati niti izvlačiti viskozimetar dok je neki drugi u upotrebi.

- Kad uzorak slobodno teče, mjeriti do najbliže 0.1 s vrijeme potrebno za pomicanje kontaktnog prstena od donje oznake (*E*) do gornje oznake (*F*), kod primjene *Cannon-Fenske* viskozimetra (slika 1.10.b.).
- Navesti srednje od dva određivanja kao kinematičku viskoznost ν , u mm^2s^{-1} .

Čišćenje viskozimetra

Između uzastopnih određivanja viskozimetar temeljito očistiti, ispiranjem odgovarajućim otapalom koje se potpuno miješa s uzorkom, a zatim primjeniti potpuno hlapivo otapalo. Osušiti cijev pomoću laganog mlaza filtriranog suhog zraka kroz viskozimetar, dok se ne ukloni i zadnji trag otapala. Povremeno očistiti viskozimetar otopinom kromne kiseline, kako bi se uklonili tragovi organskih naslaga. Temeljito isprati destiliranim vodom, zatim acetonom, te osušiti čistim suhim zrakom.

1.1.4.3. Obrada rezultata

- Izračunati kinematičku viskoznost ν , uz pomoć izmјerenog vremena i konstante viskozimetra, koristeći jednadžbu:

$$\nu = C \times t \quad (1.11.)$$

gdje je:

ν - kinematička viskoznost, mm^2s^{-1} (cSt)

C - baždarna konstanta viskozimetra, mm^2s^{-2}

t - vrijeme protoka, s

- Izračunati dinamičku viskoznost pomoću izračunate vrijednosti za kinematičku viskoznost i gustoću, primjenom jednadžbe:

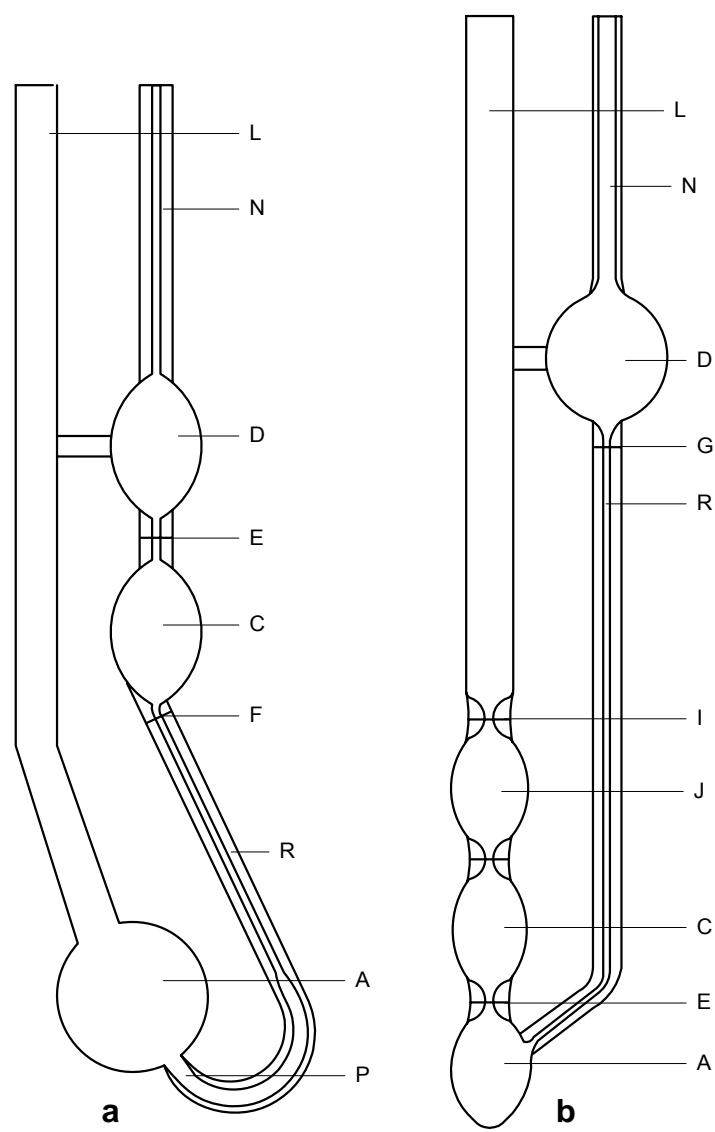
$$\eta = d \times \nu \quad (1.12.)$$

gdje je:

η - dinamička viskoznost, mPa s (cP)

d - gustoća, g cm^{-3} , pri istoj temperaturi korištenoj za
mjerjenje vremena protoka

ν - kinematička viskoznost, mm^2s^{-1} (cSt)



SLIKA 1.10. Cannon-Fenske viskozimetar za prozirne (a) i neprozirne (b) tekućine

1.1.5 Anilinska točka

1.1.5.1. Uvod

Anilinska točka - definira se kao temperatura pri kojoj se dvije jednake količine ispitivane ugljikovodične kapljevine i anilina u potpunosti miješaju. Anilinska točka ima veliko značenje u karakterizaciji naftnih produkata, te se često koristi u kombinaciji sa drugim fizikalno-kemijskim značajkama. U homolognom nizu anilinska točka raste s porastom molekulske mase, a vrijednosti se bitno razlikuju za pojedinačne vrste ugljikovodika. Tako, najviše vrijednosti anilinske točke pokazuju parafinski ugljikovodici, najniže aromatski, dok se između tih vrijednosti nalaze one za naftene i olefine.

Navedene osobine uvjetovale su primjenu anilinske točke kao važne fizikalne značajke u okviru ranijih metoda strukturno-grupne analize, dok se ona danas koristi u kombinaciji s drugim fizikalnim svojstvima, najčešće za određivanje sadržaja aromatskih ugljikovodika u smjesi.

1.1.5.2. Eksperimentalni postupak

Eksperimentalni postupak provodi se u skladu sa standardnom metodom⁹. Metoda A primjenjuje se za prozirne uzorke, a metoda B za svjetlo-obojene uzorke, umjereno tamne i vrlo tamne uzorke.

Aparatura

Opis i shematski prikaz aparature (slike 1.11 i 1.12.) dan je u nastavku za jednu i drugu spomenutu metodu.

Kupelj za grijanje i hlađenje – pogodna je zračna kupelj ili kupelj nehlapljive prozirne tekućine.

Termometri – specificirani za određeno područje mjerena:

Područje	ASTM	IP
-38 do +42 °C	33C	20C
25 do 105 °C	34C	21C
90 do 170 °C	35C	59C

Pipete – kapaciteta 10 ± 0.04 ml, 5 ± 0.02 ml, sa propipetom za usis i mjerjenje anilina.

Vaga – osjetljivosti do 0.01 g, pogodna za vaganje posude s uzorkom, za slučaj da se uzorak ne može pipetirati u posudu.

Zaštitne naočale, plastične rukavice – otporne na anilin.

Reagensi

Anilin – kemijski čist, suši se preko kalijeva hidroksida u peletama, dekantira i svježe destilira na dan upotrebe, odbacujući prvih i zadnjih 10%. Tako pripremljen anilin kod ispitivanja s n-heptanom pokazuje vrijednost za anilinsku točku od 69.3 ± 0.2 °C, što je prosjek od dva neovisna ispitivanja, i bez odstupanja većeg od 0.1 °C.

Da bi se izbjeglo destiliranje anilina na dan korištenja, potrebno ga je nakon destilacije sakupiti u ampule, zatvoriti pod uvjetima vakuma ili u atmosferi suhog dušika. Takav anilin treba uskladištiti na hladno i tamno mjesto do slijedeće upotrebe.

Upozorenje: anilin se ne smije pipetirati direktno ustima, zbog svoje izrazite toksičnosti. On je također toksičan i kod apsorpcije preko kože, čak i u malim količinama, pa se zahtjeva vrlo pažljivo postupanje.

n-Heptan – svojstava navedenih u tablici 1.13.

TABLICA 1.13. Zahtjevi za n-heptan

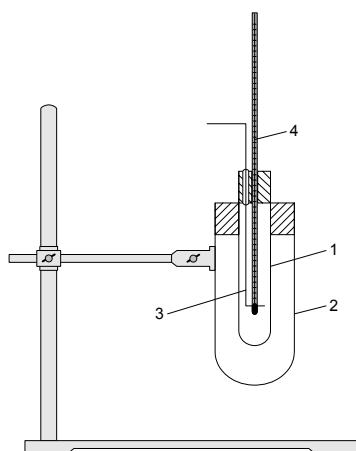
Motorni oktanski broj	0.0 ± 0.2
Gustoća, 20 °C, gcm^{-3}	0.68380 ± 0.00015
Indeks refrakcije, n_D^{20}	1.38770 ± 0.00015
Ledište, °C	-90.710 min.
Destilacija, 50% predest. (101.3 kPa), °C	98.427 ± 0.025
Razlika, 80%-20% predestiliranog, °C	0.020 max.

Uzorak

Uzorak treba sušiti snažnim potresanjem oko 3 do 5 minuta sa 10 % volumena sredstva za sušenje (anhidrirani kalcijev sulfat ili natrijev sulfat). Viskoznim uzorcima može se smanjiti viskoznost, zagrijavanjem do temperature ispod koje neće doći do gubitka lakih komponenti u uzorku. Suspendirane čestice agensa za sušenje treba ukloniti centrifugiranjem ili filtriranjem uzorka. Centrifugiranje se koristi kada je vidljiva suspendirana voda i kada je prisutno manje od 0.03 mas % otopljene vode.

METODA AAparatura

Aparatura je prikazana na slici 1.11., a osnovni dijelovi su: *cijev za testiranje*, oko 25 mm promjera i 150 mm dužine, od toplinski otpornog stakla (1), *zaštitna staklena posuda*, približnog promjera 37-42 mm i dužine 175 mm, od toplinski otpornog stakla (2), *mješalica*, ručno ili mehanički pokretna (3) i *termometar* (4).



SLIKA 1.11. Aparatura za određivanje anilinske točke prema metodi A

Opis metode

- Očistiti i osušiti aparaturu. Pipetirati 10 ml anilina i 10 ml suhog uzorka u test cijev opremljenu sa mješalicom i termometrom. Ako je uzorak previskozan za pipetiranje, vagnuti najbliže do 0.01 g mase uzorka, koja odgovara volumenu od 10 ml na sobnoj temperaturi. Postaviti termometar u centar test cijevi, tako da je uronjena oznaka u razini tekućine, pazeći da termometar ne doći stjenku test cijevi. Postaviti tako složenu test cijev u centar zaštitne cijevi. Miješati snažno smjesu, pazeći da se ne stvaraju baloni zraka.
- Ako smjesa anilin - uzorak nije homogena na sobnoj temperaturi, početi grijati zaštitnu cijev brzinom od 1-3 °C/min. Grijanje smanjivati i povećavati sve dok smjesa ne postane homogena. Nastaviti miješanje i ostaviti da se smjesa ohladi brzinom od 0.5-1.0 °C/min. Nastaviti hlađenje do temperature od 1-2 °C ispod prve pojave zamućenja i zabilježiti temperaturu kod koje smjesa iznenada postane potpuno zamućena.

- Prava anilinska točka određena je zamućenjem kod kojeg se rezervoar sa živom tek vidi u reflektiranom svjetlu.
- Ako je smjesa anilin - uzorak potpuno otopljena na sobnoj temperaturi, zamijeniti izvor topline za rashladnu kupelj, ostaviti da se uzorak hlađi propisanom brzinom i odrediti anilinsku točku kao što je opisano.

METODA B

Aparatura

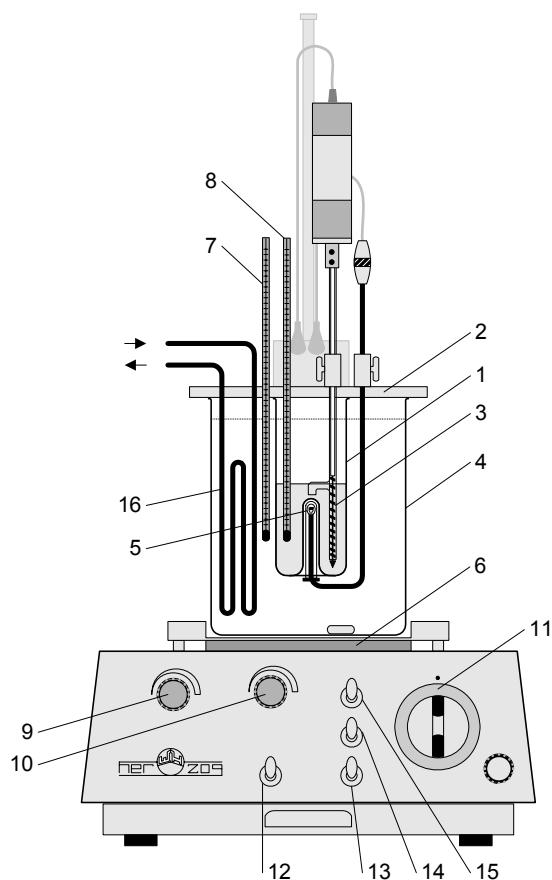
Aparatura za određivanje anilinske točke prema metodi B prikazana je na slici 1.12., a osnovni dijelovi su: *cijev za testiranje* (1), *bakelitni pokrov i nosač* (2), *pumpa-mješalica* (3), *kupelj* (4), *lampa* (5), *grijač* (6), *termometri* (7,8), *gumbi za regulaciju pumpe, osvjetljenja i grijača* (9,10,11), *prekidači mreže, lampe, mješalice, pumpa-mješalice* (12,13,14,15) i *hladila* (16).

Opis metode

- Očistiti i osušiti aparaturu. Za pripremu kupelji naliti u čašu oko 450 ml etilen glikola. Pipetirati 10 ml anilina i 10 ml suhog uzorka u cijev opremljenu s pumpom - mješalicom i termometrom. Ako je uzorak previskozan za pipetiranje, vagnuti ga najbliže do 0.01 g mase, koja odgovara volumenu uzorka od 10 ml, na sobnoj temperaturi. Postaviti termometar u cijev tako da je spremnik sa živom ispod razine tekućine i da ne dodiruje stjenku cijevi. Složiti aparaturu prema slici 1.12.
- Namjestiti brzinu pumpe tako da se dobije neprekinuti tok smjesi anilin-uzorak u obliku tankog filma koji struji preko stjenke lampe. Kod jako tamnih uzoraka, pumpa treba raditi polako, a potrebno ju je spustiti tako nisko, da dobavna cijev (tlačna strana pumpe) skoro dotiče vrh lampe, čime se omogućuje dobivanje tankog kontinuiranog filma uzorka. Namjestiti napon na lampi da se užarena nit vidi kroz film uzorka. Povećavati temperaturu smjesi brzinom 1-2 °C/min., sve dok se ne prođe anilinska točka, što se vidi po nagloj pojavi jasnih rubova užarene niti lampe i nestanku manje - više svjetlećeg izgleda filma (*bistrenje uzorka*). Prekinuti grijanje i smanjiti napon lampe, tako da užarena nit postane jasna i ne neugodna za oko. Namjestiti temperaturu kupelji tako da se smjesa uzorak-anilin hlađi brzinom 0.5-1.0 °C/min., te promatrati

izgled filma i užarene niti. Kao anilinska točka uzima se ona temperatura, očitana najbliže do $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, na kojoj je uočljivo izdvajanje druge faze (*zamućenje uzorka*), praćeno ponovnom pojavi svjetlećeg filma (obično se javlja aureola oko užarene niti lampe) ili naglim zatamnjenjem niti, ili se obje pojave dešavaju istodobno.

- Na temperaturama višim od anilinske točke rub svijetle niti je jasan i izrazit. Na temperaturi anilinske točke, oko niti javlja se aureola ili zamagljenje i rub niti postaje zamućen, tj. zamagljen. Na nižim temperaturama javlja se daljnje zatamnjenje zamućene slike niti, što nije u vezi s anilinskog točkom.



SLIKA 1.12. Aparatura za određivanje anilinske točke prema metodi B

Izvješće

Ako područje od tri uzastopna mjerenja temperature anilinske točke nije veće od $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ za svjetlo-obojene uzorke ili $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ za tamne uzorke, za anilinsku točku uzima se srednja vrijednost očitane temperature, najbliže do $0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ako se takovo područje ne dobiva i nakon pet određivanja, ponoviti ispitivanje, koristeći svježu količinu anilina i uzorka u čistoj i suhoj aparaturi.

1.1.6. Točka paljenja

1.1.6.1. Uvod

Točka paljenja (plamište) – je temperatura na koju se u točno definiranim uvjetima treba zagrijati uzorak nafte ili naftne frakcije kako bi se razvijene pare u smjesi sa zrakom prinošenjem propisanog plamena trenutno zapalile.

S obzirom da je točka paljenja pokazatelj sklonosti uzorka stvaranju zapaljive smjese sa zrakom, u kontroliranim laboratorijskim uvjetima, ona se smatra jednim od važnih svojstava za procjenu ukupne opasnosti od zapaljenja materijala. Sa stajališta sigurnosti točka paljenja je od posebne važnosti pri ili nešto iznad maksimalnih temperatura (30 – 60 °C), kojima naftni produkti mogu biti podvrgnuti tijekom transporta, skladištenja ili upotrebe. Za proekte s točkom paljenja ispod 40°C nužna je posebna pažnja pri rukovanju. Za uzorke s točkom paljenja iznad 60°C, ovo svojstvo gubi primarno značenje za sigurnosne svrhe i postaje indirektna mjera općenite kakvoće produkata.

Točka paljenja također se koristi u procesima proizvodnje i prodaje naftnih produkata u svrhu određivanja mogućih onečišćenja. Tako, primjerice, bitno niža vrijednost točke paljenja mlaznog goriva može ukazivati na onečišćenje benzinom. Također, točka paljenja zauzima važno mjesto među ostalim svojstvima, kojima se u okviru zakonskih propisa definira kakvoća naftnih produkata.

1.1.6.2. Eksperimentalni postupak

Postupak određivanja točke paljenja u temperaturnom području od 5 do 65°C provodi se u skladu sa standardnom metodom.

Aparatura

Aparatura za određivanje točke paljenja po Abel - Penskom prikazana je na slici 1.13. Osnovni dijelovi su: *posuda za uzorak* od mesinga (1) zatvorena *poklopcem* (2) na kome se nalazi *motor* (3) sa *pokretnim zatvaračem* (4), *termometar T₁* i *uredaj za paljenje* (5). U *vodenu kupelj* (6) za zagrijavanje uzorka u posudi 1, ugrađena je *posuda od bakra* (7), u koju je umetnuta i pomoću posebnog *prstena* (8) učvršćena posuda 1. Na taj su način *posuda 1* i *vodena kupelj 6* odvojene međusobno zračnim prostorom, koji služi kao

zračna kupelj. Vodena kupelj opremljena je *lijevkom za punjenje* (9), *termometrom* T_2 i *vanjskim omotačem* (10). Čitav uređaj smješten je u *kućište* (11) na kome se nalazi *prekidač za uključivanje uređaja* (12), *prekidač za startanje motora* (13), *gumb termostata* kupelji (14) i *hladilo* (15).

Poklopac i pokretni zatvarač – opremljeni su s više otvora, koji su tako raspoređeni da je, prema položaju zatvarača, *posuda* (1) zatvorena ili otvorena. Zatvarač se pokreće uključivanjem motora, pritiskom *prekidača* (13). Period kretanja mehanizma od trenutka puštanja u rad do prestanka (otvaranje i zatvaranje pokretnog zatvarača) je 2 ± 0.2 sekunde.

Uredaj za paljenje – tijekom kretanja pokretnog zatvarača istovremeno se nagnje mali plinski plamenik s plamičkom, koji se okreće oko horizontalne osovine na uređaju za paljenje, prema otvoru na poklopcu, tako da plamičak ulazi kroz otvor u prostor posude (1) u trenutku kada pokretni zatvarač otvara posudu. Najniža točka unutrašnjeg ruba glave plamenika, pri najvećem nagibu plamena, mora dopirati za 1 ± 1 mm preko donje površine poklopcu posude. Plamičak na glavi plamenika mora se podesiti tako da odgovara veličini kuglice promjera 3.5 ± 0.5 mm.

Termometri – Koriste se dva termometra; jedan za mjerjenje točke paljenja uzorka (T_1), a drugi za mjerjenje temperature vodene kupelji (T_2). Oba termometra moraju zadovoljiti zahtjevima prikazanim u tablici 1.14.

TABLICA 1.14. Zahtjevi za termometre

	T_1	T_2
Područje, °C	0 do + 70	+35 do +100
Najmanja podjela skale, °C	0.5	1.0
Granica pogreške, °C	± 0.25	± 0.5
Dubina uranjanja, mm	57 ± 1	75
Srednja temperat. živine niti, °C	25	25

Prethodna priprema

Vodena kupelj (6) - puni se vodom kroz *lijevak* (9) dok voda ne počne protjecati kroz preljevnu cijev. Preporučuje se upotreba prethodno zagrijane vode, tako da je za

postizanje propisane temperature potrebno kraće vrijeme zagrijavanja. Krajnja temperatura do koje se zagrijava voda u kupelji treba biti 30 do 35 °C iznad predviđene točke paljenja uzorka. Čitavo vrijeme ispitivanja ovu temperaturu treba održavati konstantnom. Temperature kupelji uz odgovarajuća područja točke paljenja, prikazane su u tablici 1.15.

TABLICA 1.15. Točka paljenja u ovisnosti o temperaturi vodene kupelji

Točka paljenja, t_p , °C	Temperatura vod. kupelji, t_{vk} , °C
5 do 15	35 do 45
15 do 25	45 do 55
25 do 35	55 do 65
35 do 45	65 do 75
45 do 55	75 do 85
55 do 60	85 do 95
60 do 65	95 do 100 (glicerinska kupelj)

Porast temperature uzorka ne treba biti manji od 0.5 °C, niti veći od 2 °C/min.

Posudu (1), poklopac (2) i termometar T_1 treba pažljivo očistiti i osušiti, a zatim hlađenjem (po potrebi u hladnjaku) dovesti na zahtijevanu temperaturu t_z u odnosu na točku paljenja t_p , pridržavajući se podataka u tablici 1.16.

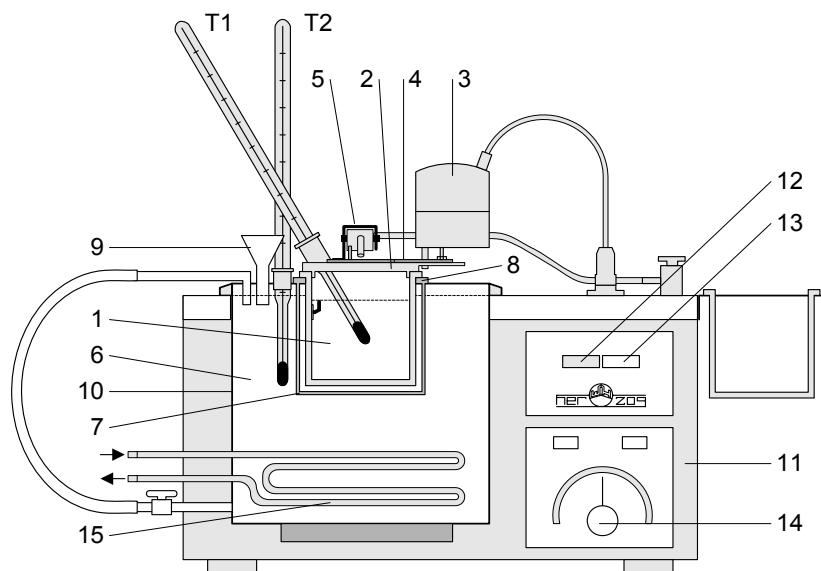
TABLICA 1.16. Zahtijevane temperature u odnosu na točku paljenja

Točka paljenja, t_p , °C	Zahtijevana temperatura, t_z , °C
do 25	0
25 do 40	10 do 15
iznad 40	20

Uzorak

Točka paljenja određuje se isključivo na novim, svježim uzorcima, koji nisu bili prethodno podvrgnuti takovom ispitivanju. Uspostavi se zahtijevana temperatura uzorka, koji se zatim ulije pomoću pipete u *posudu (1)*, pazеći da gornji šiljci oznake punjenja budu ispod površine tekućine. Pri tom se ne smiju stvarati mjehurići i pjena. Ako se dogodi da se stjenke posude smoče iznad šiljaka prilikom punjenja, potrebno je posudu isprazniti, osušiti i ponovno napuniti novim uzorkom. Odmah nakon punjenja na posudu

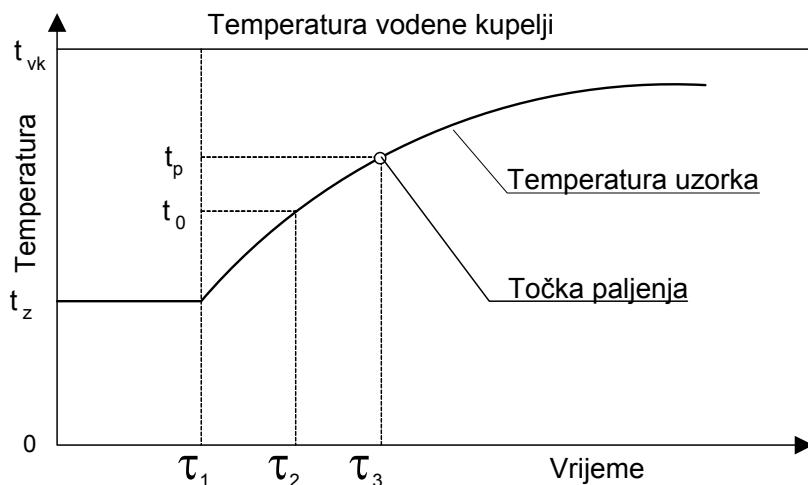
se stavi poklopac. Napunjena posuda postavi se pažljivo u zračnu kupelj, nakon što je prethodno utvrđeno da vodena kupelj ima zahtijevanu temperaturu.



SLIKA 1.13. Aparatura za određivanje točke paljenja ¹¹

Opis metode

- Nakon uspostavljanja zahtijevane temperature posude s uzorkom i termometra T_1 (t_z), kao i temperature vodene kupelji t_{vk} , temperatura uzorka u posudi (1) raste po krivulji na slici 1.14., u skladu s podacima u tablici 1.17.
- Prije početka glavnog određivanja potrebno je pomoću jednog ili više prethodnih pokusa odrediti približnu temperaturu paljenja uzorka. Ovim prethodnim određivanjima utvrđuje se početna temperatura glavnog određivanja (t_0). Postupak određivanja točke paljenja treba početi na temperaturi 6 do 8 °C ispod točke paljenja.



SLIKA 1.14. Ovisnost temperature o vremenu određivanja točke paljenja

TABLICA 1.17. Temperaturni profil za vrijeme određivanja točke paljenja

Područje ispitivanja (slika 1.14)	Vrijeme	Temperatura	
		Vod. kupelj	Posuda za ispitivanje
• Početak ispitivanja	$\tau = 0$	$t_{vk} = \text{konst.}$	-
• Namještanje posude (1) u zračnu kupelj	$\tau = \tau_1$	$t_{vk} = \text{konst.}$	$t_z = \text{zahtijevana temperatura}$
• Početak glavnog određivanja	$\tau = \tau_2$	$t_{vk} = \text{konst.}$	$t_0 = \text{početna temp. (} 6-8^{\circ}\text{C}$ ispod točke paljenja t_p
• Paljenje	$\tau = \tau_3$	$t_{vk} = \text{konst.}$	$t_p = \text{točka paljenja}$

- Kada se postigne propisana početna temperatura uzorka u posudi (1) (t_0), pokreće se zatvarač uključivanjem motora, pritiskom prekidača (13). U tom vremenu promatra se plamičak koji se nagnje i ulazi u otvor posude (1). Ako nije došlo do paljenja, postupak se ponovi, čim se temperatura povisi za 0.5°C . Postupak se ponavlja za svakih dalnjih 0.5°C povišenja temperature, sve dok ne dođe do paljenja. Blizu točke paljenja plamičak se malo poveća, a sama točka paljenja praćena je kratkotrajnom pojavom plavog plamena, koji se raširi po cijeloj površini uzorka u posudi (1). Temperatura, očitana u tom trenutku na termometru T_1 predstavlja nekorigiranu točku paljenja.
- Da bi se dobila druga vrijednost točke paljenja, postupak određivanja treba ponoviti s novom količinom uzorka. Aparaturom treba temeljito očistiti, osušiti i dovesti na zahtijevanu temperaturu, te obaviti sve prethodne pripreme. Ako se prve dvije vrijednosti točke paljenja razlikuju za više od 1.1°C , potrebno je odrediti treću vrijednost.

1.1.6.3. Obrada rezultata

Dobivenu vrijednost točke paljenja (prosjek od dva ili tri mjerena) potrebno je korigirati s obzirom na barometarski tlak, uz pomoć jednadžbe:

$$t_n = t_b - (b - 101.3) / 30 \quad (1.13.)$$

gdje je:

t_n – točka paljenja, °C, pri normalnom barometarskom tlaku od 101.3 kPa,

t_b – točka paljenja, °C, pri stvarnom barometarskom tlaku b , kPa.

1.2. Empirijska karakterizacija nafte

1.2.1. Uvod

Svjetska nalazišta nafte proizvode sirove nafte različitih tipova. One se međusobno razlikuju, kako u pogledu sadržaja pojedinih frakcija u određenim destilacijskim granicama, tako i u pogledu kemijskog sastava tih frakcija. Stoga prerađivači nafte koriste pogodne metode klasifikacije, kako bi dobili procjenu komercijalne vrijednosti nafte, ali isto tako i važne informacije, koje će koristi pri vođenju procesa prerade nafte.

Prema najstarijoj metodi klasifikacije, nafte su razvrstane na osnovi parafinske i asfaltne baze, s obzirom na činjenicu da su destilacijski ostaci nekih nafti pokazali sklonost separiranju parafinskog voska tijekom hlađenja, dok kod drugih to nije bio slučaj.

Razvojem industrijske prerade nafte ukazala se potreba za preciznijom klasifikacijom, koja bi se temeljila na ugljikovodičnom sastavu naftne frakcije. Poznata je Gruse-ova metoda, kojom se prema jednostavnoj shemi u trokutastom dijagramu, nafte dijele na parafinske, aromatske, asfaltne i naftenske.

Neki istraživači koristili su gustoću kao kriterij za klasifikaciju nafte, što je osobito pogodno za procjenu uzoraka iz različitih izvora, a sa istog naftonosnog polja. Nafte manje gustoće u pravilu imaju veću vrijednost, jer sadrže veće udjele benzina, uz manje udjele težih frakcija. Na osnovi gustoće razvijeno je više metoda klasifikacije nafte, a najpoznatija potječe od *Lane i Garton-a* iz 1937 godine. Ova se metoda temelji na određivanju relativne gustoće d na $15.56\text{ }^{\circ}\text{C}$, te ${}^{\circ}\text{API}$ dviju ključnih frakcija: $250\text{-}275\text{ }^{\circ}\text{C}$ (101.3 kPa) i $275\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5.3 kPa) (tablica 1.18.).

TABLICA 1.18. Klasifikacija nafti na temelju *ključnih frakcija*

Klasifikacija	Ključna frakcija I		Ključna frakcija II	
	d	${}^{\circ}\text{API}$	d	${}^{\circ}\text{API}$
Parafinska	<0.825	≥ 40	<0.876	≥ 30
Srednja	$0.825\text{-}0.860$	$33\text{-}40$	$0.876\text{-}0.934$	$20\text{-}30$
Naftenska	>0.860	≤ 33	>0.934	≤ 20

Metode ovoga tipa temelje se na prepostavci da se nafta u cjelini manje ili više može okarakterizirati pomoću svojstava jedne ili više frakcija, što nije potpuno ispravan pristup. To znači da se pouzdani podaci o pripadnosti sirove nafte mogu dobiti ispitivanjima cjelovite smjese, odnosno svih frakcija i ostatka, te sustavnim prikazom dobivenih rezultata.

U novije vrijeme, razvoj velikog broja analitičko-separacijskih tehnika omogućuje identifikaciju pojedinačnih komponenata u inače kompleksnim naftnim frakcijama, ali s upitnim rezultatima kada je riječ o teškim frakcijama. No, čak i u slučajevima kada se potpuna analiza može provesti bez problema, veliki broj raspoloživih podataka često je teško primjenjiv, tijekom praćenja rada postrojenja. Tada su prihvatljivije jednostavnije, čak manje točne, metode karakterizacije, koje omogućuju ocjenu nafte s obzirom na njezine fizikalne značajke i ugljikovodični sastav.

Jedna skupina tih metoda koristi empirijske izraze, temeljene na povezanosti fizikalnih značajki, kojima se određuje pripadnost nafte ili naftne frakcije. Među ovim metodama karakterizacije, najčešće se primjenjuju karakterizacijski broj (K) i indeks korelacije (I_k) (poglavlje 1.2.).

Drugoj skupini pripadaju metode struktурно grupne analize, koje u osnovi opisuju karakter frakcije na temelju udjela konstitutivnih elemenata prepostavljene prosječne molekule ispitivane smjese. $n-d-M$ metoda, kao najraširenija među metodama strukturno grupne analize, opisana je detaljno u poglavlju 1.3.

A. Karakterizacijski broj (K)

Princip i primjena metode

Karakterizacijskim brojem, predloženim od istraživača američke tvrtke “*Universal Oil Products Company*” (*UOP Characterization Factor*), stavljene su u korelaciju dvije temeljne fizikalne značajke naftne frakcije; prosječna temperatura vrenja i relativna gustoća.

S obzirom na činjenicu da su nafta i njezine frakcije složene smjese velikog broja komponenata, njihova temeljna karakteristika isparljivosti može se definirati kao prosječna temperatura vrenja. Jednadžbe 1.14.-1.18. definiraju tzv. *volumnu* (jed.1.14.), *molnu* (jed.1.15.), *masenu* (jed.1.16.), *kubičnu* (jed.1.17.) i *srednju* (jed. 1.18.) prosječnu temperaturu vrenja:

$$T_v = \sum_{i=1}^n x_{vi} t_i \quad (1.14.)$$

$$T_m = \sum_{i=1}^n x_i t_i \quad (1.15.)$$

$$T_w = \sum_{i=1}^n x_{wi} t_i \quad (1.16.)$$

$$T_c = \left(\sum_{i=1}^n x_{vi} t_i^{1/3} \right)^3 \quad (1.17.)$$

$$T_s = T_m + T_c / 2 \quad (1.18.)$$

gdje je:

t_i - normalno vrelište komponente i

x_{vi}, x_i, x_{wi} - volumni, molni, maseni udjeli komponente i

Broj K definiran je prosječnom temperaturom vrenja i gustoćom prema jednadžbi:

$$K = T_s^{1/3} / d \quad (T, {}^\circ R) \text{ ili } K = 1.22 T_s^{1/3} / d \quad (T, K) \quad (1.19.)$$

a može se također odrediti na temelju vrijednosti ${}^\circ API$ i kinematičke viskoznosti na određenim temperaturama (38 i $99 {}^\circ C$) u skladu sa standardnom metodom.

Vrijednosti broja K za čiste ugljikovodike dane su u odgovarajućim tablicama, dok se za karakterizaciju smjese poznatog ugljikovodičnog sastava mogu odrediti pomoću jednadžbe:

$$K = \sum_{i=1}^n x_{wi} K_i \quad (1.20.)$$

Ovaj empirijski izraz ima vrlo značajno mjesto u karakterizaciji nafte, te su postavljene korelacije između vrijednosti K i drugih fizikalno-kemijskih značajki (molekulska masa, anilinska točka, C/H omjer), koje mogu poslužiti za određivanje broja K naftne frakcije nepoznatog ugljikovodičnog sastava.

Uobičajeni pristup određivanju pripadnosti nafte uz pomoć karakterizacijskog broja K sastoji se u usporedbi izračunatih vrijednosti za ispitivani uzorak (jed.1.19.) s utvrđenim

vrijednostima koje se odnose na pojedine tipove nafte ili naftnih frakcija (tablica 1.19.). Iako, zbog svoje empirijske naravi broj K nije potpuno egzaktna veličina, on ima vrlo široku uporabu, jer pokriva čitavo područje destilacije nafte i njenih derivata. Međutim, za neke frakcije, broj K ipak ne daje potpuno zadovoljavajuće rezultate. To su, primjerice, frakcije koje sadrže olefine, diolefine i aromate (proizvodi katalitčkog krekinga i katalitičkog reforminga).

B. Indeks korelaciјe (I_k)

Drugi važan empirijski izraz koji se koristi u karakterizaciji naftnih frakcija je indeks korelaciјe (I_k), koji potječe od američkog rudarskog instituta (*Bureau of Mines*), a definiran je jednadžbom:

$$I_k = 473.7 d - 456.8 + 48640 / T \quad (1.21.)$$

gdje je:

d - relativna gustoća

T - prosječna temperatura vrenja, K

Vrijednosti za K i I_k koje upućuju na karakter naftne frakcije prikazane su u tablici 1.19.

TABLICA 1.19. Vrijednosti K i I_k za različite tipove nafti ili naftnih frakcija

Frakcija	K	I_k
Parafinska	12.5-13.0	0-15
Naftenska(ili smjesa)	10.5-12.5	15-50
Aromatska	9.0-10.5	>50

1.2.2. Zadatak

Uz pomoć opisanog postupka odrediti karakterizacijski broj (K), koristeći se nomogramima (slike 1.16. i 1.17.). Indeks korelaciјe (I_k) izračunati pomoću jednadžbe 1.21. Na temelju dobivenih vrijednosti odrediti pripadnost naftne frakcije u skladu s pokazateljima u tablici 1.19.

1.2.3. Eksperimentalni postupak

Eksperimentalni postupak, koji se provodi radi izračunavanja vrijednosti brojeva K i I_k , uključuje određivanje relativne gustoće (d), odnosno $^{\circ}API$, prosječne temperature vrenja (T) i kinematičke viskoznosti (v). Postupci određivanja gustoće, destilacije i viskoznosti provode se prema odgovarajućim standardnim metodama (pogl. 1.1.1., i 1.1.2. i 1.1.4.).

1.2.4. Obrada rezultata

Vrijednosti prosječnih temperatura vrenja T_m , T_w , T_c i T_s (jed. 1.15-1.18.) određuju se uz pomoć jednadžbe:

$$T_j = T_v + \Delta T_j \quad (j = m; v; c; s) \quad (1.22.)$$

pri čemu se korekcijski član ΔT_j očitava iz dijagrama na slici 1.15., gdje je prikazan u ovisnosti o volumnoj prosječnoj temperaturi vrenja (T_v) i nagibu standardne destilacijske krivulje (s).

Karakterizacijski broj K određuje se:

1. Korištenjem nomograma na slici 1.16., uz pomoć izračunatih vrijednosti za kubičnu prosječnu temperaturu vrenja (T_c) i $^{\circ}API$.
2. Primjenom nomograma na slici 1.17., na temelju eksperimentalno određenih vrijednosti za kinematičku viskoznost na $38^{\circ}C$, te $^{\circ}API$.

Postupak određivanja T_c uključuje:

- a). Računanje vrijednosti T_v i s iz eksperimentalnih podataka standardne *ASTM* destilacije, uz pomoć jednadžbi:

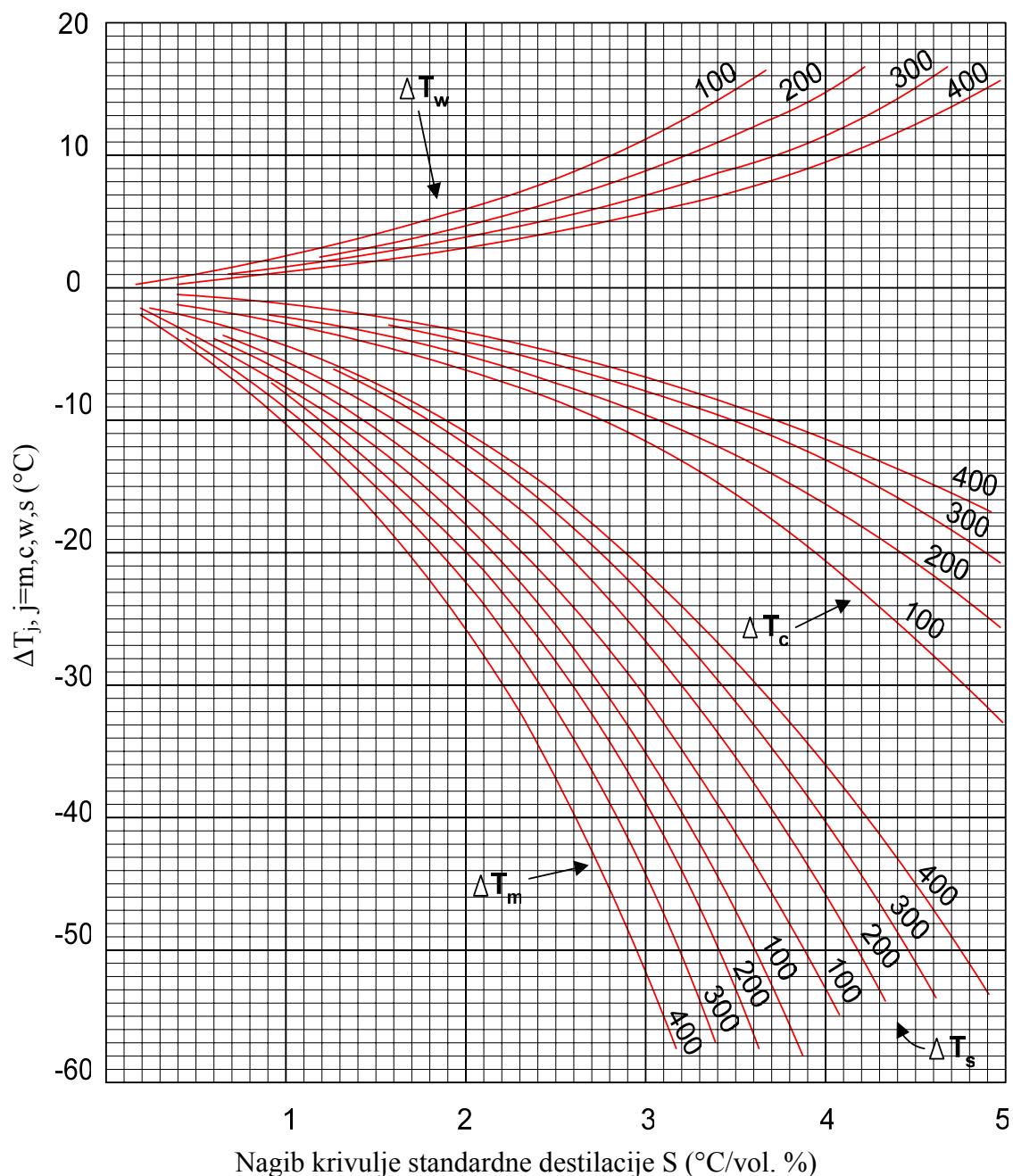
$$T_v = (t_{10} + t_{30} + t_{50} + t_{70} + t_{90}) / 5, ^{\circ}C \quad (1.23.)$$

$$s = (t_{90} - t_{10}) / 80, ^{\circ}C/vol.\% \quad (1.24.)$$

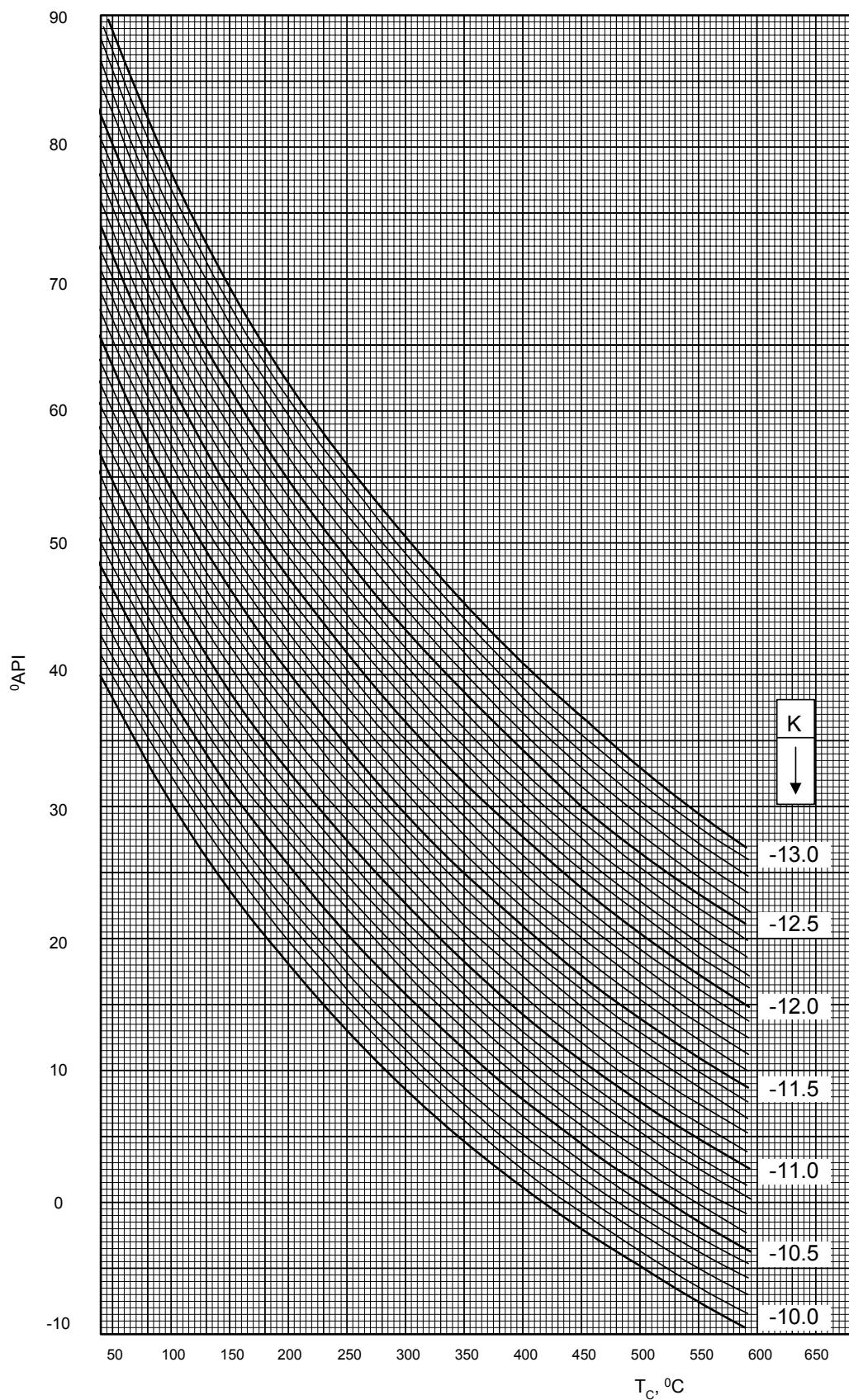
b). Očitanje korekcijskog člana ΔT_c iz dijagrama (slika 1.15.) na temelju izračunatih vrijednosti za T_v i s (jedn.1.23. i 1.24.).

c). Računanje T_c pomoću jednadžbe:

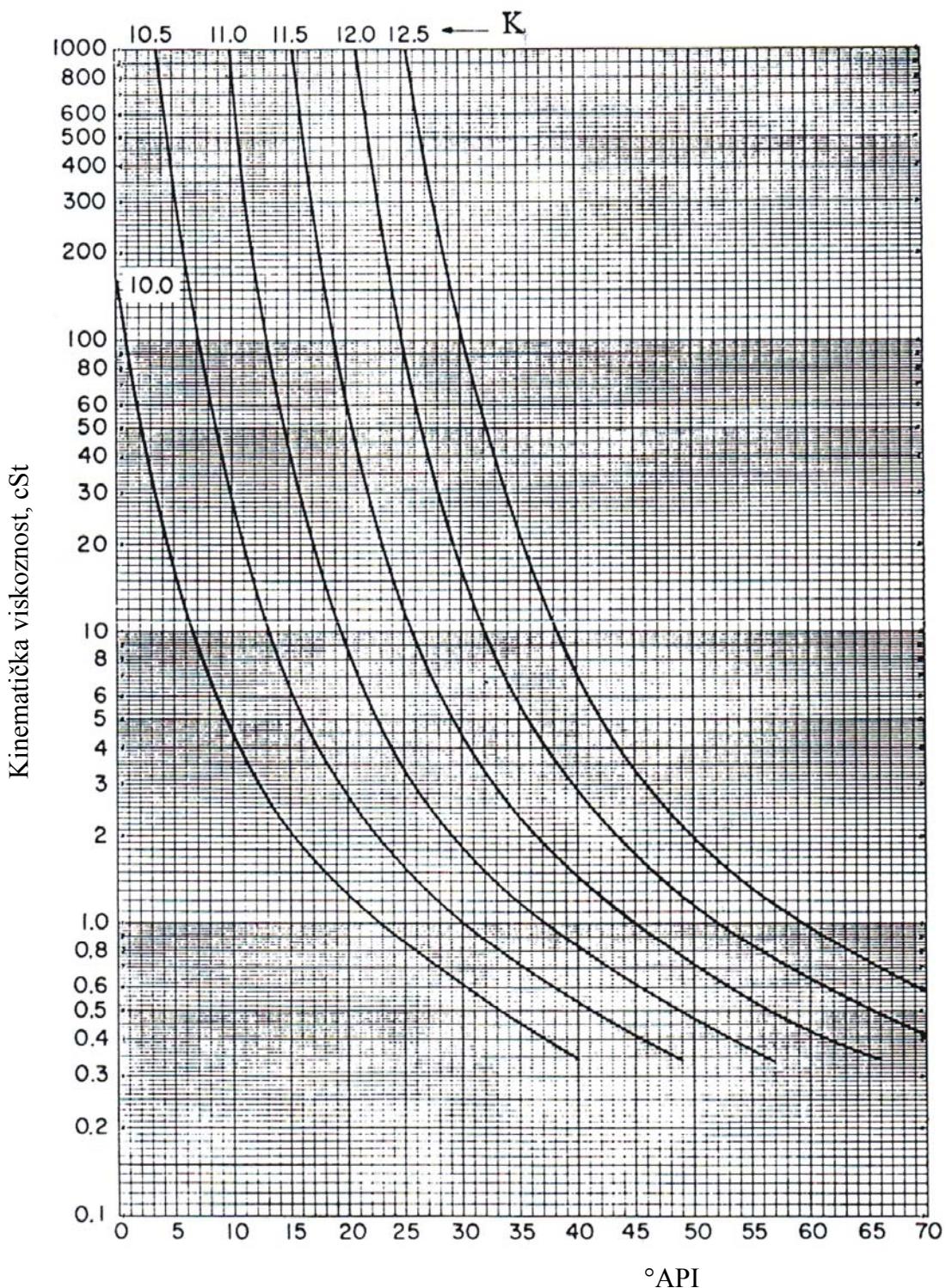
$$T_c = T_v + \Delta T_c \quad (1.25.)$$



SLIKA 1.15. Dijagram za određivanje korekcijskog člana za izračunavanje prosječnih temperatura vrenja T_m, T_c i T_w



SLIKA 1.16. Nomogram za određivanje karakteracijskog broja K pomoću ${}^{\circ}\text{API}$ i kubične prosječne temperature vrenja T_c



SLIKA 1.17. Nomogram za određivanje karakterizacijskog broja K pomoću ${}^{\circ}\text{API}$ i kinematičke viskoznosti pri $38\text{ }{}^{\circ}\text{C}$.

1.3. Struktorna grupna analiza

1.3.1. Uvod

Metode kromatografskih analiza danas imaju vrlo široku uporabu u identifikaciji nafte i njenih proizvoda, ali sa značajnim ograničenjima i problemima kada su u pitanju analize teških neisparljivih frakcija. Naime, broj mogućih komponenata u određenom području raste s porastom molekulske mase, uz istodobno smanjenje razlika u fizikalnim značajkama među izomernim strukturama. To ograničava učinkovitost kromatografske analize, pa je bez prethodne frakcionacije, potpuna identifikacija komponenata praktički nemoguća.

Naftu i njezine produkte uobičajeno je promatrati kao smjese ugljikovodika aromatskog, parafinskog i naftenskog tipa, pri čemu značajke pojedine frakcije (molekulska masa, C/H omjer, gustoća...) predstavljaju statistički prosjek značajki pojedinih komponenata te smjese. Ove činjenice daju značaj metodama strukturno grupne analize, kojima se određuje statistička raspodjela strukturnih elemenata naftne frakcije, ne uzimajući u obzir način na koji su ti elementi kombinirani u molekulama. Tako, strukturno grupne analize kao metode identifikacije zauzimaju poziciju između elementarnih analiza, u kojima su atomi komponente, te analiza molekularnog tipa, s pojedinačnim ugljikovodicima kao osnovnim komponentama.

Temeljna ideja metoda strukturno grupne analize proizlazi iz činjenice da su ugljikovodične molekule u frakcijama nafte općenito složene u svojoj strukturi, kao i u fizikalnim svojstvima. Uobičajeno, molekula ugljikovodika u teškoj frakciji nafte sadrži kondenzirane aromatske i naftenske prstenove, povezane s parafinskim bočnim lancima, što daje bitnu obilježbu kemijskim i fizikalnim svojstvima. Budući da se ove molekule ne mogu smatrati čisto parafinskim, aromatskim ili naftenskim, logičan pristup je izražavanje sastava frakcije preko određenih strukturnih grupa.

Temeljem ove ideje Waterman i suradnici razvili su “*Direktnu*” *metodu*, koja se sastojala od eksperimentalnog određivanja prosječne molekulske mase, te postotka ugljika i vodika elementarnom analizom, prije i nakon postupka hidriranja. Iz dobivenih podataka bilo je moguće odrediti: postotak ugljika u aromatskoj strukturi ($\%C_A$), ukupni broj prstenova po molekuli (R_T), postotak ugljika u cikličkim strukturama ($\%C_R$) i srednji broj aromatskih prstenova po molekuli (R_A). Ostali strukturni elementi, $\%C_P$ (postotak

ugljika u parafinskoj strukturi), $\%C_N$ (postotak ugljika u naftenskoj strukturi) i R_N (srednji broj naftenskih prstenova), dobiveni su iz razlike gore izračunatih vrijednosti.

Pojednostavljenje “*Direktne metode*” predstavlja Waterman-ova “*Ring*” analiza iz 1932 godine, prema kojoj se mogao odrediti sadržaj aromatskih i naftenskih prstenova, te bočnih parafinskih lanaca, pomoću eksperimentalnih podataka za indeks refrakcije, molekulsku masu, gustoću i anilinsku točku, bez primjene postupka hidriranja. Leenderste-u je 1944 godine uspjelo izbjegći eksperimentalno određivanje anilinske točke. Uz pomoć dijagrama bilo je moguće odrediti sadržaj prstenova i raspodjelu ugljika, koristeći molekulsku masu, gustoću i indeks refrakcije. Ova je metoda u literaturi poznata pod nazivom “*Metoda gustoće*”.

***n - d - M* metoda**

Princip i primjena metode

Istraživanja Tadem-a iz 1947 godine u području metoda strukturno grupne analize rezultirala su poboljšanjima prethodnih metoda, a temeljena su na otkriću linearnih ovisnosti između sastava i fizikalnih značajki naftne frakcije. Ova metoda pruža postupak za određivanje *raspodjele ugljika i sadržaja prstenova različitih naftnih frakcija*. Pritom, pojam raspodjele ugljika označava postotak ugljika u aromatskim ($\%C_A$), naftenskim ($\%C_N$) i parafinskim ($\%C_P$) strukturama. Ugljik u parafinskoj strukturi uključuje ugljik čisto parafinskih molekula, kao i ugljik u alkilnim grupama, povezanim s drugim strukturnim elementima. Sadržaj prstenova pojmovno označava ukupni broj prstenova po molekuli (R_T), kao i prosječan broj aromatskih (R_A) te naftenskih (R_N) prstenova po molekuli.

Metoda se temelji na eksperimentalnom određivanju triju fizikalnih značajki naftne frakcije; gustoće (d), indeksa refrakcije (n) i molekulske mase (M). Primjenom tih podataka, povezanih s pojedinim strukturnim elementima u jednostavne empirijske izraze, izračunavaju se vrijednosti za: $\%C_A$, $\%C_R$, R_A i R_T . Preostali strukturni podaci, $\%C_P$, $\%C_N$ i R_N dobivaju se iz odgovarajućih razlika.

Ova metoda namjenjena je posebno za naftne destilatne frakcije iznad područja benzina, te za slične proizvode nakon ekstrakcije, hidriranja ili nekih drugih postupaka. Valjanost metode provjerena je za naftne frakcije sljedećih značajki:

$$\%C_R \leq 75\% \quad \%C_A \leq 1.5\%C_N \quad M \geq 194$$

Iako prisutnost heteroatomova utječe nepoželjno na točnost metode, ona je ipak primjenjiva na uzorke koji sadrže do 2% sumpora, 0.5% kisika i 0.5% dušika.

1.3.2. Zadatak

Uz pomoć eksperimentalno dobivenih vrijednosti za indeks refrakcije (n), gustoću (d) i molekulsku masu (M) izračunati strukturno grupne podatke ($\% C_A$, $\% C_R$, R_T i R_A) uz pomoć jednadžbi u tablici 1.21.. Preostale podatke ($\% C_P$, $\% C_N$ i R_N) izračunati pomoću jednadžbi 1.26.-1.28.. Iste podatke odrediti koristeći se nomogramima (slike 1.19.-1.22.), te usporediti dobivene rezultate.

1.3.3. Eksperimentalni postupak

Postupak izračunavanja strukturno grupnih podataka u skladu sa standardnom metodom, uključuje prethodno eksperimentalno određivanje gustoće, indeksa refrakcije i molekulske mase, također prema odgovarajućim standardima. Postupak se uobičajeno provodi na temperaturi pri 20°C , a sa jako viskoznim uzorcima pri 70°C .

Gustoća i indeks refrakcije određuju se prema standardnim metodama (pogl. 1.1.1 i 1.1.3.) Molekulska masa se određuje primjenom nomograma (slika 1.18.), uz pomoć vrijednosti za srednju prosječnu temperaturu vrenja (T_s) i relativnu gustoću na 15.56°C . Postupak određivanja T_s opisan je u pogl. 1.2.

Za eksperimentalno određivanje molekulske mase koriste se podaci za viskoznosti na definiranim temperaturama (38°C i 99°C) (pogl. 1.1.4.), a čitav postupak se provodi prema odgovarajućoj standardnoj metodi.

1.3.4. Obrada rezultata

Koristeći eksperimentalne podatke, računaju se uz pomoć empirijskih izraza (tablica 1.20.) svi potrebni strukturno grupni podaci; postotak ugljika u aromatskoj ($\%C_A$) i cikličkoj ($\%C_R$) strukturi, te prosječan ukupni broj prstenova (R_T), kao i aromatskih prstenova (R_A) po molekuli. Postotak ugljika u parafinskoj i naftenskoj strukturi, te broj naftenskih prstenova po molekuli računaju se iz razlika:

$$\%C_P = 100 - \%C_R \quad (1.26.)$$

$$\%C_N = \%C_R - \%C_A \quad (1.27.)$$

$$R_N = R_T - R_A \quad (1.28.)$$

Računski postupak temelji se na jednostavnim relacijama između molekulske mase M , vrijednosti Δd , kao razlike između gustoće uzorka i gustoće pretpostavljenog graničnog parafina beskonačne dužine lanca, te vrijednosti Δn koja označava istu tu razliku za indeks refrakcije. Za granični parafin uzete su slijedeće fizikalne konstante:

$$n_D^{20} = 1.4570 \quad d^{20} = 0.8510$$

$$n_D^{70} = 1.4600 \quad d^{70} = 0.8280$$

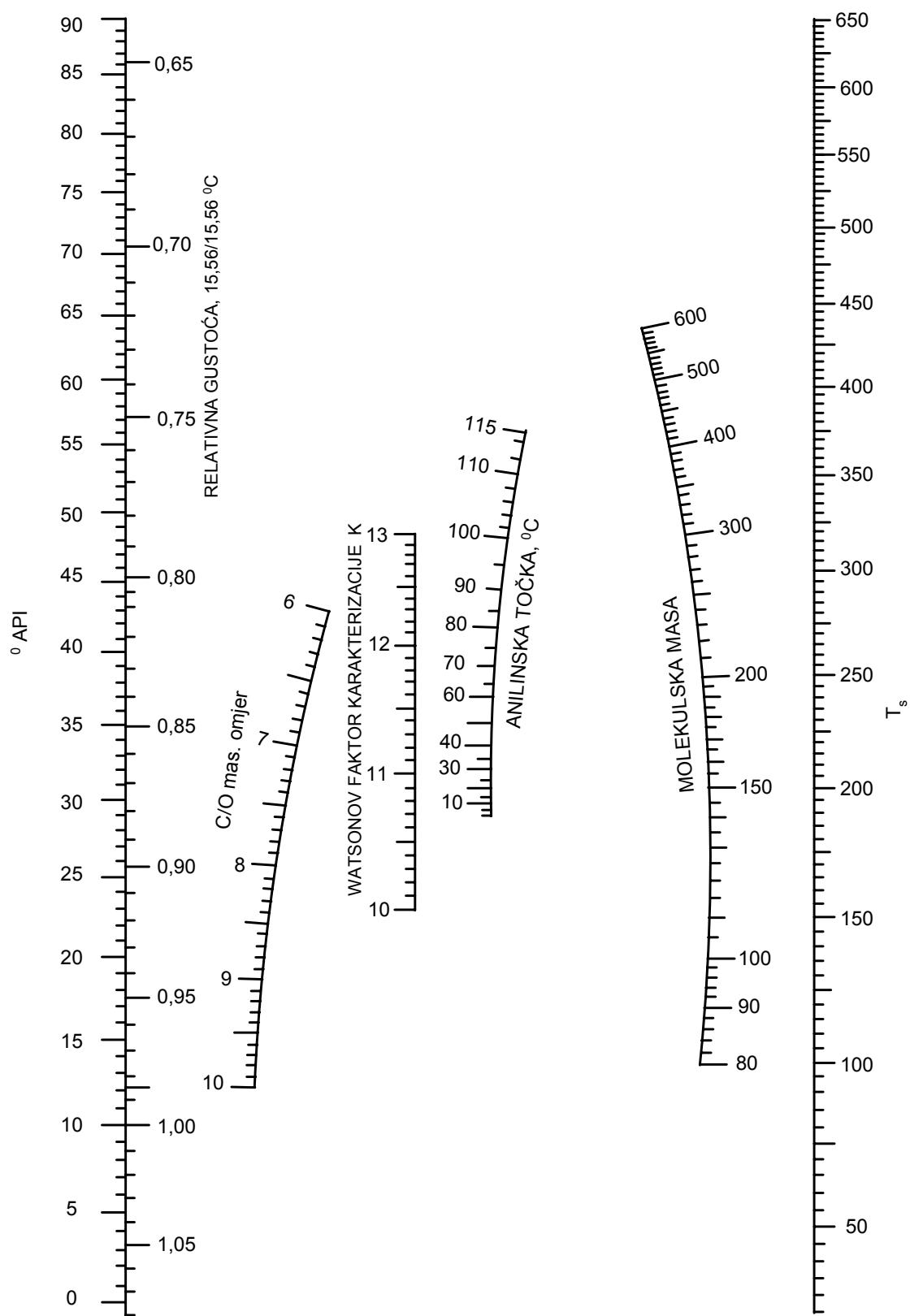
Kod izvođenja formula za svaku pojedinu veličinu primijenjene su dvije različite jednadžbe, budući da čitavo područje nije moguće zadovoljavajuće točno opisati jednom jednadžbom. To je uglavnom povezano sa činjenicom da srednji broj ugljikovih atoma po pojedinačnom prstenu opada s porastom broja kondenziranih prstenova.

Strukturno grupni podaci izračunati uz pomoć empirijskih izraza u tablici 1.20., mogu se također odrediti korištenjem odgovarajućih nomograma. Slike 1.19.-1.22. prikazuju nomograme za određivanje $\%C_A$, $\%C_R$, R_T i R_A , primjenom eksperimentalno određenih fizikalnih značajki n , d i M pri temperaturi od 20 °C.

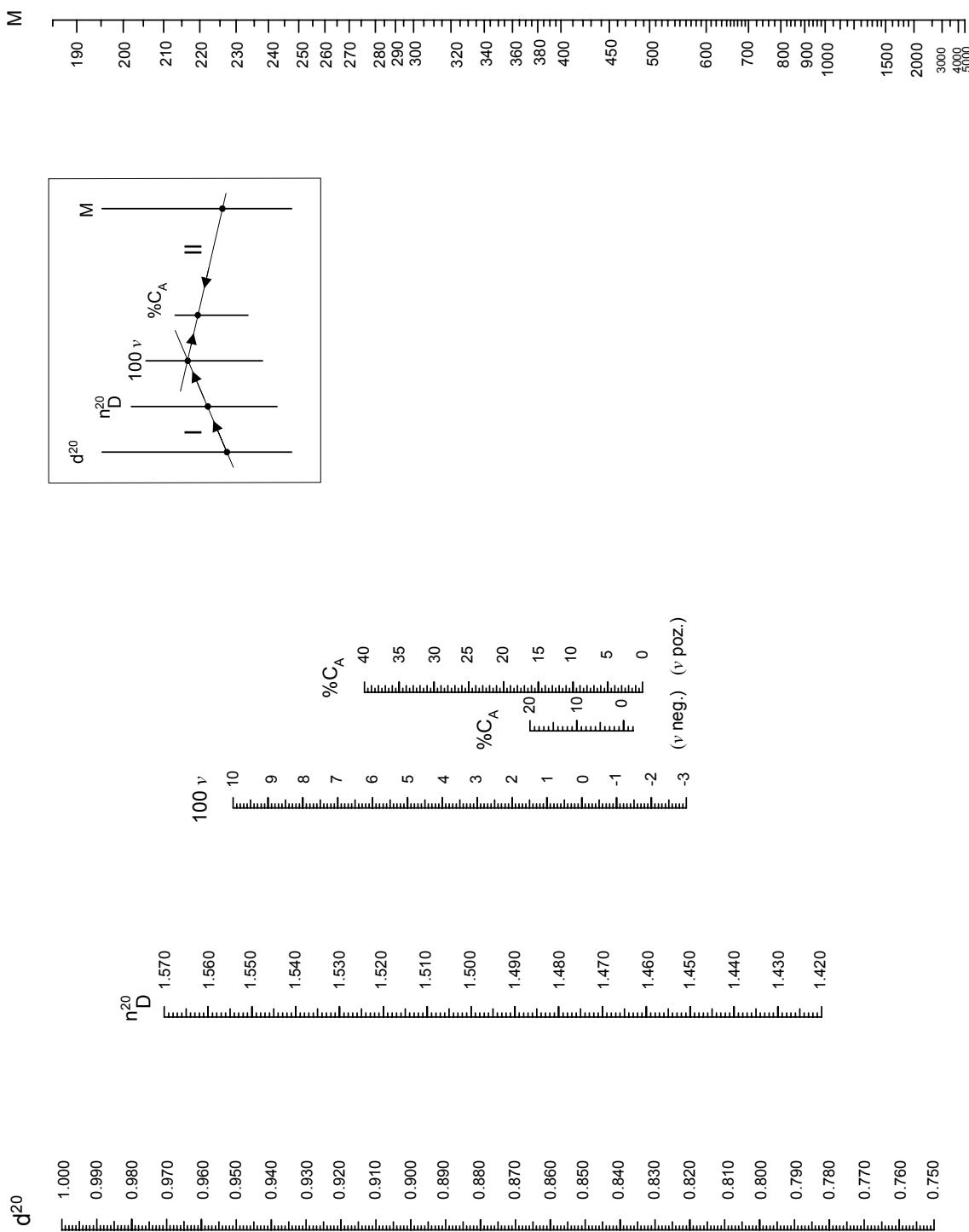
TABLICA 1.20. Jednadžbe za računanje strukturno grupnih podataka

prema $n-d-M$ metodi

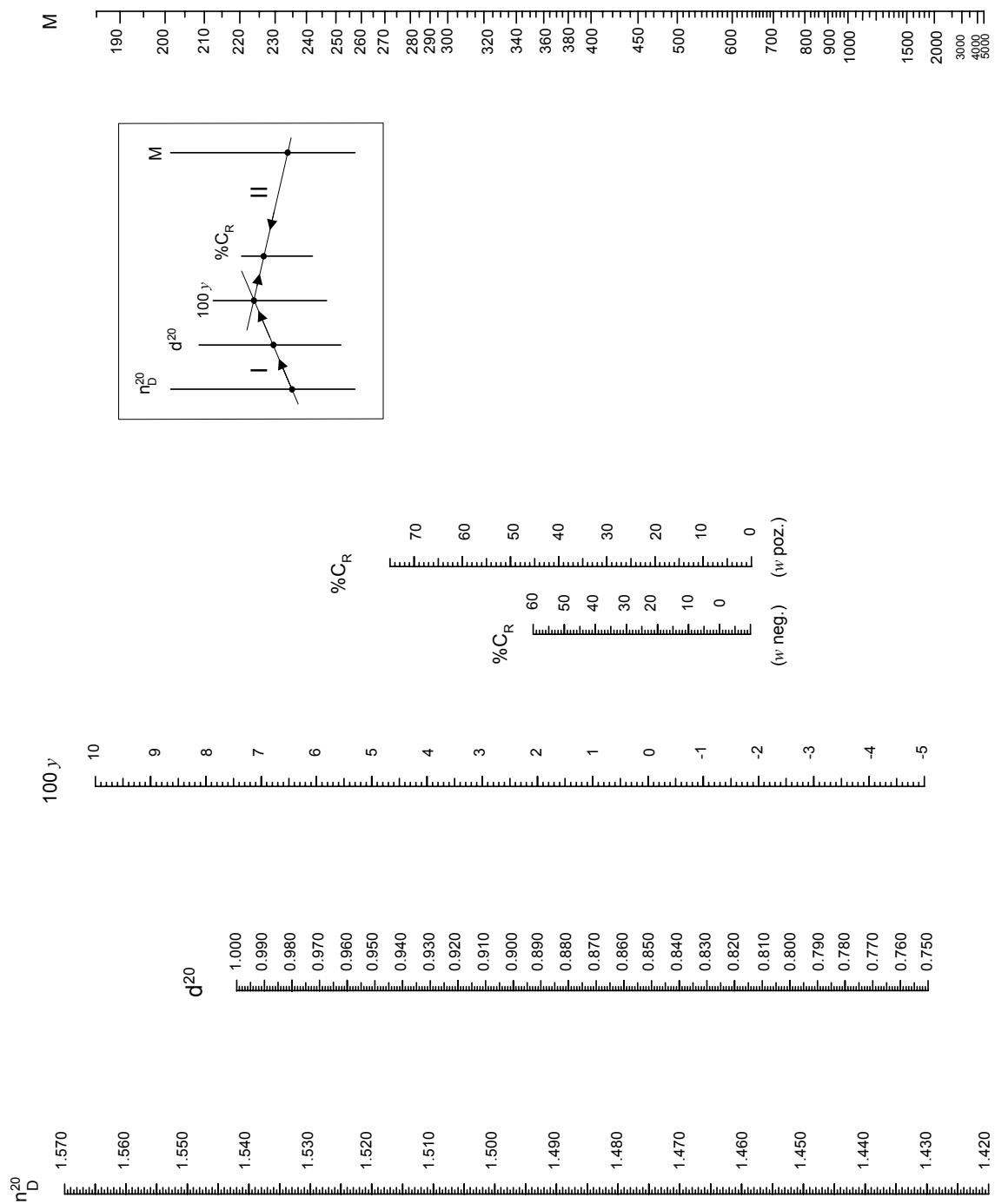
Mjerenja pri 20 °C	Mjerenja pri 70 °C
$v = 2.51(n - 1.4750) - (d - 0.8510)$ $w = (d - 0.8510) - 1.11(n - 1.4750)$	$x = 2.42(n - 1.4600) - (d - 0.8280)$ $y = (d - 0.8280) - 1.11(n - 1.4600)$
$\%C_A$ ako je v pozitivno: $\%C_A = 430v + 3660/M$ ako je v negativno: $\%C_A = 430v + 3660/M$	$\%C_A$ ako je x pozitivно: $\%C_A = 410x + 3660/M$ ako je x negativно: $\%C_A = 720x + 3660/M$
$\%C_R$ ako je w pozitivно: $\%C_R = 820w - 3S + 10\ 000/M$ ako je w negativно: $\%C_R = 1440w - 3S + 10\ 600/M$	$\%C_R$ ako je y pozитивно: $\%C_R = 775y - 3S + 1150/M$ ako je y негативно: $\%C_R = 1400y - 3S + 12100/M$
R_A ako je v pozitivно: $R_A = 0.44 + 0.055Mv$ ako je v negativно: $R_A = 0.44 + 0.080Mv$	R_A ako je x pozитивно: $R_A = 0.41 + 0.055Mx$ ako je x негативно: $R_A = 0.41 + 0.080Mx$
R_T ako je w pozитивно: $R_T = 1.33 + 0.146M(w-0.005S)$ ako je w негативно: $R_T = 1.33 + 0.180M(w-0.005S)$	R_T ako je y pozитивно: $R_T = 1.55 + 0.146M(y-0.005S)$ ako je y негативно: $R_T = 1.55 + 0.180M(y-0.005S)$



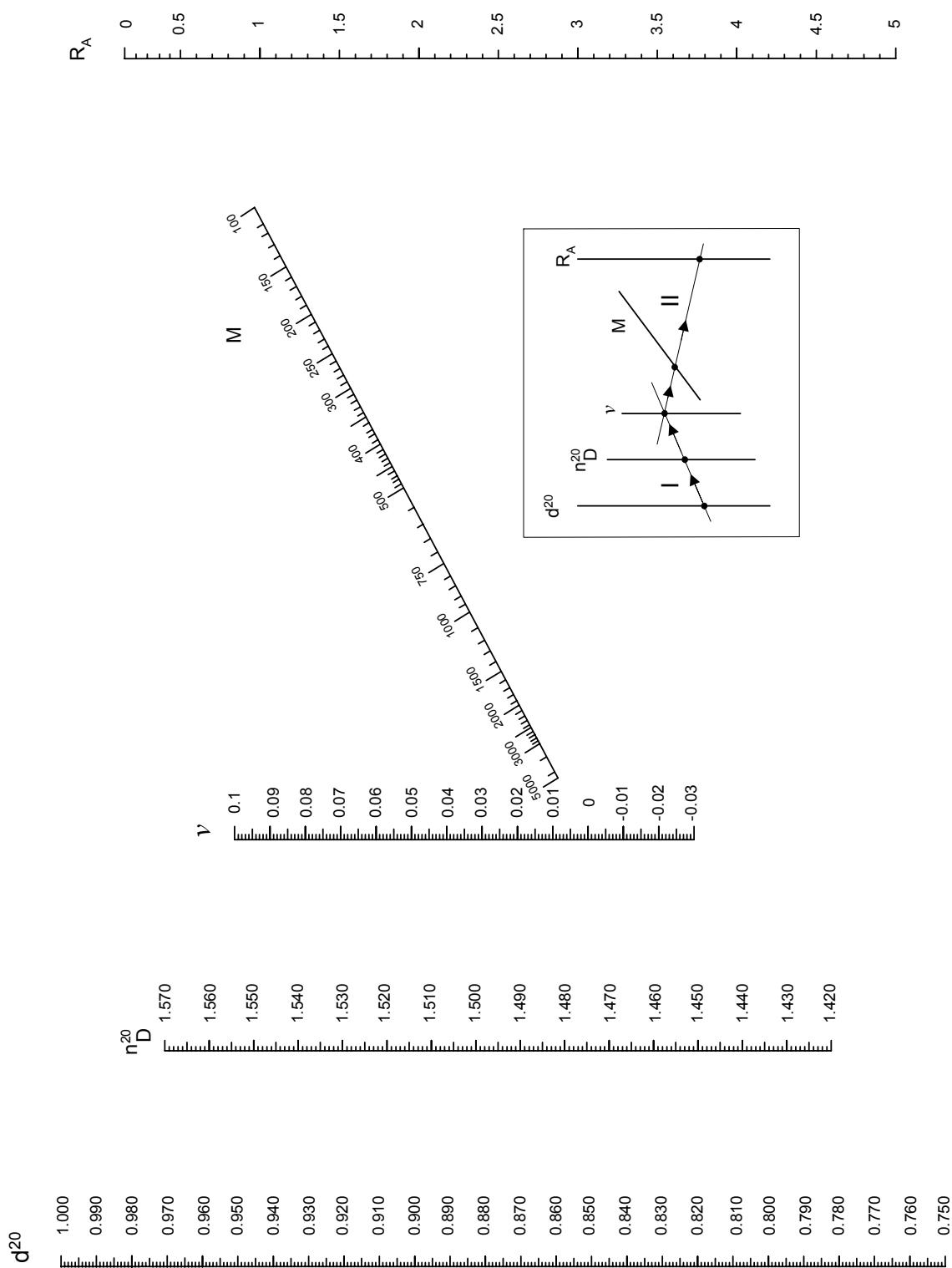
SLIKA 1.18. Nomogram za određivanje molekulske mase pomoću °API i srednje prosječne temperature vrenja T_s



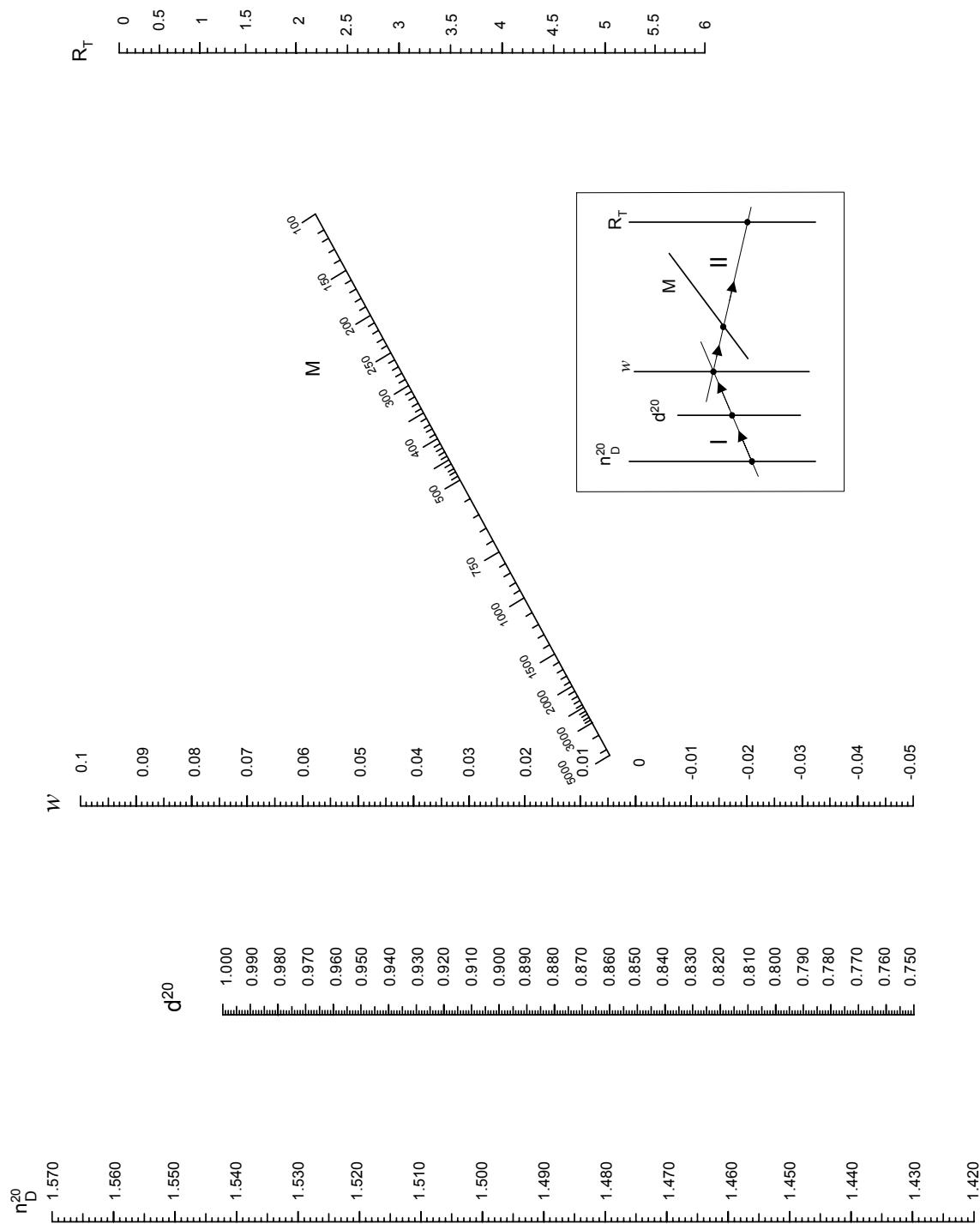
SLIKA 1.19. Nomogram za određivanje raspodjele ugljika u aromatskim strukturama
(%C_A)



SLIKA 1.20. Nomogram za određivanje raspodjele ugljika u cikličkim strukturama
(% C_R)



SLIKA 1.21. Nomogram za određivanje srednjeg broja aromatskih prstenova po molekuli (R_A)



SLIKA 1.22. Nomogram za određivanje srednjeg ukupnog broja prstenova po molekuli (R_T)

1.4. Primjenske karakteristike dieselskog goriva

1.4.1. Uvod

Cetanski broj – standardna jedinica za ocjenu kakvoće dieselskog goriva kao pokazatelj sklonosti zapaljenja u stublini motora. Kakvoća zapaljenja izražena cetanskim brojem određuje se uspoređivanjem goriva sa smjesom cetana i alfametilnaftalena u jednocilindričnom motoru. U toj podjeli cetan, kao ugljikovodik visoke kakvoće zapaljenja označen je na skali cetanskih brojeva sa 100 (sto), a alfametilnaftalen, kao ugljikovodik niske kakvoće zapaljivosti označen je sa 0 (nula). Smjese ovih ugljikovodika predstavljaju međukvalitetu, a cetanski broj označava postotak cetana u toj smjesi. Cetanski broj dieselskog goriva ovisi o kemijskom sastavu, kod čega parafini povećavaju, a aromati smanjuju njegovu vrijednost.

Cetanski indeks (CI) – brojčani pokazatelj sposobnosti paljenja goriva u dieselskom motoru. U vrlo dobrom je slaganju s cetanskim brojem, a izračunava se iz podataka *ASTM* destilacije i gustoće.

Dieselski indeks (DI) – broj koji ukazuje na sposobnost paljenja dieselskih goriva, ali je manje blizu cetanskom broju od cetanskog indeksa, i time lošiji pokazatelj. Izračunava se iz relativne gustoće i anilinske točke.

A. Cetanski indeks

Ovaj standardni postupak primjenjuje se za izračunavanje cetanskog indeksa srednje destilatnih goriva naftnog podrijetla (dieselska goriva), a nije primjenjiv za goriva koja sadrže aditive za povećanje cetanskog broja. Primjena standarda određena je svojstvima goriva, koja se nalaze u području prikazanom u tablici 1.21..

Unutar preporučenog područja cetanskog broja (32.5 - 56.5) očekivana pogreška predviđanja uz pomoć ove metode biti će manja od ± 2 cetanska broja za 65 % destilatnih goriva.

TABLICA 1.21.Preporučena područja svojstava goriva prema zahtjevima metode

Svojstvo goriva	Preporučeno područje
Cetanski broj	32.5 - 56.5
Gustoća, 15°C , kgm^{-3}	805.0 - 895.0
Destilacija:	
Temperatura za 10% predestiliranog, $^{\circ}\text{C}$	171 - 259
Temperatura za 50% predestiliranog, $^{\circ}\text{C}$	212 - 308
Temperatura za 90% predestiliranog, $^{\circ}\text{C}$	251 - 363

1.4.2. Zadatak

Primjenom opisanih standardnih postupaka odrediti vrijednosti cetanskog i dieselskog indeksa na temelju eksperimentalnih podataka za gustoću i destilaciju zadanoj uzorku dieselskog goriva.

1.4.3. Eksperimentalni postupak

Potrebno je odrediti gustoću uzorka standardnim postupkom (pogl. 1.1.1.), kao i temperature kod kojih predestilira 10 %, 50 % i 90 % uzorka, tijekom ASTM destilacije, korigirane na standardni barometarski tlak (pogl. 1.1.2.).

1.4.4. Obrada rezultata

Izračunavanje cetanskog indeksa treba provesti na slijedeća dva načina:

- Upotrebom jednadžbe u koju se uvrštavaju dobiveni eksperimentalni podaci za gustoću i destilaciju

$$\begin{aligned}
 CI = & 45.2 + 0.0892 T_{10N} + (0.131 + 0.901 B)T_{50N} + \\
 & + (0.0523 - 0.42 B)T_{90N} + 0.00049(T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + \\
 & + 107 B + 60 B^2
 \end{aligned} \tag{1.29.}$$

gdje je:

$$T_{10N} = T_{10} - 215$$

$$T_{50N} = T_{50} - 260$$

$$T_{90N} = T_{90} - 310$$

T_{10} temperatura za 10 % predestiliranog, °C

T_{50} temperatura za 50 % predestiliranog, °C

T_{90} temperatura za 90 % predestiliranog, °C

$$B = [\exp(-0.0035 D_N)] - 1$$

$$D_N = D - 850$$

D - gustoća kod 15 °C, kgm^{-3}

2. Upotrebom nomograma na slikama 1.23., 1.24. i 1.25..

- Koristeći podatke za gustoću i 50 % - tnu točku destilacije, očitati cetanski indeks iz nomograma na slici 1.23..
- Uvrstiti vrijednosti za gustoću i 90 % - tnu točku destilacije, te odrediti faktor korekcije za odstupanja ovih parametara od prosječnih vrijednosti, uz pomoć nomograma na slici 1.24..
- Uvrstiti vrijednosti za 10 %-tnu i 90 %-tnu točku destilacije i odrediti drugi faktor korekcije za odstupanja ovih parametara od prosječnih vrijednosti, koristeći nomogram na slici 1.25..
- Određenoj vrijednosti cetanskog indeksa (slika 1.23.) dodati korekcijske faktore (slike 1.24. i 1.25.) da bi se dobila konačna vrijednost cetanskog indeksa.

Primjer:

Eksperimentalno određena svojstva goriva:

Gustoća, 15 °C, kgm^{-3}	860.0
Temperatura za 10 % predestiliranog, °C	220
Temperatura za 50 % predestiliranog, °C	290
Temperatura za 90 % predestiliranog, °C	340

Cetanski indeks CI :

Vrijednost sa slike 1.23.	44.1
Korekcija sa slike 1.24.	+0.4
Korekcija sa slike 1.25.	+1.5
<hr/>	
	$CI = 46.0$

B. Dieselski indeks

Postupak izračunavanja provodi se u skladu sa standardnom metodom, koja uključuje eksperimentalno određivanje:

- relativne gustoće d 15.56/15.56 uzorka u skladu s postupkom opisanim u pogl. 1.1.1.
- anilinske točke prema postupku opisanom u pogl. 1.1.5.

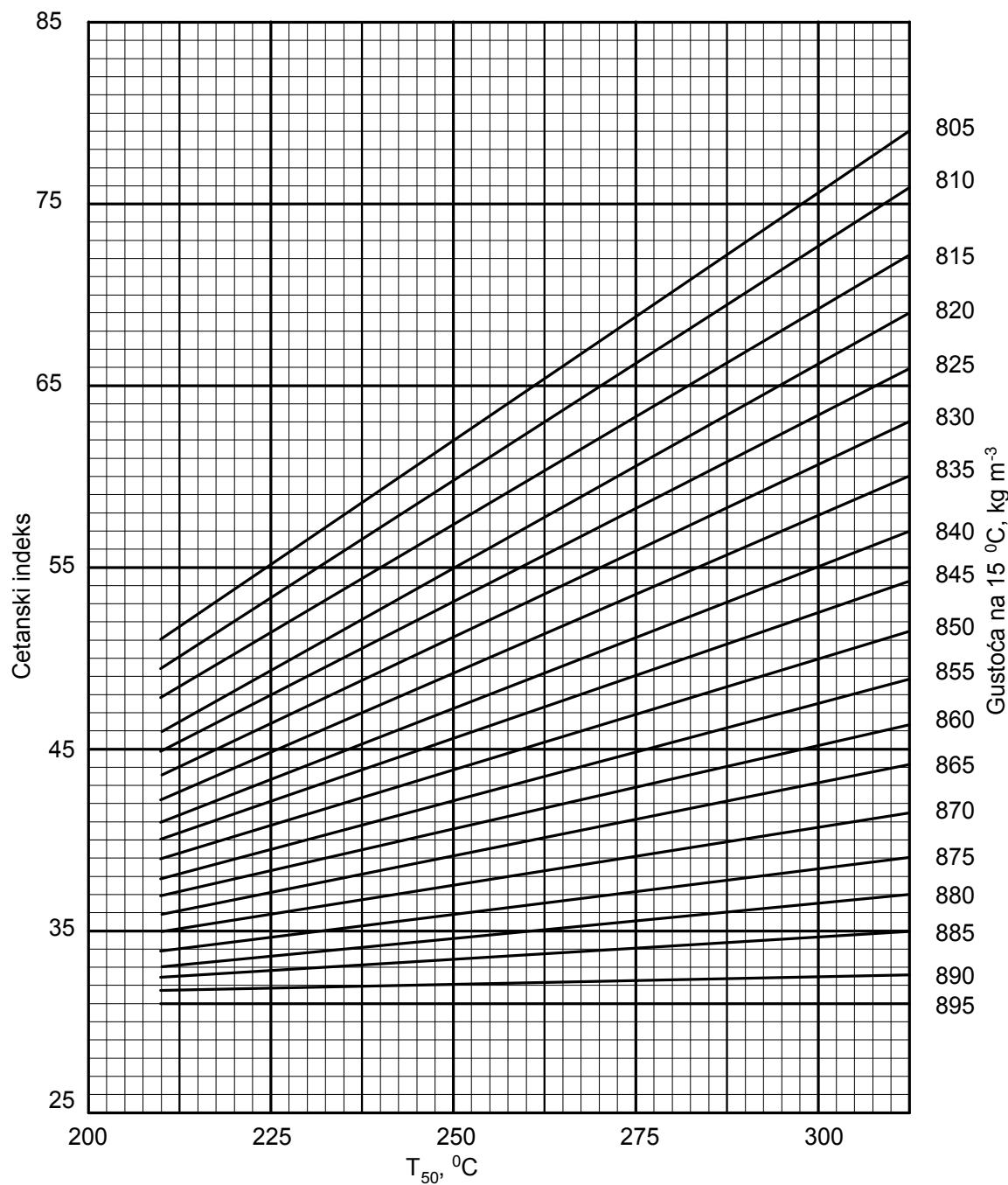
Dieselski indeks računa se pomoću jednadžbe, u koju su uvršteni eksperimentalni podaci za anilinsku točku i ${}^{\circ}API$.

$$DI = {}^{\circ}API \times A / 100 \quad (1.30.)$$

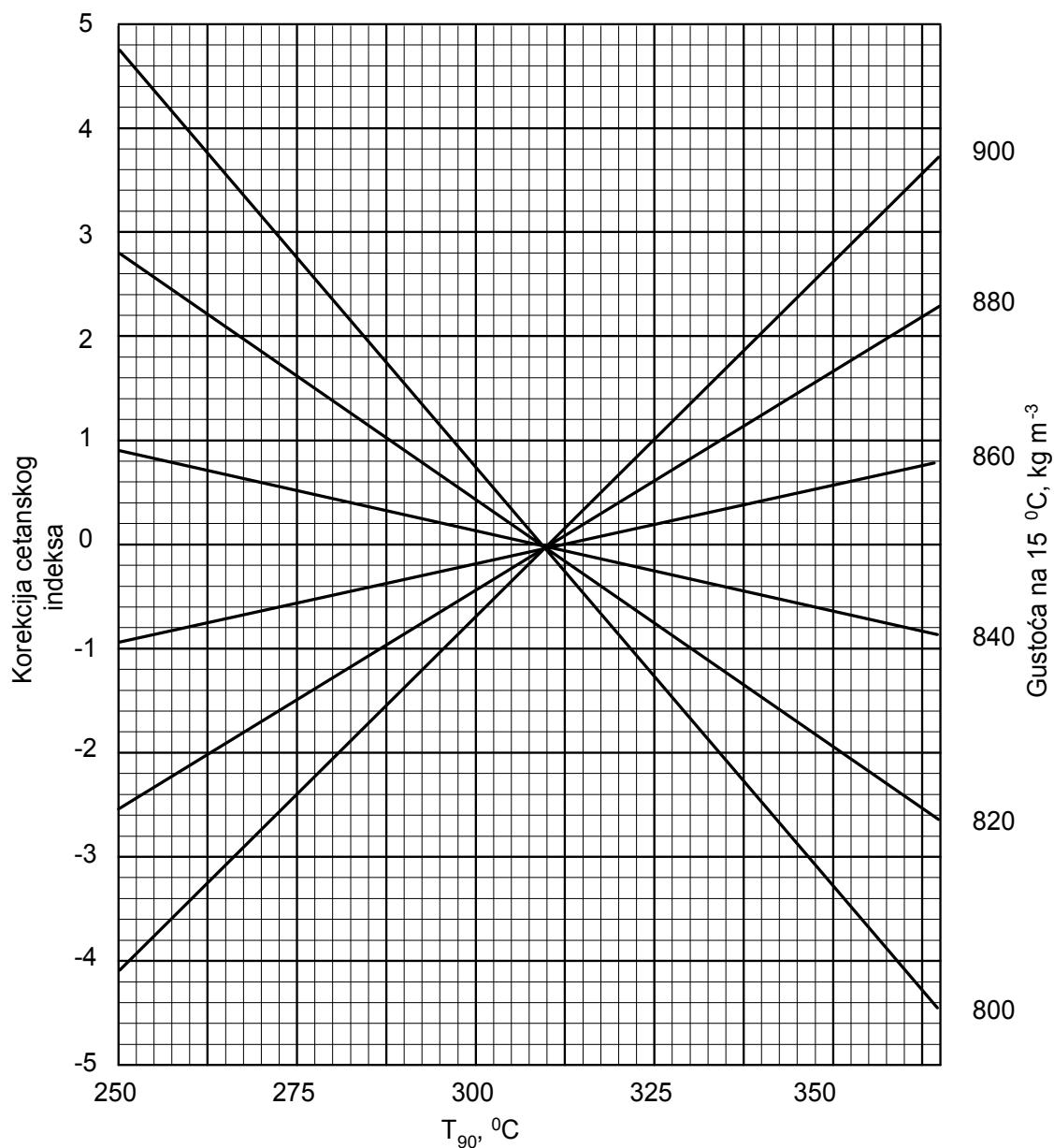
gdje je:

DI- dieselski indeks

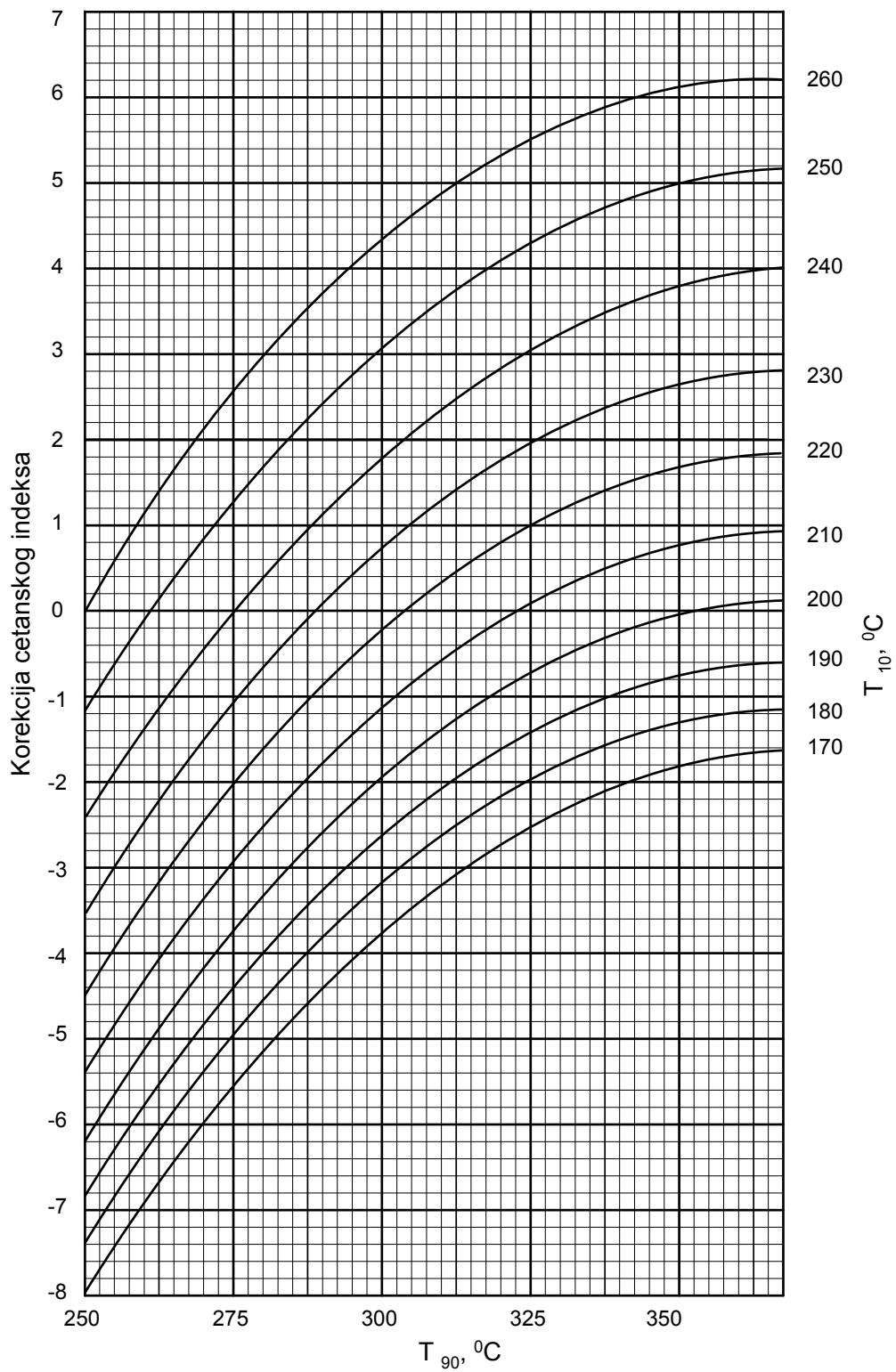
A- anilinska točka, ${}^{\circ}C$



SLIKA 1.23. Nomogram za određivanje cetanskog indeksa uz pomoć gustoće i temperature za 50% predestiliranog uzorka.



SLIKA 1.24. Nomogram za određivanje 1. korekcijskog člana u postupku računanja cetanskog indeksa.



SLIKA 1.25. Nomogram za određivanje 2. korekcijskog člana u postupku računanja cetanskog indeksa

2. PROCESNI ČIMBENICI PRERADE NAFTE

2.1 Katalitičko krekiranje plinskog ulja – test katalitičke mikroaktivnosti (MAT)

2.1.1. Katalitička svojstva FCC katalizatora

Testiranje katalizatora za katalitičko krekiranje provodi se uz pomoć većeg broja različitih metoda, koje se temelje na ocjeni njegovih fizikalno-kemijskih i katalitičkih svojstava. Katalitička aktivnost i selektivnost primarno su vezane uz kemijski sastav, pri čemu analize, uz ostalo, obuhvaćaju udjele Al_2O_3 i RE_2O_3 , te sadržaj prisutnih metala (Ni, V, Na, Fe...).

Osim o kemijskom sastavu, katalitička svojstva također ovise i o fizikalnim značajkama katalizatora kao što su: površina matrične i zeolitne komponente, volumen pora, nasipna gustoća i raspodjela čestica. Budući da tijekom procesa katalitičkog krekiranja, u uvjetima povišenih temperatura i uz prisutnost vodene pare, dolazi do uništavanja zeolitne komponente, što se očituje smanjenjem katalitičke površine, bitna značajka *FCC* katalizatora je njegova otpornost prema hidrotermičkoj deaktivaciji. Također je od velike važnosti mehanička otpornost katalizatora, kako u uvjetima odvijanja procesa katalitičkog krekiranja, tako i u uvjetima transporta i čuvanja katalizatora.

Tijekom razvoja procesa katalitičkog krekiranja primjenjivan je veći broj različitih metoda testiranja, pa je među *klasičnim* metodama od 1938 godine korišten tzv. *CAT* test (eng. catalytic activity test). Ova metoda testiranja aktivnosti katalizatora katalitičkog krekiranja doživjela je veći broj modifikacija koje su bile usmjerene približavanju procesnim uvjetima primjene katalizatora u industrijskom mjerilu. U kasnijem periodu pojavile su se metode testiranja u fluidiziranom sloju, a danas su u primjeni nezamjenljive mikroreaktorske metode. Prvi test katalitičke aktivnosti u mikroreaktorskoj izvedbi razvila je tvrtka Davison, te je on danas u različitim izvedbama poznat i široko primjenjivan kao *MAT* test (eng. microactivity test). Prednosti ovih metoda u odnosu na prethodne su, uz nisku cijenu i jednostavnost primjene, mogućnosti dobivanja velikog broja informacija vezanih uz katalitičku aktivnost i selektivnost, kao i utjecaje sirovine i procesnih parametara.

U postupku testiranja katalizatora od velike je važnosti ocjena njegove katalitičke sposobnosti, koja se uglavnom definira preko aktivnosti i selektivnosti. Za testiranje ovih svojstava katalizatora, kako je već istaknuto, koristi se standardizirani postupak poznat pod nazivom *MAT* test, koji osim katalitičkih svojstava, pruža široke mogućnosti ocjene utjecaja sirovine i procesnih parametara.

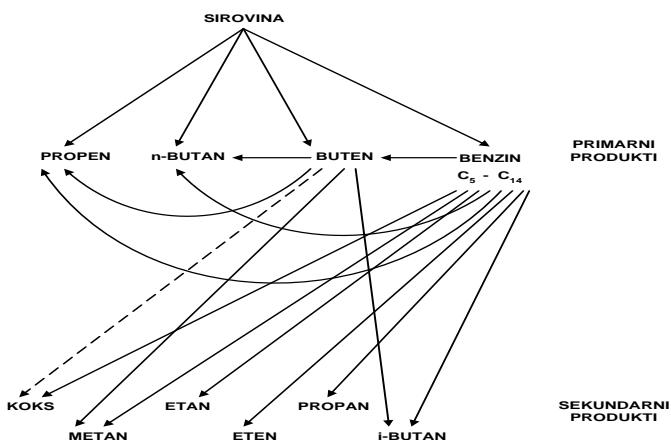
Aktivnost ravnotežnog katalizatora izražava se kao konverzija (mas.%) postignuta za uzorak katalizatora u standardnom *MAT* postupku, sa standardnom sirovinom. Budući da je ta vrijednost konverzije postignuta na dekoksiranom uzorku pri standardnim uvjetima, svaka promjena aktivnosti vezana je isključivo uz katalizator.

Značajni podaci mogu se dobiti *MAT* postupkom mjeranjem količine nastalog vodika ili koksa na katalizatoru.

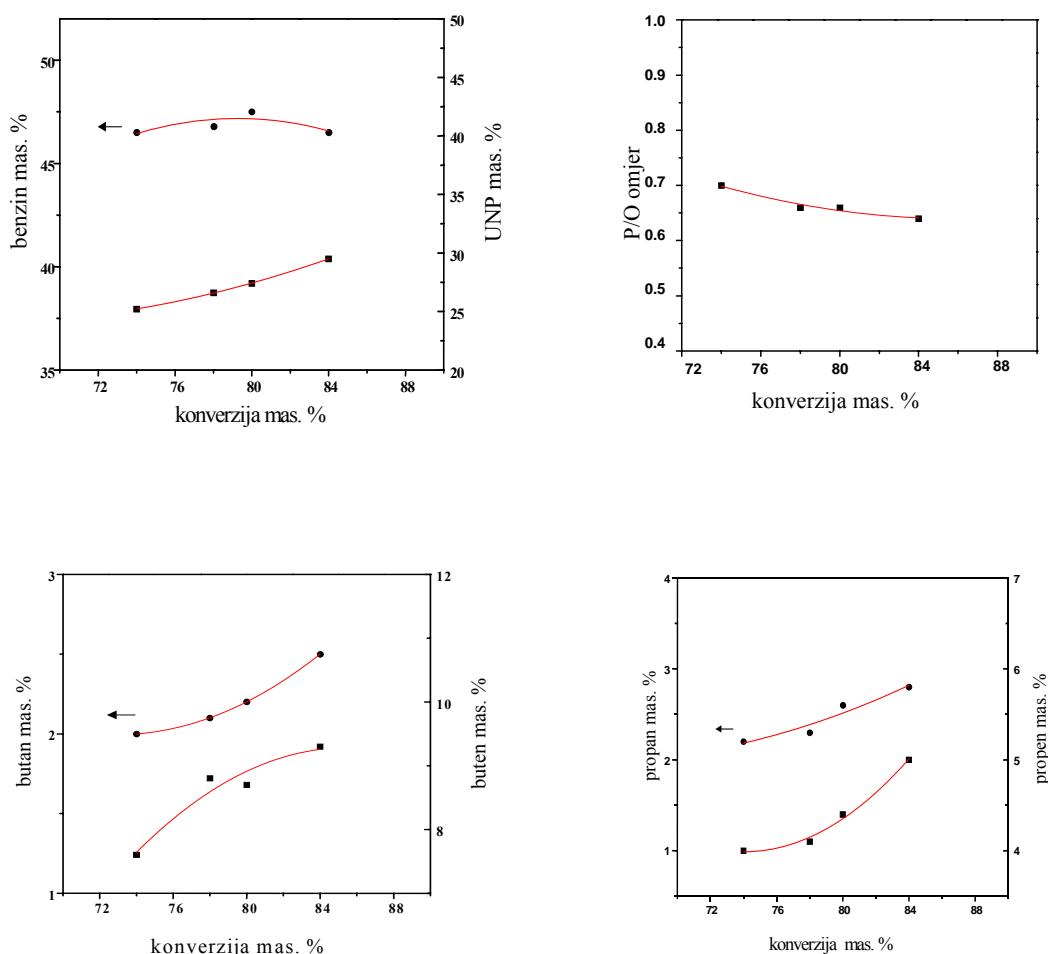
Koksni i plinski faktor pokazatelji su koksne i plinske selektivnosti ravnotežnog katalizatora u usporedbi s deaktiviranim referentnim katalizatorom, pri istom stupnju konverzije. S obzirom da plinski produkt i koks sudjeluju u ukupnoj konverziji, spomenute veličine važno je utvrditi, posebno ako se ocjena katalizatora provodi s obzirom na aktivnost matrice i toleranciju prema metalima. Međutim, s obzirom na kompleksnost procesa katalitičkog krekiranja, ovakav pristup je nedostatan, pa se *MAT* test koristi za puno detaljniju ocjenu katalitičke selektivnosti. Naime, poznato je da su prinosi i sastav pojedinih frakcija u procesu katalitičkog krekiranja uvjetovani velikim brojem reakcija, koje se odvijaju mehanizmom karbokationa na kiselim katalitički aktivnim centrima, a među kojima su od posebne važnosti reakcije krekiranja, prijelaza vodika i izomerizacije. Krekiranjem plinskog ulja, spomenutim reakcijama, nastaje veći broj primarnih i sekundarnih produkata, u skladu sa shematskim prikazom na slici 2.1..

Za navedene primarne i sekundarne produkte krekiranja, koji mogu biti stabilni ili nestabilni, *MAT* postupkom dobivene krivulje ovisnosti prinos-konverzije (krivulje selektivnosti), kvalitativno su slične za dani produkt u svim reakcijskim shemama.

Na temelju njih, za svaku pojedinačnu frakciju ili ugljikovodik u sastavu neke frakcije (slika 2.2.), moguće je usporediti ispitivane katalizatore ili sirovine, te donijeti prosudbu o njihovoj primjenjivosti s obzirom na postavljeni cilj.

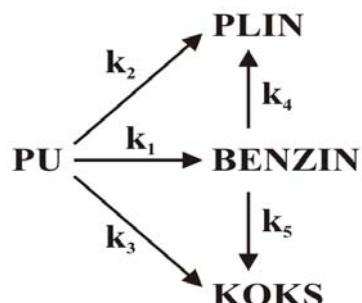


SLIKA 2.1. Općeniti mehanizam katalitičkog kreiranja plinskog ulja

SLIKA 2.2. Primjeri krivulja selektivnosti za pojedine frakcije i ugljikovodike dobivene *MAT* postupkom

2.1.2. Kinetički model

Složenost smjese plinskog ulja otežava karakterizaciju i opisivanje kinetike na stvarnoj razini. Opis ovako složenih sustava u kojima je grupiran velik broj različitih kemijskih spojeva u manje grupe, općenito je prihvaćen postupak. Kinetički model koji se primjenjuje uključuje četiri glavne komponente: teško plinsko ulje (TPU), plin, benzin i koks. Teški produkti (lako cikličko ulja – LCU i teško cikličko ulje TCU) prikazuju se kao zaostala neizreagirana sirovina. Plin, koji sadrži sve lake ugljikovodike, razmatra se kao suma ukapljenog naftnog plina (UNP) i suhog plina. Shema na slici 2.3. daje prikaz kinetičkog modela katalitičkog kreiranja izvorne (nehidroobrađene) i blago hidrokrekirane sirovine. Deaktivacija katalizatora tokom eksperimenta smatra se neovisnom o protoku reakcijske smjese kroz reaktor. Na temelju te pretpostavke, odnosno "time-on-stream" teorije, količina nastalog koksa kao i aktivnost katalizatora funkcije su samo vremena kontakta katalizatora sa reakcijskom smjesom.



SLIKA 2.3. Prikaz kinetičkog modela procesa katalitičkog kreiranja

Uvezši u obzir da su glavni produkti realnog FCC procesa: benzin, suhi plin + ukapljeni naftni plin i koks, kinetički model za proces kreiranja plinskog ulja dan je jednadžbama od 2.1 do 2.6. Model obuhvaća 4 komponente i ima 5 kinetičkih konstanti.

Nestajanje plinskog ulja:

$$r_1 = ky_1^2\phi \quad (2.1)$$

$$k = k_1 + k_2 + k_3 \quad (2.2)$$

Nastajanje benzina:

$$r_2 = [k_1 y_1^2 - K y_2] \varphi \quad (2.3)$$

$$K = k_4 + k_5 \quad (2.4)$$

Nastajanje plinske frakcije:

$$r_3 = [k_2 y_1^2 + k_4 y_2] \varphi \quad (2.5)$$

Nastajanje koksa:

$$r_4 = [k_3 y_1^2 + k_5 y_2] \varphi \quad (2.6)$$

Funkcija deaktivacije katalizatora:

$$\varphi = n A_c t^{n-1} \quad (2.7)$$

Krekiranje plinskog ulja (jedn. 2.1.) prema prihvaćenoj pretpostavci je reakcija drugog reda. Ostale reakcije, nastajanje benzina, plina i koksa su reakcije prvog reda s obzirom na koncentraciju reaktanata. Nastajanje koksa na katalizatoru funkcija je samo vremena kontakta katalizatora, te je smanjivanje aktivnosti katalizatora proporcionalno brzini nastajanja koksa. Primijenjen je model za integralni reaktor s nepokretnim slojem katalizatora bez koncentracijskih i temperaturnih gradijenata unutar čestice katalizatora u radikalnom smjeru. Također se može pretpostaviti da su temperature čestica katalizatora i plinskog ulja jednake, jer između katalizatora i ulja ne postoje otpori prijenosu topline. Radi povećanja broja molova tijekom reakcije linearna brzina u mijenja se po duljini reaktora uz pretpostavku linearne promjene s konverzijom plinskog ulja, te slijedi:

$$u = u_0 (1 + \alpha y^0 X_1) \quad (2.8.)$$

gdje je konverzija X_1 dana izrazom:

$$X_1 = 1 - y_1 \quad (2.9)$$

u_0 je početna linearna brzina, a α je konstanta proporcionalnosti s vrijednostima između 0 i 10, ovisno o molarnom omjeru sirovine i produkata.

Bilanca tvari za integralni reaktor s nepokretnim slijem katalizatora i idealnim strujanjem bez koncentracijskih i temperaturnih gradijenata unutar čestice katalizatora i sloja katalizatora je:

$$u(y_1) \frac{dy_i}{dz} - r_i \varphi = 0 \quad \text{za } i = 1 \text{ do } 4 \quad (2.10)$$

Ovaj skup običnih diferencijalnih jednadžbi može se riješiti pomoću poznatih numeričkih metoda.

2.1.3. Zadatak

U temperaturnom području od 480 do 540°C, pri konstantnom omjeru katalizator/sirovina od 3.00, provesti standardizirani *MAT* postupak testiranja FCC katalizatora (fizikalno-kemijska svojstva prikazana su u tablici 2.1.), prema slijedećim koracima:

- Korištenjem automatizirane *MAT* aparature utvrditi mase plinskih i tekućih produkata dobivenih u navedenom temperaturnom intervalu.
- Iz dobivenih eksperimentalnih podataka, uz pomoć računala odrediti prinose frakcija: benzina, ukapljenog naftnog plina (*UNP*) i lakog cikličkog ulja (*LCU*), kao i pojedinačnih ugljikovodika u tim frakcijama, za različite postignute konverzije.
- Na temelju postavljenih ovisnosti prinos-konverzija (krivulje selektivnosti) usporediti ispitane katalizatore.
- Odrediti kinetičke parametre primjenom prepostavljenog matematičkog modela

TABLICA 2.1. Fizikalno kemijska svojstva sirovine i katalizatora

Sirovina		Katalizator		
Molekulska masa, g/mol	370		1	2
Gustoća(15 °C), g/cm ³	0.915	Al ₂ O ₃ , mas %	43.0	40.4
Viskoznost (40 °C),mm ² s ⁻¹	25.26	Na ₂ O ₃ , mas %	0.30	0.17
Viskoznost (100 °C),mm ² s ⁻¹	4.48	RE ₂ O ₃ , mas %	1.00	2.80
K	11.60	Površina, m ² g ⁻¹	300	275
<i>n-d-M</i> analiza		Nasipna gustoća,gml ⁻¹	0.67	0.76
%C _A	23.88	Raspodjela čestica, mas. %		
%C _P	63.45	0-20 μm	1	1
%C _N	12.67.	0-40 μm	15	15
%C _R	36.55	0-80 μm	60	59
R _A	0.84	0-149 μm	90	90
R _N	0.95	Prosječna. vel. čest., μm	70	74

2.1.4. Eksperimentalni postupak

Aparatura

Ispitivanja se provode na *MAT* aparaturi, koja je prikazana na slici 2.4.

MAT aparatura je u potpunosti automatizirana i posjeduje kontrolni sustav koji omogućuje praćenje i regulaciju procesa, te bilježenje podataka mjerjenja. Postoji vrlo precizna regulacija svih procesnih parametara i pojedinih koraka testiranja, koja se provodi pomoću računala (*PC486S Compaq* uz mikroprocesor tipa *μMAC 1050* i software *DMACS*). Zaokruženu cjelinu uz *MAT* uređaj čine i dva plinska kromatografa od kojih je jedan spojen *on-line* s uređajem i služi za analizu plinskog produkta kreiranja, a drugi kromatograf koristi se za analizu tekućeg produkta, pri čemu se pomoću simulacijske destilacije određuje količina benzinske frakcije kao i frakcije cikličkog ulja.

Svi pojedini dijelovi uređaja koji šalju analogne impulse, povezani su sa interface-om gdje se pretvaraju u digitalne impulse, koji odlaze u računalo. Uredaj je opremljen regulacijskim sustavom koji operateru omogućuje praćenje i kontrolu procesa, što

podrazumijeva promjenu alarmnih granica, sprječavanje alarmnih akcija i promjenu postavljenih parametara.

Osnovni dijelovi uređaja su:

1. Spremnik sirovine

U spremniku se sirovina može zagrijati na temperaturu od 40-100 °C.

2. Pumpa za doziranje sirovine

Pražnjenje i punjenje pumpe vrši se pomoću računala. Prema *ASTM* standardu štrcaljka ispušta $1,330 \pm 0,03$ g sirovine u vremenu od 75 ± 1 s. Vrijeme trajanja reakcije je promjenjivo.

3. Reaktor

Standardna *ASTM* metoda propisuje kvarcni reaktor, čija je maksimalna dozvoljena temperatura 650 °C, tlak 350 mbar, a masa katalizatora u reaktoru do 4 g. Za ispitivanja u fluidiziranom sloju koristi se reaktor od nerđajućeg čelika. Količina katalizatora u reaktoru s fluidiziranim slojem može varirati između 3 i 8 g. Za vrijeme ciklusa produkti reakcije i regeneracije izlaze na vrhu metalnog reaktora i odlaze u sustav za sakupljanje tekućih, odnosno plinovitih produkata, za razliku od kvarcnog reaktora s nepomomičnim slojem katalizatora, gdje produkti izlaze s dna reaktora.

4. Električna peć

U trozonsku peć postavlja se reaktor. Sloj katalizatora u reaktoru odgovara položaju srednje zone peći. Temperatura se kontrolira pomoću termoelemenata koji su smješteni u sve tri zone peći. Kada je postignuta namještена vrijednost temperature, može započeti reakcija kreiranja. Prema standardnoj (*ASTMD 3907-87*) metodi reakcijska temperatura iznosi 482 ± 1 °C, a za vrijeme regeneracije temperatura u peći je 650 °C.

5. Sustav za sakupljanje tekućeg produkta

Sustav se sastoji od posude za sakupljanje tekućeg produkta, uronjene u posudu sa otopinom glikola koja se cirkulirajući hlađi. Kad se tekući produkt sakupi, odmah se zatvori i analizira ili se spremi u hladnjak do analize.

6 .Sustav za sakupljanje plinovitog produkta

Sustav se sastoji od zatvorene staklene posude s mješalicom, ispunjene zasićenom otopinom NaCl-a. Kako se plinoviti produkt razvija, ulazi u posudu s otopinom i istiskuje volumen otopine jednak volumenu plina nastalom u procesu kreiranja. Na taj se način direktno očita masa nastalog plina. Kad se sakupi cijelokupna količina plina, promješani homogenizirani uzorak odlazi u plinski kromatograf na analizu.

7 .Kromatografska oprema

Kromatografska oprema čini jedinstvenu cjelinu sa *MAT* uređajem. Za analizu plinskog produkta koristi se *on-line* spojeni plinski kromatograf tipa *VARIAN STAR 3600 CX* sa četvorokolonskim sustavom. Ovaj kromatograf analizira H₂, N₂, CO, CO₂, te komponente od C₁ do C₅⁺, uz korištenje detektora za toplinsku vodljivost. Za upravljanje analizom koristi se *Varian Star Chromatography Software*.

Za analizu tekućeg produkta kreiranja koristi se simulirana destilacijska metoda, definirana standardom (*ASTM D-2887*) za određivanje benzinske frakcije do 216 °C i frakcije cikličkog ulja do 343 °C. Upotrebljava se kromatograf tipa *Varian Star 3400 CX* sa jednom kapilarnom kolonom. Za upravljanje analizom koristi se *Varian Star Simulated Distillation Software*.

Opis metode

Ispitivanja se provode prema standardnoj metodi *ASTM D-3907* u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora.

Jedan ciklus sastoji se od sljedećih koraka:

1. Start (*Cold start*)
2. Inicijalizacija (*Initializing*)
3. Čišćenje (*Purging*)
4. Reakcija kreiranja (*Reaction*)
5. Stripiranje (*Stripping*)
6. Analiziranje plinskog produkta (*Analysing*)
7. Regeneracija (*Regeneration*)
8. Hlađenje (*Cool-down*)

Ciklus počinje stavljanjem katalizatora u kvarcni reaktor, koji se smješta u trozonsku vertikalnu peć.

Preko računala softwerski se zadaju postavke koje određuju proces. Nakon toga *MAT* jedinica, automatski vođena računalom, započinje ciklus (*Start mode*).

Svi grijaci i ventili postavljaju se u početno stanje, peć i sirovina u spremniku počinju se zagrijavati na namještene vrijednosti temperature, uz istovremeni početak strujanja dušika kroz sustav u trajanju od 15 minuta. Strujanje dušika kroz sutav je uvjet inertne atmosfere u procesu.

Za to vrijeme u reaktoru se ostvaruje temperatura reakcije. Nakon toga slijedi inicijalizacija (*Initialize mode*), u kojoj se postiže zadana temperatura sirovine i sirovinske linije, te se pumpa puni sirovinom.

U ovom koraku postiže se potpuna stabilizacija temperature u reaktoru i slijedi čišćenje sustava dušikom uz protok od 30 ml/min (*Purge mode*).

Zatim slijedi reakcija kreiranja (*Reaction mode*), u kojoj se iz štrcaljke ispušta 1,330 g sirovine u 75 s.

Ciklus se nastavlja stripiranjem sustava (*Stripping mode*), uz protok dušika od 30 ml/min u trajanju od 15 minuta.

U periodu analiziranja plinskog produkta (*Analyse mode*), produkt izlazi iz *MAT* jedinice i ulazi u plinski kromatograf.

Nakon određenog vremena koje je potrebno za ispiranje petlje, kromatograf uzima uzorak i započinje analizu. Tada se zatvara dovod plinskog produkta u kromatograf i započinje regeneracija katalizatora (*Regeneration mode*).

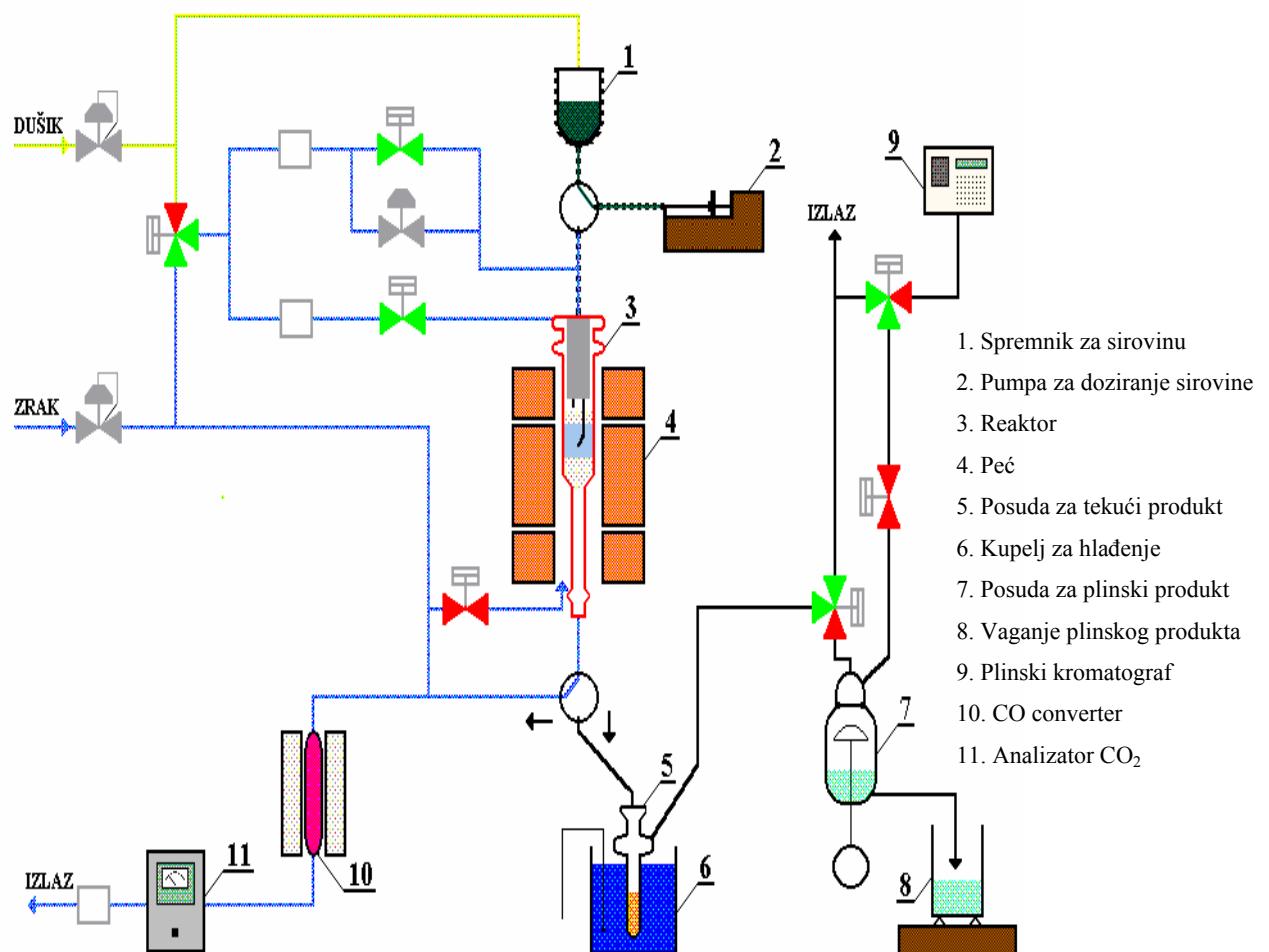
Regeneracija katalizatora traje 18 minuta i odvija se u struji zraka, protoka 120 ml/min pri temperaturi od 650 °C. U ovom periodu dolazi do potpunog uklanjanja nataloženog koksa s katalizatora, čija se količina dobije iz postotka CO₂.

Nakon regeneracije dolazi do hlađenja sistema (*Cool-down mode*) na temperaturu reakcije (ako se nastavlja novi ciklus), ili do potpunog hlađenja sustava (ako se završava s radom).

Da bi se upotpunila materijalna bilanca, pored *on-line* podataka, dobivenih tokom jednog ciklusa, potrebno je unijeti *off-line* podatke dobivene vaganjem tekućeg produkta, zatim gustoću sirovine, vrijednosti atmosferskog tlaka i temperature, kao i podatke dobivene simulacijskom destilacijom tekućeg produkta. Kad se skupe svi podaci automatski se izračunava materijalna bilanca i sprema u datoteku. Software posjeduje mogućnost izrade baze podataka za sve testirane uzorke katalizatora i sirovina, što je od velike koristi pri

usporedbi rezultata testiranja, odnosno pri odabiru najpogodnijeg katalizatora i sirovine za ostvarenje postavljenih ciljeva.

U tablici 2.2. prikazani su tipični uvjeti *MAT* testiranja kod stalnog omjera *C/O* i uz promjenjivu temperaturu.



SLIKA 2.4. Shematski prikaz *MAT* aparature

TABLICA 2.2. Tipični uvjeti testiranja na *MAT* aparaturi

Masa katalizatora, g	4,000
Omjer katalizator/sirovina, (C/O)	3,00
Masa dozirane sirovine, g	1,330
Temperatura reakcije, °C	480 490 500 510 520 530 540
Temperatura regeneracije, °C	650
Temperatura predgrijavanja, °C	40
Vrijeme stripiranja, s	900
Vrijeme kontakta sirovine i katalizatora, s	75
Vrijeme trajanja regeneracije, s	2800 (zrak) + 1000 (N ₂)

2.1.5. Računski postupak

Za izračunavanje veličina potrebnih za potpuni uvid u jedan ciklus *MAT* testiranja koriste se slijedeće jednadžbe:

$$1. \text{ Materijalna bilanca (mas. \%)} = \frac{Plin(g) + tekući produkt(g) + koks(g)}{sirovina(g)} \times 100 \quad (2.11)$$

2. Količina plinskog produkta (mol):

$$n = \frac{p \cdot V}{RT} \quad (2.12)$$

3. Volumen plinskog produkta (dm³):

$$V = (\text{masa zaporne tekućine/gustoća zaporne tekućine}) / 1000 \quad (2.13)$$

4. Masa plinskog produkta (g):

Zbroj masa pojedinačnih komponenata.

$$5. \text{ Masa komponente A} = [(M_A \times \text{mol \%}_{(A)}) / 100] \times \text{plinski produkt (mol)} \quad (2.14)$$

$$6. \text{ mas. \% A} = \frac{\text{komponenta A(g)}}{\text{ukupni produkt(g)}} \times 100 \quad (2.15)$$

$$7. Konverzija = \frac{koks(g) + plin(g) + tekući produkt(g) \times (C_5^+(216^0C))/100}{sirovina(g)} \times 100 \quad (2.16)$$

$$8. Prinos benzina (\text{mas.}\%) = \text{tekući produkt}(g) \times \frac{(C_5^+(216^0C))/100}{\text{ukupni produkt}(g)} \times 100 \quad (2.17)$$

+ n-pentan + i-pentan + C₅⁺ (iz frakcije plina)

$$9. Prinos LCU (\text{mas.}\%) = \text{tekući produkt}(g) \times \frac{(C_5^+(216-343^0C))/100}{\text{ukupni produkt}(g)} \times 100 \quad (2.18)$$

10. *Prinos UNP* (mas. %):

Zbroj masenih udjela svih C₃ i C₄ ugljikovodika koji se nalaze u sastavu plinskog produkta.

11. *Prinos C₃ - C₄* olefinske frakcije mas. %:

Zbroj masenih udjela svih olefinskih ugljikovodika sa 3 i 4 ugljikova atoma koji se nalaze u sastavu ukapljenog naftnog plina.

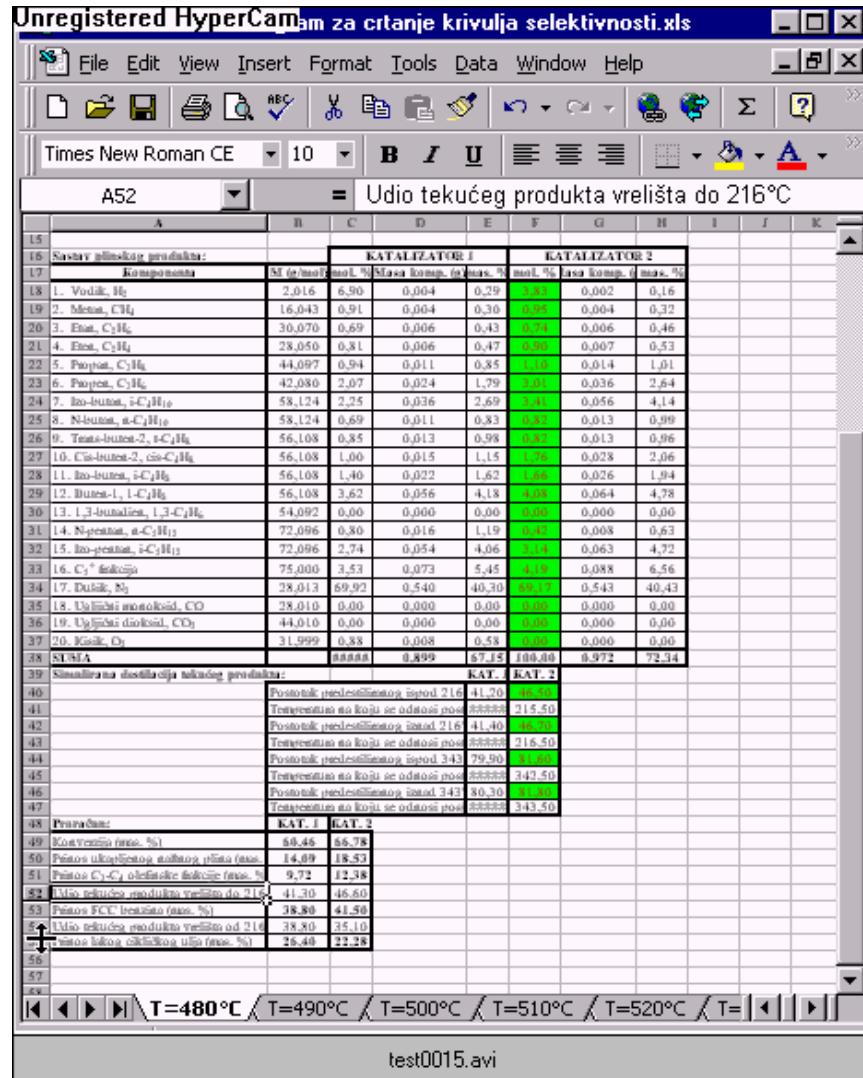
Opis programa

Računalni program načinjen je u *Microsoft Excelu*, a omogućuje izračunavanje svih veličina koje su potrebne za crtanje krivulja selektivnosti (ovisnosti prinos - konverzija). Na sučelju programa (slika 2.5.) nalaze se svi podaci koji se koriste u postupku računanja, u skladu s jednadžbama 2.11.-2.18. Eksperimentalni podaci za katalizator 2 (mase pojedinih produkata, sastav plinskog produkta i podaci simulirane destilacije) unose se u prazna (zeleno obojena) polja, dok su svi podaci za katalizator 1, fiksne vrijednosti. Na izbornoj traci moguće je odabrati stranicu sa svim navedenim podacima za određenu temperaturu u području 480-540 °C, kao i rezultate u obliku ovisnosti prinos - konverzija za frakcije benzina, *UNP*, olefina u frakciji *UNP* i *LCU*.

Svi eksperimentalni podaci za navedeno temperaturno područje prikazani su u tablici 2.3., a kao primjer dobivenih rezultata računanja prikazane su krivulje selektivnosti katalizatora 1 i katalizatora 2 za frakciju ukapljenog naftnog plina (slika 2.6.).

TABLICA 2.3. Eksperimentalni podatci (ulazne veličine) za određivanje krivulja selektivnosti (katalizator 1.)

	T=480°C	T=490°C	T=500°C	T=510°C	T=520°C	T=530°C	T=540°C
Masa tekućeg produkta (g)	0,911	0,879	0,887	0,843	0,87	0,808	0,813
Masa istisnute zaporne tekućine (g)	801	826	840	855	872	883	904
Masa koksa na katalizatoru (g)	0,0684	0,0702	0,0735	0,0727	0,0736	0,0926	0,1034
Temperatura u okolini (°C)	26	26	28	27	28	26	27
Tlak u okolini (mmHg)	759	757	756	756	756	757	760
Sastav plinskog produkta (mol. %):							
1. Vodik, H ₂	6,90	7,34	8,32	9,21	9,77	10,02	10,63
2. Metan, CH ₄	0,91	1,08	1,18	1,33	1,52	1,75	1,97
3. Etan, C ₂ H ₆	0,69	1,00	0,82	0,87	1,00	1,09	1,27
4. Eten, C ₂ H ₄	0,81	1,18	0,95	1,01	1,14	1,15	1,40
5. Propan, C ₃ H ₈	0,94	1,02	1,07	1,07	1,19	1,23	1,37
6. Propen, C ₃ H ₆	2,65	2,33	2,98	2,99	3,26	3,31	3,52
7. Izo-butan, i-C ₄ H ₁₀	2,25	1,81	1,14	0,69	0,72	0,65	0,31
8. N-butan, n-C ₄ H ₁₀	0,69	0,76	0,77	0,73	0,81	0,80	0,86
9. Trans-buten-2, t-C ₄ H ₈	0,85	0,85	0,79	0,71	0,77	0,90	0,84
10. Cis-buten-2, cis-C ₄ H ₈	1,00	1,11	1,17	1,21	1,27	1,30	1,35
11. Izo-buten, i-C ₄ H ₈	1,40	1,58	1,74	1,86	2,08	2,20	2,41
12. Buten-1, 1-C ₄ H ₈	3,62	3,87	4,67	4,98	5,34	5,22	5,42
13. 1,3-butadien, 1,3-C ₄ H ₆	0,00	0,00	0,00	0,32	0,00	0,00	0,00
14. N-pantan, n-C ₅ H ₁₂	0,80	0,95	0,89	1,42	1,00	1,03	1,06
15. Izo-pantan, i-C ₅ H ₁₂	2,74	2,86	2,79	2,70	2,71	2,55	2,52
16. C ₅ ⁺ frakcija	3,53	4,15	4,94	5,94	4,71	5,45	5,11
17. Dušik, N ₂	69,92	68,11	65,78	62,96	62,71	61,37	59,95
18. Ugljični monoksid, CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
19. Ugljični dioksid, CO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20. Kisik, O ₂	0,88	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Simulirana destilacija tekućeg produkta:							
Postotak predestiliranog ispod 216°C	41,20	42,10	42,70	43,00	47,10	47,80	48,90
Temperatura na koju se odnosi postotak (°C)	215,50	215,50	215,50	215,50	215,50	215,50	215,50
Postotak predestiliranog iznad 216°C	41,40	42,20	42,90	43,10	47,30	47,90	49,00
Temperatura na koju se odnosi postotak (°C)	216,50	216,50	216,50	216,50	216,50	216,50	216,50
Postotak predestiliranog ispod 343°C	79,90	81,00	80,90	78,30	79,70	80,90	84,20
Temperatura na koju se odnosi postotak (°C)	342,50	342,50	342,50	342,50	342,50	342,50	342,50
Postotak predestiliranog iznad 343°C	80,30	81,30	81,20	79,00	79,90	81,40	84,40
Temperatura na koju se odnosi postotak (°C)	343,50	343,50	343,50	343,50	343,50	343,50	343,50



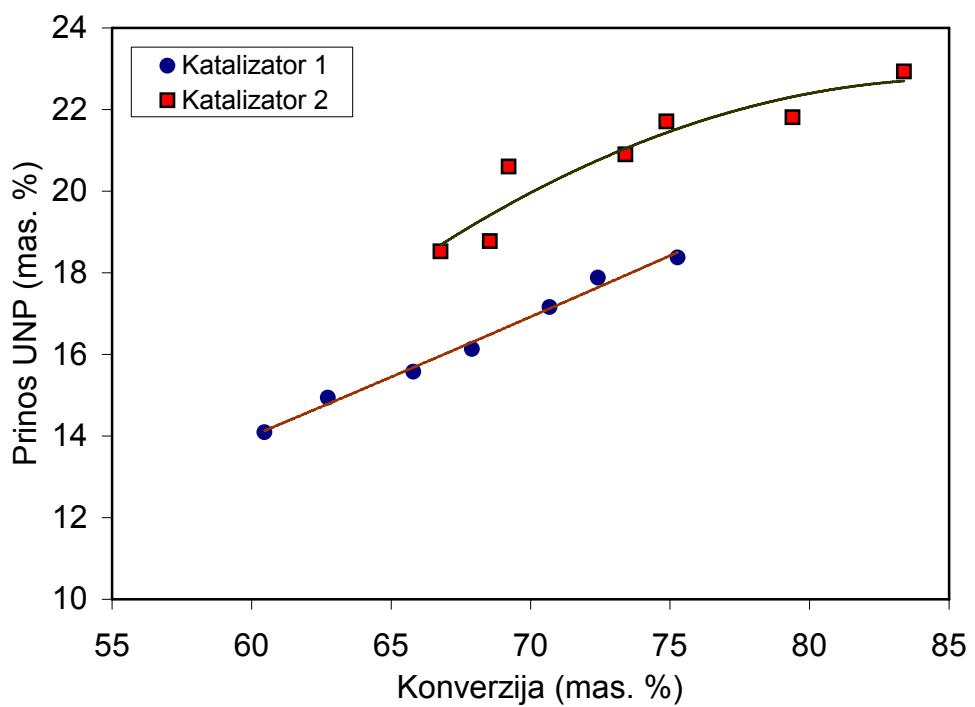
SLIKA 2.5. Prikaz sučelja računalnog programa

Katalizator 1

Temperatura (°C)	480	490	500	510	520	530	540
Konverzija (mas. %)	60,46	62,73	65,79	67,90	70,68	72,42	75,27
Prinos UNP (mas. %)	14,09	14,94	15,57	16,13	17,16	17,88	18,38

Katalizator 2

Temperatura (°C)	480	490	500	510	520	530	540
Konverzija (mas. %)	66,78	68,54	69,22	73,40	74,87	79,40	83,38
Prinos UNP (mas. %)	18,53	18,77	20,60	20,90	21,71	21,81	22,93



SLIKA 2.6. Primjer ispisa rezultata računanja (krivulja selektivnosti za frakciju UNP)

Oznake:

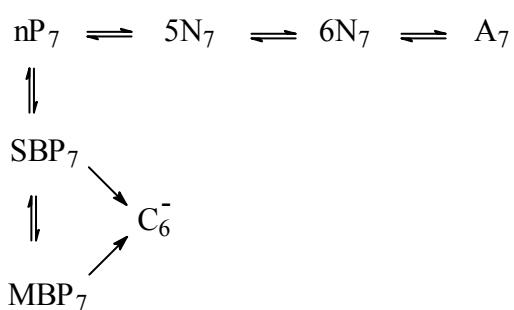
<i>MAT</i> test	- test katalitičke mikroaktivnosti (eng: microactivity test)
<i>MTBE</i>	- metil-t-butil eter
<i>ETBE</i>	- etil-t-butil eter
<i>RE</i>	- kationi elemenata rijetkih zemalja (eng: rare earth cations)
<i>R'</i>	- kationi zemnoalkalijskih metala
<i>R</i>	- kationi alkalijskih metala
Θ	- vrijeme zadržavanja katalizatora, min.
<i>WHSV</i>	- masena prostorna brzina, h^{-1}
<i>C/O</i>	- maseni omjer katalizator/sirovina
<i>p</i>	- tlak, mm Hg
<i>V</i>	-volumen, dm^3
<i>T</i>	- temperatura, K
<i>R</i>	- opća plinska konstanta, $\text{mmHg dm}^3 \text{ mol}^{-1}, \text{K}^{-1}$
<i>P/O</i>	- maseni omjer parafinskih i olefinskih ugljikovodika
<i>UNP</i>	- ukapljeni naftni plin
<i>LCU</i>	- lako cikličko ulje

2.2. Katalitičko reformiranje benzina

2.2.1. Kinetički model

2.2.1.1. Uvod

S obzirom da se u procesu katalitičkog reforminga primjenjuju sirovine vrlo složenog sastava (frakcije benzina), veliki broj prisutnih ugljikovodika reagira u skladu s kompleksnim reakcijskim shemama. Radi jednostavnijeg pristupa često se u kinetičkim istraživanjima čitava frakcija benzina prikazuje kao jedna ili više pseudokomponenata, koje se mogu opisati reakcijama prvog ili drugog reda. Prvi globalan pristup jednoj tako složenoj smjesi ugljikovodika, u kojoj svaka pojedinačna komponenta može reagirati u više različitih smjerova, načinio je Smith 1959. godine. On je spomenutu smjesu idealizirao tako da je svaku od tri prisutne ugljikovodične vrste; parafine, naftene i aromate predstavio s pojedinačnim spojem, koji posjeduje prosječna svojstva odgovarajuće vrste. Ramage je načinio kompleksniju reakcijsku shemu, te je veliki broj ugljikovodika (285) parafinskog, naftenskog i aromatskog tipa, svrstao prema broju ugljikovih atoma ($C_8^+ - C_5^-$) u molekuli. Slična je reakcijska shema Kmak-a, s tim da je istaknuta razlika između normalnih i razgranatih parafina. Kinetički model Marin-a i Froment-a temeljio se na istraživanjima modelnih reakcija izomerizacije, dehidrociklizacije i hidrokrekiranja heksana i heptana u prisutnosti komercijalih reforming katalizatora. Reakcijska shema reformiranja n-heptana prikazana je na slici 2.7., a kinetički parametri za svaki reakcijski stupanj, dani su u tablici 2.4.

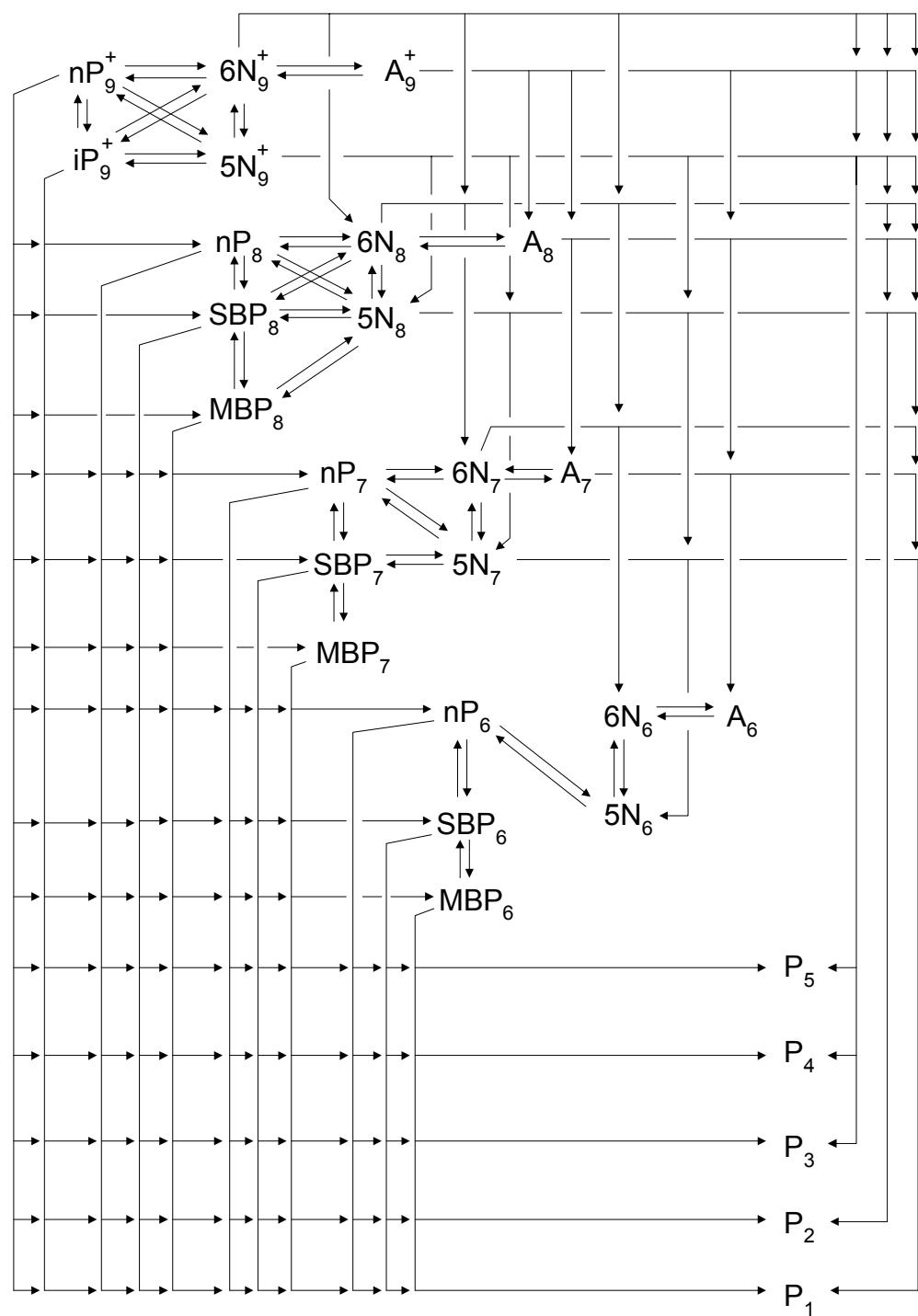


SLIKA 2.7. Reakcijska shema reforminga n-heptana¹²⁸.

TABLICA 2.4. Brzine reakcija uključenih u reforming n-heptana uz Pt-Re/Al₂O₃ katalizator.

Reakcija	r , kmol/h kg _{kat.}	E, kJ/mol
Izomerizacija : $nP_7 \leftrightarrow SBP_7$ $SBP_7 \leftrightarrow MBP_7$	$r = A_0 e^{-E/RT} (P_A - P_B/K_{A \rightarrow B})(P_H \Gamma)$	201.1 201.1
Hidrokreking : $iP_7 + H_2 \rightarrow 2C_6^-$	$r = A_0 e^{-E/RT} P_A / (P_H \Gamma)$	241.0
Ciklizacija : $nC_7 \leftrightarrow 5N_7 + H_2$	$r = A_0 e^{-E/RT} (P_A - P_B P_H / K_{A \rightarrow B}) / (P_H \Gamma)$	454.1
Deciklizacija : $5N_7 \leftrightarrow MCH$	$r = A_0 e^{-E/RT} (P_A - P_B / K_{A \rightarrow B})(P_H \Gamma)$	332.6
Dehidrogenacija : $MCH \leftrightarrow Tol + 3H_2$	$r = A_0 e^{-E/RT} (P_{MCH} - P_{Tol} P_H^3 / K_{MCH \rightarrow Tol}) \Theta$	154.6
Adsorpcijski izraz za kiselu funkciju : $\Gamma = (P_H + K_{C_6^-} P_{C_6^-} + K_{P_7^-} P_{P_7^-} + K_{Tol} P_{Tol} P_H) / P_H$		
Adsorpcijski izraz za metalnu funkciju : $\Theta = 1 + K_{nP_7} P_{nP_7} + K_{MCH} P_{MCH} + K_{Tol} P_{Tol}$		

Složena reakcijska shema za frakciju benzina obuhvaća 24 pseudokomponente, parafinskih, naftenskih i aromatskih struktura, od jednog do devet i više, ugljikovih atoma u molekuli. Također je istaknuta razlika između n, izo i razgranatih parafina, kao i naftena sa 5 i 6 ugljikovih atoma u prstenu (slika 2.8.).



SLIKA 2.8. Reakcijska shema katalitičkog reformiranja benzina.

A. Model Krane-a

Model obuhvaća 53 reakcije parafinskih, naftenskih i aromatskih ugljikovodika, koje su opisane kinetičkim izrazima prvoga reda:

$$\frac{d\overline{N_i}}{d(1/SV)} = -k_i \overline{N_i} \quad (2.19.)$$

gdje N_i označava molove reagirajuće komponente, a SV masenu prostornu brzinu (maseni protok sirovine po masi katalizatora). U sustavu od 20 diferencijalnih jednadžbi opisane su brzine nastajanja i nestajanja parafina od 1 do 10 ugljikovih atoma, te naftena i aromata od 6 do 10 ugljikovih atoma u molekuli, kod čega su svi izomeri povezani u jednu pseudokomponentu određenog ugljikovodičnog tipa i broja ugljikovih atoma. Tako, odgovarajući izraz za heptan ima oblik:

$$\frac{dC_{P_7}}{d(1/SV)} = 0.0109C_{P_{10}} + 0.0039C_{P_9} + 0.0019C_{P_8} + 0.0020C_{N_7} + 0.0016C_{A_7} - 0.0122C_{P_7}$$

Ova jednadžba opisuje nastajanje heptana hidrokreiranjem parafina s većim brojem ugljikovih atoma (P_8-P_{10}), te hidroizomerizacijom naftena i aromata (N_7 i A_7). Ona također uključuje nestajanje heptana hidrokreiranjem u parafine s manjim brojem ugljikovih atoma (P_1-P_6) i dehidrociklizacijom u naftene istog broja ugljikovih atoma (N_7). Iz grafičkih prikaza vidljivo je dobro slaganje eksperimentalnih i izračunatih podataka o sastavu frakcije benzina i plina, kao funkcije prostornog vremena. Vidljivo je povećanje molnih udjela pojedinačnih ugljikovodika s prostornim vremenom za "lagane" i "srednje" parafine, uvjetovano reakcijama hidrokreiranja parafinskih ugljikovodika dužeg lanca. Istodobno smanjenje udjela parafina s velikim brojem ugljikovih atoma u molekuli, u vezi je s hidrokreiranjem u "lakše" parafine, kao i dehidrociklizacijom u naftene. Reakcije dehidrogenacije naftena usmjerene su prema stvaranju aromata, čija koncentracija s prostornim vremenom raste, te u najvećoj mjeri utječe na povećanje vrijednosti oktanskog broja benzina.

B. Modificirani model Krane-a

Pojednostavljenje modela Krane-a temelji se na smanjenju broja diferencijalnih jednadžbi (2.20-2.22.), grupiranjem reakcija u karakteristične skupine (tablica 2.5.).

Dehidrociklizacija (k_1) uključuje konverziju parafinskih ugljikovodika od 6-10 ugljikovih atoma u naftenske ugljikovodike s istim brojem ugljikovih atoma u molekuli, dok dehidrogenacija (k_2) obuhvaća 5 reakcija pretvorbe naftenskih ugljikovodika u aromatske.

TABLICA 2.5. Konstante brzina reakcija za proces katalitičkog reforminga benzina prema modelu Krane-a. Reakcijski uvjeti: $T = 496 \text{ } ^\circ\text{C}$, $P = 6.8\text{-}30 \text{ bara}$, $\text{H}_2/\text{CH}_4 = 5:1$, mas.% Pt=0.6

$k \times 10^2, \text{h}^{-1}$		$k \times 10^2, \text{h}^{-1}$	
Dehidrociklizacija k_1:		Hidroizomerizacija aromata k_4:	
$\text{P}_{10} \rightarrow \text{N}_{10}$	2.54	$\text{A}_{10} \rightarrow \text{P}_{10}$	0.16
$\text{P}_9 \rightarrow \text{N}_9$	1.81	$\text{A}_9 \rightarrow \text{P}_9$	0.16
$\text{P}_8 \rightarrow \text{N}_8$	1.33	$\text{A}_8 \rightarrow \text{P}_8$	0.16
$\text{P}_7 \rightarrow \text{N}_7$	0.58	$\text{A}_7 \rightarrow \text{P}_7$	0.16
$\text{P}_6 \rightarrow \text{N}_6$	0		
Dehidrogenacija k_2:		Hidrokreking naftena k_5:	
$\text{N}_{10} \rightarrow \text{A}_{10}$	24.50	$\text{N}_{10} \rightarrow \text{N}_9$	1.34
$\text{N}_9 \rightarrow \text{A}_9$	24.50	$\text{N}_{10} \rightarrow \text{N}_8$	1.34
$\text{N}_8 \rightarrow \text{A}_8$	21.50	$\text{N}_{10} \rightarrow \text{N}_7$	0.80
$\text{N}_7 \rightarrow \text{A}_7$	9.03	$\text{N}_9 \rightarrow \text{N}_8$	1.27
$\text{N}_6 \rightarrow \text{A}_6$	4.02	$\text{N}_9 \rightarrow \text{N}_7$	1.27
		$\text{N}_8 \rightarrow \text{N}_7$	0.09
Hidrokreking parafina k_3:		Hidrogenacija k_6:	
$\text{P}_{10} \rightarrow \text{P}_9+\text{P}_1$	0.49	$\text{A}_6 \rightarrow \text{N}_6$	0.45
$\text{P}_{10} \rightarrow \text{P}_8+\text{P}_2$	0.63		
$\text{P}_{10} \rightarrow \text{P}_7+\text{P}_3$	1.09	Hidrokreking aromata k_7:	
$\text{P}_{10} \rightarrow \text{P}_6+\text{P}_4$	0.89	$\text{A}_{10} \rightarrow \text{A}_9$	0.06
$\text{P}_{10} \rightarrow 2\text{P}_5$	1.24	$\text{A}_{10} \rightarrow \text{A}_8$	0.06
$\text{P}_9 \rightarrow \text{P}_8+\text{P}_1$	0.30	$\text{A}_{10} \rightarrow \text{A}_7$	0.00
$\text{P}_9 \rightarrow \text{P}_7+\text{P}_2$	0.39	$\text{A}_9 \rightarrow \text{A}_8$	0.05
$\text{P}_9 \rightarrow \text{P}_6+\text{P}_3$	0.68	$\text{A}_9 \rightarrow \text{A}_7$	0.05
$\text{P}_9 \rightarrow \text{P}_5+\text{P}_4$	0.55	$\text{A}_8 \rightarrow \text{A}_7$	0.01
$\text{P}_8 \rightarrow \text{P}_7+\text{P}_1$	0.19		
$\text{P}_8 \rightarrow \text{P}_6+\text{P}_2$	0.25	Hidroizomerizacija naftena k_8:	
$\text{P}_8 \rightarrow \text{P}_5+\text{P}_3$	0.43	$\text{N}_{10} \rightarrow \text{P}_{10}$	0.54
$\text{P}_8 \rightarrow 2\text{P}_4$	0.35	$\text{N}_9 \rightarrow \text{P}_9$	0.54
$\text{P}_7 \rightarrow \text{P}_6+\text{P}_1$	0.14	$\text{N}_8 \rightarrow \text{P}_8$	0.47
$\text{P}_7 \rightarrow \text{P}_5+\text{P}_2$	0.18	$\text{N}_7 \rightarrow \text{P}_7$	0.20
$\text{P}_7 \rightarrow \text{P}_4+\text{P}_3$	0.32	$\text{N}_6 \rightarrow \text{P}_6$	1.48
$\text{P}_6 \rightarrow \text{P}_5+\text{P}_1$	0.14		
$\text{P}_6 \rightarrow \text{P}_4+\text{P}_2$	0.18		
$\text{P}_6 \rightarrow 2\text{P}_3$	0.27		
$\text{P}_5 \rightarrow \text{P}_4+\text{P}_1$	0.12		
$\text{P} \rightarrow \text{P}_3+\text{P}_2$	0.15		

Hidrokreking (k_3) uključuje 21 reakciju pucanja C-C veza parafinskih molekula od 5-10 ugljikovih atoma, pri čemu nastaju dvije jednake ili različite ugljikovodične molekule manje molekulske mase. Četiri reakcije deciklizacije aromata u parafine s istim brojem ugljikovih atoma čine skupinu reakcija hidroizomerizacije aromata (k_4). U hidrokreking naftena uključeno je 6 reakcija dealkilacije naftena od 8-10 ugljikovih atoma, a hidrogenacija (k_6) podrazumjeva konverziju benzena u cikloheksan. Hidrokreking aromata (k_7) obuhvaća 6 reakcija dealkilacije aromata, a hidroizomerizacija naftena (k_8) 5 reakcija deciklizacije ovih ugljikovodika u parafinske, s istim brojem ugljikovih atoma u molekuli.

Svrstavanje ukupno 53 reakcije u osam karakterističnih grupa, omogućuje smanjenje broja diferencijalnih jednadžbi od 20, u originalnom modelu, na tri jednadžbe, kojima su opisane promjene koncentracija parafinskih, naftenskih i aromatskih ugljikovodika:

$$\frac{dC_P}{d(1/SV)} = k_1 C_P - k_3 C_P + k_4 C_A + k_8 C_N \quad (2.20.)$$

$$\frac{dC_N}{d(1/SV)} = k_1 C_P - k_2 C_N - k_5 C_N + k_6 C_A - k_8 C_N \quad (2.21.)$$

$$\frac{dC_A}{d(1/SV)} = k_2 C_N - k_4 C_A - k_6 C_A - k_7 C_A \quad (2.22.)$$

Rješenjem navedenih diferencijalnih jednadžbi uz pomoć minimalnih, maksimalnih i prosječnih vrijednosti konstanata brzina reakcija k (tablica 2.6.), dobiju se odgovarajuće promjene konverzija za pojedine tipove ugljikovodika s prostornim vremenom, u ovisnosti o primijenjenim konstantama (slika 2.9.).

Podaci, izračunati na temelju prosječnih vrijednosti k , uspoređeni s onima dobivenim pomoću originalnog modela Krane-a, pokazuju dobra slaganja, osim u području većih konverzija (slika 2.10.).

2.2.1.2. Zadatak i opis postupka

Računalni program – napravljen je u Microsoft Accessu, a struktura programa omogućuje:

A Uspoređivanje originalnog Krane-ovog modela sa modificiranim Krane-ovim modelom

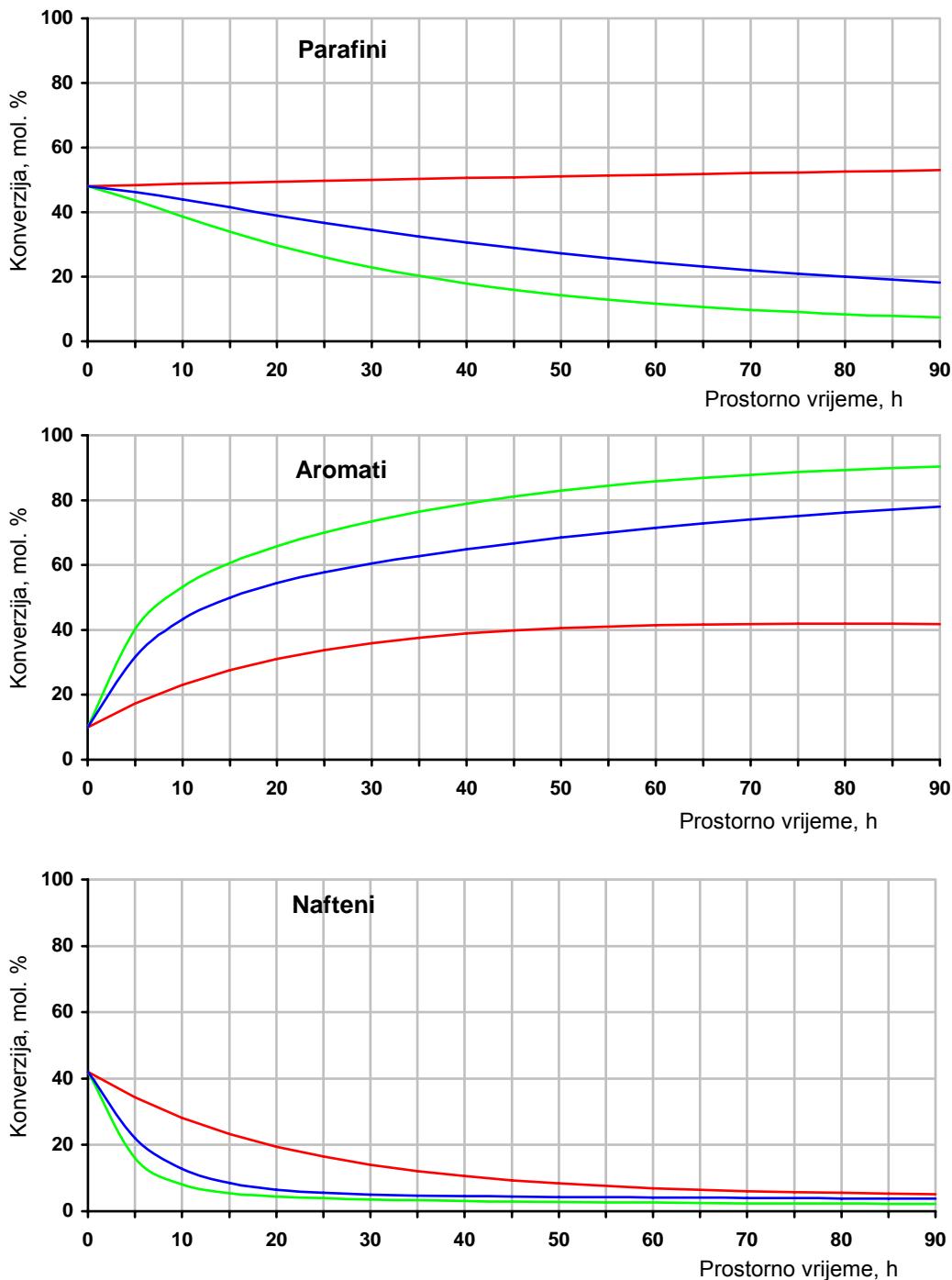
- Program opisuje modificirani model Krane-a, računajući ovisnosti konverzija parafinskih, naftenskih i aromatskih ugljikovodika o prostornom vremenu za različite vrijednosti konstanata brzina reakcija k_{\min} , k_{\max} i k_{proj} , te daje njihov grafički prikaz (slika 2.9).
- Uspoređuje ovisnosti konverzija parafinskih, naftenskih i aromatskih ugljikovodika, izračunatih primjenom prosječnih vrijednosti konstanata k_{proj} modificiranog modela Krane-a s vrijednostima originalnog modela Krane-a, te daje njihov usporedni grafički prikaz (slika 2.10).
- Ispisuje pregled svih ulaznih veličina i rezultata računanja (tablica 2.6.).

B Određivanje konstanata brzina k za eksperimentalno dobivene ovisnosti konverzija o prostornom vremenu

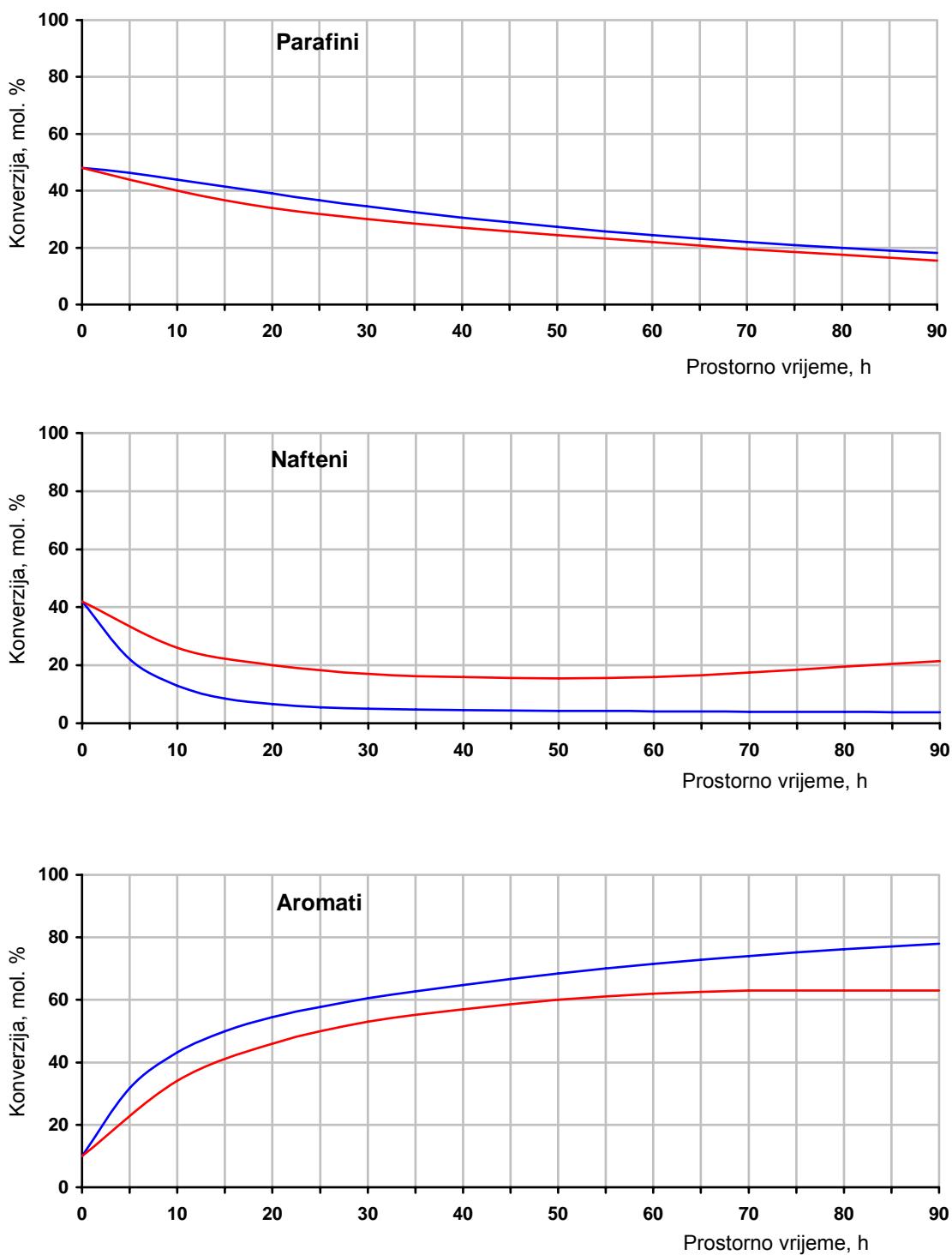
- Program omogućuje približno određivanje konstanata brzina k za eksperimentalno dobivene ovisnosti konverzija o prostornom vremenu parafinskih, naftenskih i aromatskih ugljikovodika, metodom usporedbe grafičkih prikaza podataka dobivenih modificiranim modelom Krane-a i eksperimentalnih podataka.
- Ispisuje pregled svih ulaznih veličina i rezultata računanja, te daje njihov grafički prikaz. Primjer ispisa rezultata za određenu grupu eksperimentalnih podataka dan je u tablici 2.7.

Postupak:

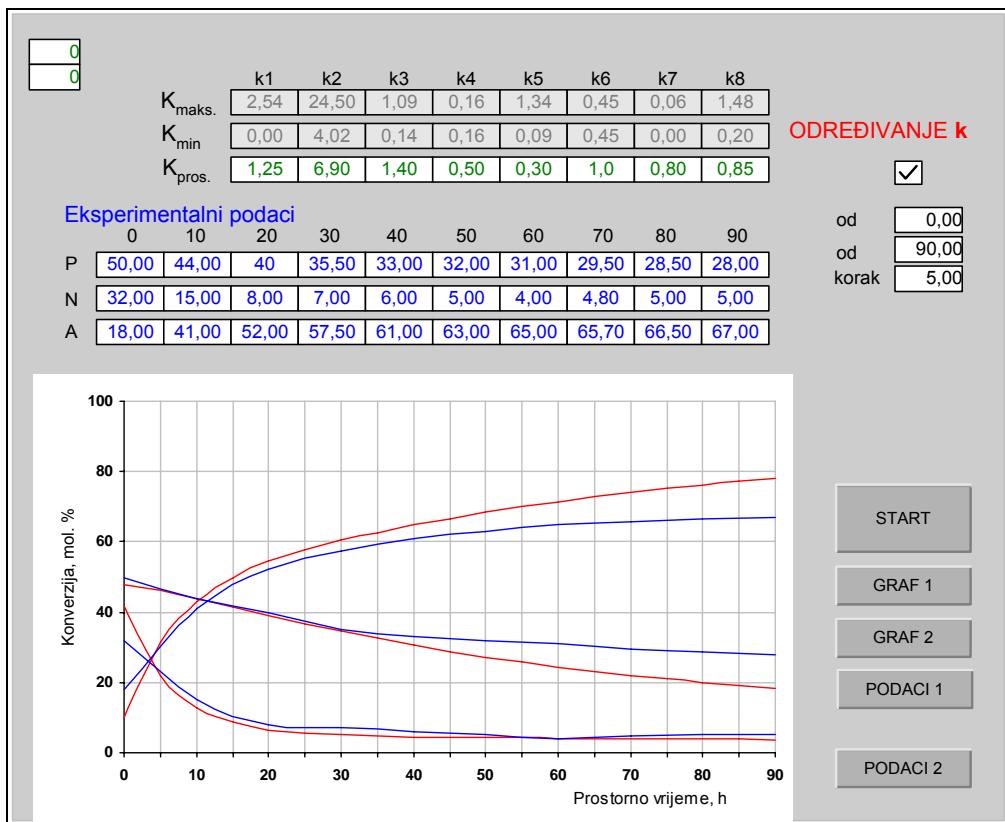
A Ulazne veličine - sastav sirovine i konstante brzina modificiranog modela Krane-a unesene su kao fiksne veličine u strukturu programa. Konstante k_{\min} i k_{\max} nalaze se na sučelju programa, ali se u tijeku izvođenja zadatka ne mijenjaju (slika 2.11.). Nakon pokretanja programa, pritiskom na tipku **START**, moguće je biranje print Preview opcija **GRAF 1** (slika 2.9), **GRAF 2** (slika 2.10) i **PODACI 1** (tablica 2.6.). Opcija **ODREĐIVANJE k** [mora prije pokretanja tipke **START** biti isključena.



SLIKA 2.9. Ovisnosti konverzija parafinskih, naftenskih i aromatskih ugljikovodika o prostornon vremenu izračunate pomoću maksimalnih (—), minimalnih (—) i prosječnih (—) vrijednosti konstanata brzina k modificiranog modela Krane-a. (Reakcijski uvjeti iz tablice 2.5.)



SLIKA 2.10. Usporedba ovisnosti konverzija - prostorno vrijeme izračunatih primjenom prosječnih konstanata brzina k modificiranog modela Krane-a (—) s vrijednostima originalnog Krane-ovog modela (—).



SLIKA 2.11. Prikaz sučelja računalnog programa.

B Uključiti opciju **ODREĐIVANJE k** (na sučelju se “osvijetli” k_{pros}). Unijeti eksperimentalne podatke za parafinske, naftenske i aromatske ugljikovodike, te pokrenuti program tipkom **START**. Program pomoću modificiranog Krane-ovog modela računa i na grafičkom prikazu daje ovisnosti konverzija o prostornom vremenu. Ishodište grafičkog prikaza eksperimentalnih podataka na y osi programski je korigirano, tako da uvijek pada u ishodište prikaza modificiranih Krane-ovih ovisnosti. To daje mogućnost vizuelnog uspoređivanja krivulja ovisnosti.

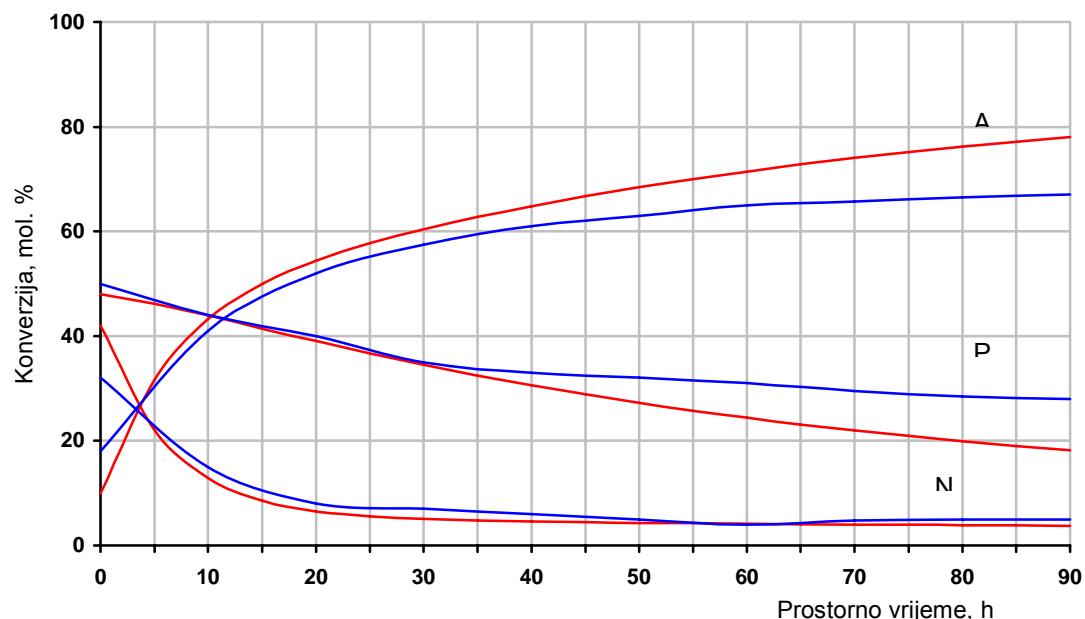
U sljedećem koraku, sukladno poznatom utjecaju konstanata brzina k na ovisnost konverzije o prostornom vremenu, mijenjati podatke za k_{pros} sve dok se grafički prikazi modificiranih Krane-ovih i eksperimentalnih podataka približno ne izjednače. Nakon svake izmjene vrijednosti za k_{pros} potrebno je tipkom **START** pokrenuti računanje podataka. Po završetku podešavanja vrijednosti k_{pros} isključiti opciju **ODREĐIVANJE k** , te stisnuti tipku **START** kako bi se formirao predviđeni format izvještaja **PODACI 2**. Izborom tipke **PODACI 2** dobiva se print Preview prikaz rezultata (tablica 2.7.).

TABLICA 2.6. Prikaz ulaznih veličina i rezultata računanja (zadatak A).

Model Krane-a				Modificirani model Krane-a				
1/ SV	P	N	A	Sastav sirovine	Konstante brzina			
0	48,00	42,00	10,00	P=48 mol%	k1	2,54	0,00	1,27
10	40,00	30,00	30,00	N=42 mol%	k2	4,50	4,02	14,2
20	34,00	21,00	45,00	A=10 mol%	k3	1,09	0,14	0,62
30	30,00	17,00	53,00		k4	0,16	0,16	0,16
40	27,00	16,00	57,00		k5	1,34	0,09	0,72
50	24,50	15,50	60,00		k6	0,45	0,45	0,45
60	22,00	16,00	62,00		k7	0,06	0,00	0,03
70	19,500	17,50	63,00		k8	1,48	0,20	0,84
80	17,500	19,00	63,50					
90	15,500	21,00	63,50					
1/ SV	k_{max}			k_{min}			k_{prosj}	
	P	N	A	P	N	A	P	
0	48,000	42,000	10,000	48,000	42,000	10,000	48,000	
5	43,648	16,107	40,245	48,398	34,313	17,289	46,230	
10	38,638	8,084	53,278	48,765	28,208	23,027	43,909	
15	33,923	5,448	60,629	49,106	23,360	27,533	41,444	
20	29,733	4,434	65,834	49,427	19,512	31,061	39,014	
25	26,084	3,926	69,990	49,732	16,457	33,812	36,697	
30	22,935	3,597	73,468	50,022	14,031	35,947	34,520	
35	20,232	3,344	76,423	50,301	12,105	37,594	32,491	
40	17,920	3,138	78,942	50,571	10,574	38,855	30,608	
45	15,949	2,964	81,088	50,833	9,357	39,810	28,866	
50	14,271	2,817	82,913	51,088	8,388	40,524	27,256	
55	12,846	2,692	84,462	51,338	7,616	41,046	25,771	
60	11,638	2,586	85,776	51,583	7,000	41,417	24,402	
65	10,615	2,497	86,889	51,824	6,508	41,668	23,142	
70	9,749	2,421	87,830	52,061	6,114	41,825	21,983	
75	9,018	2,357	88,625	52,295	5,797	41,908	20,917	
80	8,401	2,303	89,296	52,526	5,542	41,933	19,938	
85	7,881	2,257	89,862	52,754	5,335	41,911	19,039	
90	7,442	2,219	90,339	52,979	5,167	41,853	18,215	
							3,779	
							78,007	

TABLICA 2.7. Prikaz ulaznih veličina i rezultata računanja (zadatak B).

	k1	k2	k3	k4	k5	k6	k7	k8
Eksperim. podaci:	1,25	6,90	1,40	0,50	0,30	1,00	0,60	0,85
Mod. model Krane-a:	1,27	14,26	0,62	0,16	0,72	0,45	0,03	0,84



Podaci modificiranog modela Krane-a

Eksperimentalni podaci

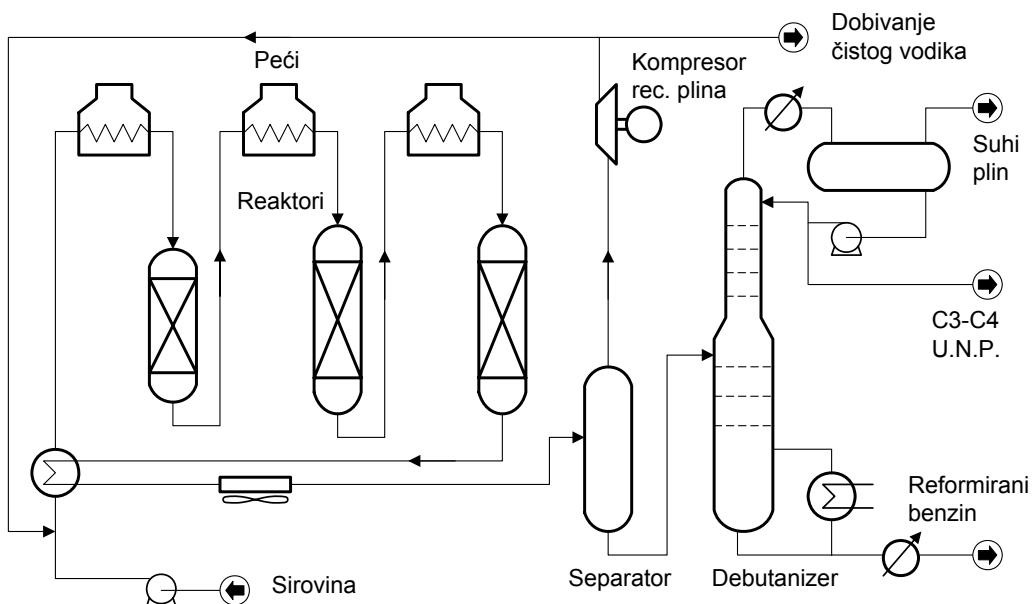
1/SV	P	N	A	P	N	A
0	48,000	42,000	10,000	50,000	32,000	18,000
5	46,230	22,098	31,672			
10	43,909	12,870	43,221	44,000	15,000	41,000
15	41,444	8,580	49,976			
20	39,014	6,556	54,430	40,000	8,000	52,000
25	36,697	5,567	57,736			
30	34,520	5,054	60,426	35,500	7,000	57,500
35	32,491	4,760	62,749			
40	30,608	4,571	64,820	33,000	6,000	61,000
45	28,866	4,433	66,701			
50	27,256	4,323	68,421	32,000	5,000	63,000
55	25,771	4,228	70,001			
60	24,402	4,145	71,453	31,000	4,000	65,000
65	23,142	4,069	72,789			
70	21,983	4,001	74,017	29,500	4,800	65,700
75	20,917	3,938	75,145			
80	19,938	3,880	76,182	28,500	5,000	66,500
85	19,039	3,827	77,133			
90	18,215	3,779	78,007	28,000	5,000	67,000

Oznake:

P,N,A	- parafini, nafteni, aromati
iP, nP	- izoparafini, n-parafini
5N, 6N	- nafteni ciklpentanske, nafteni cikloheksanske strukture
N _i , P _i A _i (i=1-10)	- nafteni, parafini i aromati s <i>j</i> ugljikovih atoma u molekuli
MBP, SBP	- višestruko razgranati parafini, jednostruko razgranati parafini
C ₅ ⁺	- produkti krekiranja
MCH	- metilcikloheksan
MCP, MCP ⁼	- metilciklopantan, metilciklopenten
CH,CH ⁼	- cikloheksan, cikloheksen
Tol	-toluen
Bz	- benzen
K	- konstanta ravnoteže reakcije, adsorpcijski koeficijent, bar ^m
E	- aktivacijska energija kemijske reakcije, kJ/mol
r	- brzina kemijske reakcije, kmol/h kg _{kat.}
P _i	- parcijalni tlak, <i>i</i> -te komponente, bar
R	- plinska konstanta, kJ/mol K
T	- temperatura, K
A ₀	- predeksponencijska konstanta, kmol/kg _{kat.} h bar ⁿ
SV	- prostorna brzina, h ⁻¹
\overline{N}_i (i=1-53)	- broj molova <i>i</i> -te komponente
C	- koncentracija, mol/100 mola sirovine
k _i (i=1-8)	- konstanta brzine reakcije h ⁻¹

2.2.2. Materijalna i toplinska bilanca**2.2.2.1. Uvod**Opis procesa

Većinu procesnih jedinica čine tri adijabatska reaktora (slika 2.12.), od kojih je prvi najmanji, s obzirom da se reakcije dehidrogenacije u njemu odvijaju pri velikim prostornim brzinama.



SLIKA 2.12. Poluregenerativan proces katalitičkog reforminga s tri adijabatska reaktora s nepokretnim katalitičkim slojem.

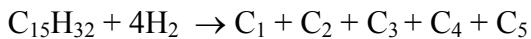
Količina katalizatora u prvom reaktoru je obično 15-20 % od ukupne količine. Blaži procesni uvjeti u prvom i drugom reaktoru (niže temperature i veće prostorne brzine) smanjuju selektivnost reakcija hidrokreiranja parafina i naftena, što se očituje povećanjem prinosa tekućeg produkta. Također, ovi procesni uvjeti usporavaju deaktivaciju katalizatora, pa mogu biti primjenjeni niži omjeri vodik/ugljikovodici. U trećem reaktoru odvijaju se uglavnom najsporije reakcije dehidrociklizacije i hidrokreiranja, pa se u uvjetima viših temperatura i dužeg vremena zadržavanja (veći katalitički sloj) ubrzava proces deaktivacije katalizatora. Stoga su zahtjevi za stabilnošću katalizatora u ovom reaktoru najveći. Niskotlačni procesi često koriste tzv. ciklički regenerativni sustav, u kojem jedan dodatni reaktor s regeneriranim katalizatorom zamjenjuje neki od reaktora u radu, obično treći, jer je u njemu katalizator najpodložniji deaktivaciji. Na taj način izbjegnuto je obustavljanje čitavog postrojenja da bi se obavio postupak regeneracije. Regeneracija se provodi kontroliranim spaljivanjem koksa na katalizatoru u struji recirkulirajućeg plina, koji sadrži 0.5 do 1 % kisika, pri temperaturi od oko 400 °C i tlaku od 7 bara. Strogo kontrolirani postupak potreban je radi sprječavanja sinteriranja i gubitka metalne površine katalizatora.

Opis primijenjenog kinetičkog modela

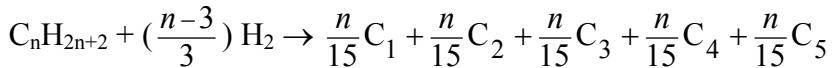
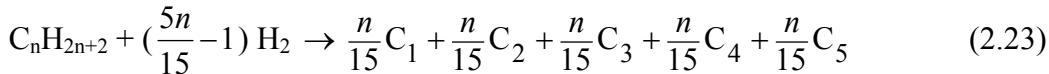
Vrlo složena kemija procesa katalitičkog reforminga benzina može se pojednostavljeno opisati sa 4 modelne reakcije, koje imaju najveći utjecaj za prinose i oktanski broj benzina.

1. Nafteni \leftrightarrow aromati + 3H₂
2. Parafini \leftrightarrow nafteni + H₂
3. Hidrokrekiranje parafina
4. Hidrokrekiranje naftena

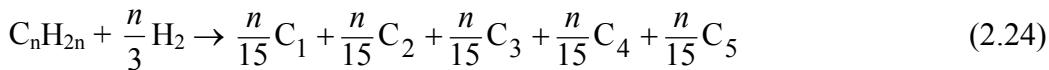
Frakcija C₁-C₅ nastaje krekranjem u približno jednakim molnim udjelima, pa za krekranje parafina vrijedi stehiometrijska jednadžba:



ili općenito:



a za krekranje naftena :



Svaka od tri grupe ugljikovodika; parafini, nafteni i aromati, može biti predstavljena pojedinačnim spojem, koji ima prosječna svojstva grupe (većina spojeva u produktima ima isti broj ugljikovih atoma kao u početnoj reakcijskoj smjesi). Stoga je srednja molekulska masa početne smjese slijedeća aditivna veličina:

$$M_{sm} = n_P M_P + n_N M_N + n_A M_A \quad (2.25)$$

gdje su sa n_i označeni molni udjeli parafina (C_nH_{2n+2}), naftena (C_nH_{2n}) i aromata (C_nH_{2n-6}), M_i su njihove molekulske mase, a n je broj ugljikovih atoma.

U skladu s tim, molekulska masa smjese (sirovine) može se opisati jednadžbom:

$$M_{sm} = n_P (12n + 2n + 2) + n_N(12n + 2n) + n_A(12n + 2n - 6)$$

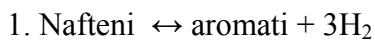
ili $14n (n_P + n_N + n_A) = M_{sm} - 2n_P + 6 n_A$

S obzirom da je $n_P + n_N + n_A = 1$, prosječna vrijednost n može se izračunati uz pomoć izraza:

$$n = 1/14 (M_{sm} - 2n_P + 6 n_A) \quad (2.26)$$

A. Termodinamika i kinetika

Kao što je opisano u poglavlju 2.2., reakcije katalitičkog reforminga odvijaju se različitom termodinamičkom i kinetičkom vjerojatnošću, prema tipičnom mehanizmu difunkcionalne katalize. Reakcije dehidrogenacije naftena i dehidrociklizacije parafina su izrazito endotermne, a pri uvjetima katalitičkog reforminga postižu visoke ravnotežne konverzije. Također je poznato da su reakcije dehidrogenacije vrlo brze i odvijaju se pri velikim prostornim brzinama, dok se za reakcije dehidrociklizacije i hidrokrekiranja smatra da nisu ograničene termodinamičkim, nego isključivo kinetičkim parametrima. Većim brojem laboratorijskih i poluindustrijskih istraživanja postavljene su slijedeće jednadžbe za konstante ravnoteže i brzine modelnih reakcija 1-4.



$$K_{P_1} = \frac{P_A P_{H_2}^3}{P_N} \quad (2.27.)$$

$$(-r_1) = k_{P_1} (P_N - \frac{P_A P_{H_2}^3}{K_{P_1}}) \quad (2.28.)$$



$$K_{P_2} = \frac{P_P}{P_N P_{H_2}} \quad (2.29.)$$

$$(-r_2) = k_{P_2} (P_N P_{H_2} - \frac{P_P}{K_{P_2}}) \quad (2.30.)$$

3. Hidrokreking parafina

$$(-r_3) = k_{P_3} \frac{P_p}{P} \quad (2.31.)$$

4. Hidrokreking naftena

$$(-r_4) = k_{P_4} \frac{P_n}{P} \quad (2.32.)$$

B. Bilanca materijala

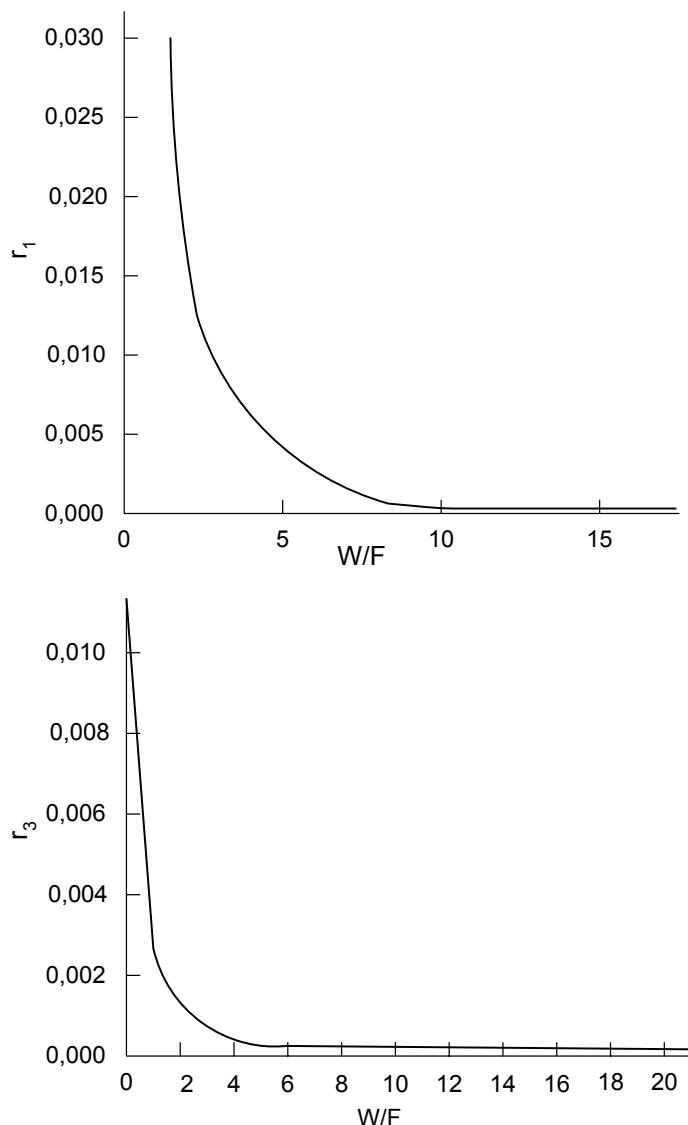
$$(-r_1) \left(\frac{\Delta W}{F} \right) = \Delta X_1 \quad (2.33.)$$

C. Bilanca topline

$$\Delta W \left[-r_1 (-\Delta H_1)(3) + (-r_2)(-\Delta H_2) + (-r_3)(-\Delta H_3)\left(\frac{n-3}{3}\right) + (-r_4)(-\Delta H_4)\left(\frac{n}{3}\right) \right] = \sum F_i c_{p_i} \Delta T \quad (2.34.)$$

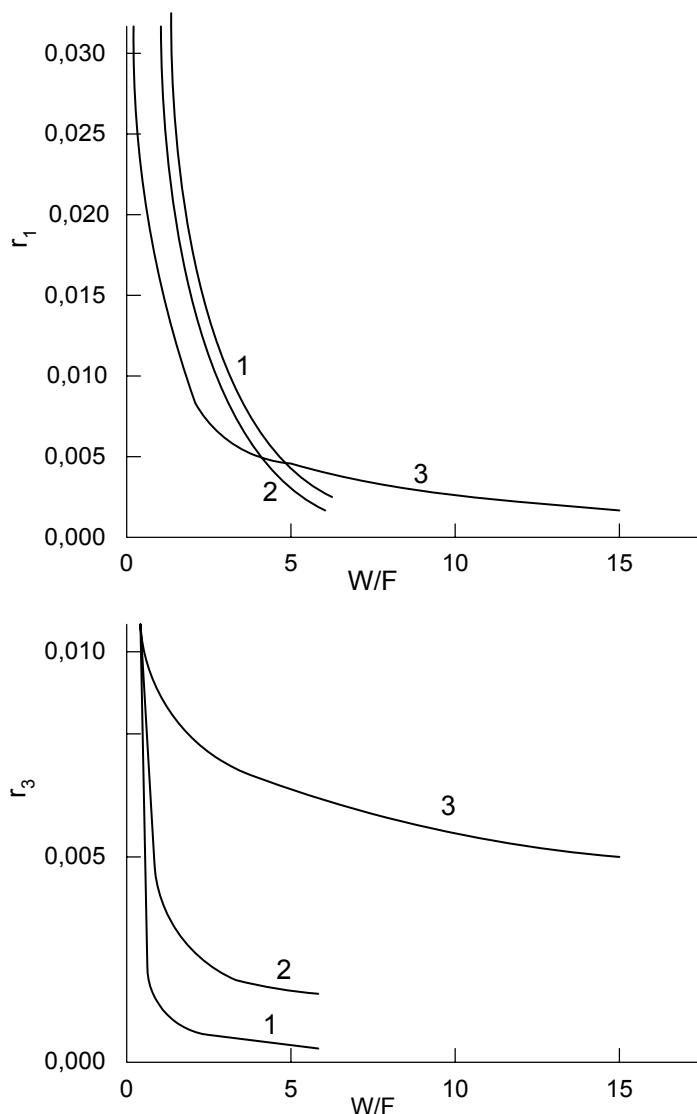
D. Izvedba procesa

Broj reaktora u procesnoj shemi određuje se proračunima temeljenim na izboru procesnih parametara, o kojima ovise brzine pojedinačnih reakcija. Za proces katalitičkog reforminga utvrđeno je da se dobra procjena može dobiti praćenjem brzina reakcija 1. i 3. (dehidrogenacija naftena i hidrokreking parafina), kao i volumnog postotka aromata u ovisnosti o prostornom vremenu (W/F). Rezultati testa u kojem je primjenjen jedan reaktor ($W/F = 7$), s ulaznom temperaturom od 510°C i tlakom od 32 bara, pokazali su naglo smanjenje brzine aromatizacije (r_1), uz beznačajno hidrokreiranje parafina (r_3) (slika 2.13.). Pri tom je postignut prinos od 95.98 vol.% tekućeg produkta uz 37.5 vol.% aromata. Uvođenjem drugog reaktora iste veličine ($W/F = 7$, $T = 510^{\circ}\text{C}$, $P = 31$ bar), rezultiralo je povećanjem vol.% aromata na 49.4, uz smanjenje prinosa tekućeg produkta na 93.2 vol.%.



SLIKA 2.13. Promjene brzina reakcija dehidrogenacije (r_1) i hidrokreiranja (r_3) tijekom ispitivanja u jednom reaktoru s nepokretnim katalitičkim slojem ($W/F = 7$).

Dodatkom trećeg reaktora s najvećim katalitičkim slojem ($W/F = 10$), uz istu ulaznu temperaturu od 510 °C i tlak od 29 bara, može se uočiti značajna zastupljenost reakcija aromatizacije (r_1) u prvom reaktoru, te hidrokreiranja parafina (r_3) u trećem reaktoru (slika 2.14.). S obzirom da su reakcije aromatizacije мало zastupljene u trećem reaktoru, željeni prinosi aromata postižu se reakcijama hidrokreiranja, što znači reduciranjem ugljikovodika nearomatskog tipa. Tako je u postupku testiranja sa tri reaktora postignuto 58,3 vol.% aromata, uz 88,2 vol.% prinosa tekućeg produkta.



SLIKA 2.14. Promjene brzina reakcija dehidrogenacije (r_1) i hidrokreiranja (r_3) tijekom ispitivanja u tri reaktora (1,2,3) s nepokretnim katalitičkim slojem ($W/F = 6:6:10$).

2.2.2.2. Zadatak

U proces katalitičkog reforminga ulazi frakcija benzina sastava:

Parafini (P): 39.4 mol.%

Nafteni (N): 40.7 mol.%

Aromati (A): 19.9 mol.%

Srednja molekulska masa $M_{sm} = 123$, a gustoća smjese $d = 770 \text{ kg/m}^3$.

Proces se provodi u tri povezana adijabatska reaktora (slika 2.11). U prvi reaktor pritječe 1000 kmol/h sirovine. Omjer H₂/CH je 5.9, a recirkulirajući vodik na ulazu u prvi reaktor ima sastav (mol.%): H₂ = 85.3, CH₄ = 8.0, C₂H₆ = 5.0, C₃H₈ = 1.7. Zbroj molova P, N i A (C₅ i viši) se tokom procesa smanjuje, pa je na izlazu iz 1. reaktora molni protok smjese 990.00 kmol/h, na izlazu iz 2. reaktora 970.00 kmol/h, a na izlazu iz 3. reaktora 890.00 kmol/h. Sastav frakcije benzina na ulazu i izlazu iz svakog reaktora prikazan je u tablici 2.8. Tlak u procesu je 30 bara, a temperatura na ulazu u svaki reaktor je 510 °C.

TABLICA 2.8. Molni udjeli P,N i A na ulazu i izlazu iz reaktora.

Reaktor	P, mol.%	N, mol.%	A, mol.%
1. ulaz izlaz	39.4	40.7	19.9
	41.1	18.4	40.5
2. ulaz izlaz	Izlaz iz 1.reaktora 41.0	Izlaz iz 1.reaktora 5.2	Izlaz iz 1.reaktora 53.8
	Izlaz iz 2. reaktora 32.8	Izlaz iz 2.reaktora 1.9	Izlaz iz 2.reaktora 65.3

A

- Utvrditi tipove spojeva (pseudokomponente) koji mogu poslužiti za prikazivanje karakteristika ove reakcijske smjese. Koristeći se računalnim programom odrediti:
- Bilancu materijala i topline
- Volumne % aromata i prinose C₅⁺ frakcije na izlazu iz svakog reaktora.
- Utvrditi i objasniti sve promjene ugljikovodika po pojedinačnim reakcijama (dP, dN,dA,dN₁, dN₂, dN₃, dP₂, dH i dC), prinose C₅⁺ frakcije i vol.% aromata, te izlazne temperature iz svakog reaktora.

B

- Dobivene rezultate usporediti s rezultatima za promjenjene uvjete, primjerice ugljikovodični sastav i protok smjese na izlazu iz 3. reaktora:
 parafini (P) = 29.0 nafteni (N) = 1.50 aromati (A) = 69.50
 molni protok = 850.00 kmol/h.

2.2.2.3. Računski postupak

Na temelju modelnih reakcija 1-4, kojima se definira nastajanje i nestajanje pojedinačnih ugljikovodika (P, N, A, C₁-C₅), kao i vodika, mogu se postaviti slijedeće relacije:

<i>Reakcija</i>	<i>proreagirana količina</i>	<i>nastala količina</i>
1.N → A + 3H ₂	dN ₁	dA = dN ₁ dH ₂ = 3dN ₁
2.N + H ₂ → P	dN ₂ ; dH ₂ = dN ₂	dP ₁ = dN ₂
3.P + 1.88H ₂ → 0.576(C ₁ +...+C ₅)	dP ₂ ; dH ₂ = 1.88dP ₂	dC _i = 0.576dP ₂ (i=1...5)
4.N + 2.88H ₂ → 0.576(C ₁ +...+C ₅)	dN ₃ ; dH ₂ = 2.88dN ₃	dC _i = 0.576dN ₃ (i=1...5)

$$\begin{aligned}
 - n \text{ (srednji broj C atoma)} &= 8.64 \\
 - H_2 \text{ (hidrokreiranje parafina)} (n - 3) / 3 &= 1.88 \\
 - H_2 \text{ (hidrokreiranje naftena) } n / 3 &= 2.88 \\
 - C_1 \dots C_5 : n / 15 &= 0.576
 \end{aligned}$$

- proreagirana (nestala) količina naftena i parafina:

$$dN = dN_1 + dN_2 + dN_3 \quad (2.35.)$$

$$dP = dP_1 - dP_2 = dN_2 - dP_2 \quad (2.36.)$$

- nastala količina aromata (proregiranih N u reakciji 1):

$$dA = dN_1 \quad (2.37.)$$

- nastala količina vodika:

$$H_2 = 3dN_1 - dN_2 - 1.88 dP_2 - 2.88 dN_3 \quad (2.38.)$$

- nastala količina C₁ – C₅ :

$$dC_i = 0.576 (dP_2 + dN_3) \quad (2.39.)$$

Ako se prepostavi da su proreagirane količine naftena u 2. i 4. reakciji u omjeru:

$$dN_2 : dN_3 = 1 : 1$$

slijedi:

$$dN_2 = dN_3 \quad (2.40.)$$

$$dN_3 = (|dN| - dA) / 2 \quad (2.41.)$$

$$dP_2 = dN_2 - dP \quad (2.42.)$$

Na temelju promjena sastava u trećem reaktoru (značajno smanjenje količine parafina) može se zaključiti da u reakciji 2 dolazi do pomicanja ravnoteže prema stvaranju naftena, uz povećano nestajanje parafina hidrokrekiranjem u 3. reakciji (dP_2). Za računanje promjena u trećem reaktoru prepostavlja se da parafini reagiraju u jednakim molnim omjerima u 2 i 3 reakciji ($dP_1 = dP_2$). Proreagirana količina naftena u 4. reakciji računa se pomoću jednadžbe:

$$dN_3 = |dN| - dN_1 - dN_2 \quad (2.43.)$$

Od 4 navedene modelne reakcije endotermna je reakcija 1 (dehidrogenacija naftena u aromate), dok su preostale tri reakcije egzotermne. Vrijednosti entalpija su slijedeće:

1. Nafteni \rightarrow Aromati + 3H ₂	$\Delta H_1 = 32200 \text{ kJ/kmol}$
2. Nafteni + H ₂ \rightarrow Parafini	$\Delta H_2 = -20050 \text{ kJ/kmol}$
3. Hidrokrekiranje parafina	$\Delta H_3 = -25640 \text{ kJ/kmol}$
4. Hidrokrekiranje naftena	$\Delta H_4 = -23530 \text{ kJ/kmol}$

Pomoću izraza za bilancu topline svakog reaktora mogu se izračunati temperature na izlazu. Za adijabatske uvjete izraz za bilancu ima slijedeći oblik:

$$\begin{aligned} & 3dN_1 (\Delta H_1) + dN_2 (-\Delta H_2) + 1.88 dP_2 (-\Delta H_3) + \\ & + 2.88 dN_3 (-\Delta H_4) = \sum F_i c_{p_i} \Delta T \end{aligned} \quad (2.44.)$$

Volumni % aromata i prinos C₅⁺ frakcije računaju se pomoću jednadžbi:

$$VPA = \frac{M_A F_A / d_A}{(M_A F_A / d_A) + (M_N F_N / d_N) + (M_P F_P / d_P) + M_{C_5} F_{C_5} / d_{C_5}} \cdot 100 \quad (2.45.)$$

$$Prinos = \frac{(M_A F_A / d_A) + (M_N F_N / d_N) + (M_P F_P / d_P) + M_{C_5} F_{C_5} / d_{C_5}}{F_{sm} M_{sm} / d_{sm}} \cdot 100 \quad (2.46.)$$

TABLICA 2.9. Fizikalne i termodinamičke konstante spojeva korištene za proračune (srednje vrijednosti za C₈ i C₉ ugljikovodike).

	d , kg m ⁻³	c_p , Jmol ⁻¹ K ⁻¹
Vodik		30.0
Metan		62.8
Etan		107.9
Propan		155.7
Butan		202.2
C ₅ (pentan)	626	248.3
Parafini (P)	704	393.9
Nafteni (N)	791	400.5
Aromati (A)	867	295.4

Opis programa

Računalni program napravljen je u *Microsoft Accessu*, te omogućuje računanje materijalne i toplinske bilance na temelju opisanog kinetičkog modela.

Na sučelju (slika 2.15.) se nalaze svi ulazni podaci potrebni za računanje, kao i izračunate vrijednosti ukupne bilance i bilance ugljikovodika (P,N,A) proreagiranih u pojedinačnim reakcijama, koje su obuhvaćene postavljenim kinetičkim modelom. Također su prikazane vrijednosti temeljnih značajki procesa katalitičkog reforminga; prinosa tekućeg produkta, % aromata, temperaturnih razlika, kao i izlaznih temperatura iz svakog reaktora. Izborom postavljenog zadatka (A i B) pomoću selektora u lijevom kutu sučelja, te unošenjem

odgovarajućih ulaznih podataka, računaju se navedene vrijednosti za materijalnu i toplinsku bilancu. Biranjem print preview opcije ispisuje se pregled svih ulaznih i izlaznih veličina u obliku prikazanom u tablici 2.10.

Zadatak A		BILANCA									
		P	N	A	H2	C1	C2	C3	C4	C5	
P	39,40	394,0	407,0	199,0	5900	553,3	345,8	117,6	0,00	0,00	
N	40,70	Izlaz R-1	406,9	182,2	401,0	6464	559,1	351,6	123,3	5,76	5,76
A	19,90	Ulaz R-2									
H2/CH	5,90	Izlaz R-2	397,7	50,4	521,9	6778	570,6	363,1	134,9	17,28	17,28
Prot.-U	1000,00	Ulaz R-3									
m.% H ₂	85,30	Izlaz R-3	291,9	16,9	581,2	6832	616,7	409,2	180,9	63,36	63,36
T	510,00										
% C ₁	8,00										
% C ₂	5,00	dP	dN	dA=DN1	dN2	dN3	dP2	dH	dC		
% C ₃	1,70	R-1	12,89	-224,84	201,95	11,44	11,44	-1,45	564,16	5,76	
% C ₄	0,00	R-2	-9,19	-131,72	120,91	5,41	5,41	14,60	314,32	11,52	
% C ₅	0,00	R-3	-105,78	-33,53	59,31	-52,89	27,11	52,89	53,31	46,08	
h(1)	32200,00										
h(2)	-2050,00	IZLAZ	P	N	A	Protok					
h(3)	25640,00	R-1	41,10	18,40	40,50	100	990,00	Prin.	VPA	T ulaz	dT
h(4)	23530,00	R-2	41,00	5,20	53,80	100	970,00	R-1	96,52	34,80	510,0
		R-3	32,80	1,90	65,30	100	890,00	R-2	92,35	46,91	510,0
								R-3	85,95	56,13	510,0
Print preview, zadatak A i B											
Record: ◀ ◀ ◀ 1 ▶ ▶ ▶* of 1											

SLIKA 2.15. Prikaz sučelja računalnog programa.

TABLICA 2.10. Prikaz ulaznih veličina i rezultata računanja materijalne i toplinske bilance (Zadatak A)

ULAZ R-1	P	N	A	% C1	%C2	%C3	%C4	%C5
	39,40	40,70	19,90	8,00	5,00	1,70	0,00	0,00
h(1)		h(2)			h(3)		h(4)	
32200,00		-20050,00			-25640,00		-23530,00	
H2/CH			Protok		mol. % H2		T- ulaz	
5,90			1000,00		85,30		510,00	
IZLAZ	P	N	A	t				
R-1	41,10	18,40	40,50					990,00
R-2	41,00	5,20	53,80					970,00
R-3	32,80	1,90	65,30					890,00

BILANCA

	P	N	A	H2	C1	C2	C3	C4	C5
Ulag R-1	394,0	407,0	199,0	5900	553,3	345,8	117,6	0,00	0,00
Ulag R-2	406,9	182,2	401,0	6464	559,1	351,6	123,3	5,76	5,76
Izlag R-1									
Izlag R-2	397,7	50,4	521,9	6778	570,6	363,1	134,9	17,28	17,28
Izlag R-3	291,9	16,9	581,2	6832	616,7	409,2	180,9	63,36	63,36
	dP	dN	dA=DN1	dN2	dN3	dP2	dH	dC	
R-1	12,89	-224,84	201,95	11,44	11,44	-1,45	564,16	5,76	
R-2	-9,19	-131,72	120,91	5,41	5,41	14,60	314,32	11,52	
R-3	-105,78	-33,53	59,31	-52,89	27,11	52,89	53,31	46,08	
	Prinos	VPA	T ulaz			dT	Tizlaz		
R-1	95,62	34,80	510,0			-28,9	481,1		
R-2	92,35	46,91	510,0			-16,5	493,5		
R-3	85,95	56,13	510,0			-3,8	506,2		

Oznake:

$P_{N,A}$	- parafini, nafteni, aromati
n_i ($i = P, N, A$)	- molni udjel i-te komponente
M_i ($i = P, N, A$)	- molekulska masa i-te komponente
P_i	- parcijalni tlak i-te komponente, bar
P	- ukupni tlak, bar
r	- brzina kemijske reakcije, mol/g _{kat.} h
k	- konstanta brzine kemijske reakcije, mol/g _{kat.} h bar ⁿ
K_p	- konstanta ravnoteže kemijske reakcije, bar ^m
X_i ($i = 1-4$)	- konverzija za i-tu reakciju, molovi P ili N po molu sirovine
F_i	- molni protok i-te komponente na ulazu u reaktor, kmol/h
C_{pi}	- molni toplinski kapacitet i-te komponente, kJ/kmol K
d_i	- gustoća i-te komponente, kg/m ³
H_i ($i = 1-4$)	- entalpija i-te reakcije, kJ/kmol
W	- masa katalizatora, kg
$LHSV$	- volumna prostorna brzina (<i>eng. liquid hourly space velocity</i>), h ⁻¹
$WHSV$	- masena prostorna brzina (<i>eng. weight hourly space velocity</i>) h ⁻¹

3. LITERATURA

1. J.G.Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, Marcel Dekker Inc., N.Y., 1991, p. 258.
2. J.H.Gary, G.E. Handwerk, Petroleum refining, Technology and Economics, Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1975, p. 17
3. HRN EN ISO 3675: 1997, sirova nafta i tekući naftni proizvodi – Laboratorijsko određivanje gustoće ili relativne gustoće – Metoda areometra.
4. W.L..Nelson, Chemical Engineering Series, Petroleum Refinery Engineering, Mc Graw Hill Book Comp., N.Y., 1969, p. 22
5. HRN ISO 3405: 1997, Naftni proizvodi – Određivanje značajki destilacije.
6. G.D.Hobson, Modern Petroleum Technology, The Institute of Petroleum, London, 1984, p. 321.
7. HRN ASTM D-1218/92, Standardna metoda za određivanje indeksa refrakcije i refraktivne disperzije tekućih ugljikovodika..
8. HRN EN ISO 3104: 1997, Naftni proizvodi – Providne i neprovidne tekućine – Određivanje kinematičke viskoznosti i izračunavanja dinamičke viskoznosti.
9. HRN ASTM D-611/93, Standardna metoda ispitivanja za anilinsku točku i mješanu anilinsku točku produkata nafte i ugljikovodičnih otapala.
10. B.Prohaska, J.Širola, Tehnologija nafte, Zagreb, 1968. str. 89,90.
11. HRN B.H8.047, Određivanje točke paljenja u zatvorenoj posudi po Abel-Penskom.
12. K.Van Nes, H.A.VanWestern, Aspects of the Constitution of Mineral Oils, Elsevier Publishing Co., N.Y., 1951, p. 242.
13. R.E.Maples, Petroleum Refinery Process Economics, PennWell Books, Tulsa, Oklahoma, 1993.
14. J.B.Maxwell, Data Book on Hydrocarbons, Application to Process Engineering, D.Van Nostrand Co, Toronto, 1950, p. 12.
15. UOP 375-59, Izračunavanje UOP karakterizacijskog broja i određivanje molekulske mase naftnih produkata.
16. P.H.Berthold, H.Rösner, G.Wilde, Strukturgruppenanalyse, VEB, Deutscher Verlag für Grandstoffindustrie, Leipzig, 1967, p. 70.
17. ASTM D-3238-95, Izračunavanje raspodjele ugljika i strukturno grupne analiza naftnih frakcija n-dM metodom.

18. J.Širola, Englesko-hrvatski naftni priručni rječnik, Hrvatske društvo za goriva i maziva, Zagreb, 1999, str. 20.
19. HRN EN ISO 4264: 1997, Naftni proizvodi – Izračunavanje cetanskog indeksa za srednje destilatna goriva pomoću jednadžbe s četiri nepoznanice.
20. IP 21/53, Metoda određivanja dizelskog indeksa za dizelska goriva.
21. A.Gianetto, H.J.Farag, A.P.Bassetti, H.I.delasa, Ind.Eng.Chem.Res. **63** 3053 (1994).
22. M.C.Galiano, S.A.Sedran, Ind.Eng.Chem.Res. **36** 4207 (1997).
23. K.R.Masters, Fuel Reformulation **4** (1) 18 (1994).
24. A.Jezak, Hydrocarbon Process. **73** (2) 47 (1994).
25. L.Sola, M.A.Pericas, F.Cunill, J.F.Izquierdo, Ind.Eng.Chem.Res. **36** 2012 (1997).
26. M.G.Sneesby, M.O.Tade, R.Datta, T.N.Smith, Ind.Eng.Chem.Res. **36** 1855 (1977).
27. J.F. Izquierdo, F.Cunill, M.Vila, M.Iborra, J.Tejero, Ind.Eng.Res. **33** 2830 (1994).
28. W.J.Piel, R.X.Thomas, Hydrocarbon Process. **69** 68 (1990).
29. M.O.Schlanger, Fuel Reformulation **5** (6) 28 (1995).
30. L.Sola, A.Pericas, F.Cunill, M.Iborra, Ind.Eng.Chem.Res. **33** 2578 (1994).
31. K.Sertić-Bionda, Oil Gas-Eur.Mag. **23** (3) 35 (1997).
32. S.G.Simpson, F.M.Hibbs, Oil Gas-Eur.Mag. **21** (1) 30 (1995).
33. T.C.M.Lidderdale, Fuel Technol.Manage. **6** (2) 47 (1996).
34. B.C.Gates, J.R.Katzer, G.C.A.Schuit, Chem.Eng.Ser., Chemistry of Catalytic Processes, Mc. Graw Hill Book Co., N.Y. , 1979, p.45,300.
35. G.Mc.Elhiney, Erdöl Kohle-Ergas-Petrochem., **41** (1) 17 (1988).
36. M.F.Conn G.C.Connally, Ind.Eng.Chem. **39** 1138 (1947).
37. P.W.Schenk, Erdöl Kohle **9** 524 (1956).
38. J.Mc.Ketta, Petroleum Processing Handbook, Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1992, p.420.
39. G.Mc Elhiney, Oil Gas J. **86** (6) 35 (1988).
40. V.N.Erikh, M.G.Rasina, M.G. Rudin, The Chemistry and Technology of Petroleum and Gas, Mir Publishers, Moscow, 1988, p. 212.
41. R.Mone, Ketjen Catalysts Symposium, Akzo Chemie, Netherlands, 1982, FCC 103.
42. J.A.Rabo, Zeolite Chemistry and Catalysis, American Chemical Society, Washington 1976, p. 17.

43. S.J.Yanik, E.J.Demmel, A.P.Humphries, R.J.Campagna, Oil Gas J. **83** (19) 108 (1985).
44. S.Leiby, Oil Gas J.Special, **90** (12) 49 (1992).
45. C.M.T Hayward, W.S.Winkler, Hydrocarbon Process. **69** (2) 55 (1990).
46. A.Hymphries et. al., Hydrocarbon Process. **70** (4) 69 (1991).
47. P.Diddams, B.Lakhanpal, S.Palonmbis, Proceeding European Refining Technology Conference, London, UK, October 28-30, 1996.
48. L.Kane, s.Raomanow-Garcia, D.Nakamura, Hydrocarbon Process. **74** (12) 35 (1995).
49. Z.Daug, J.Gu,L.Yu, Appl.Catal. **63** 259 (1990).
50. A. Corma, A.V.Orchilles, J.Catal. **115** 551 (1989).
51. S.Cartlidge, A.Haas, Erdöl Kohle-Erdgas-Petrochemie, **44** (2) 63 (1991).
52. W.S.Letzch, J.S.Magee, L.L.Upson, F.Valeri, Oil Gas J. **86** (44) 57 (1988).
53. G.D.L.Carter, G.Mc Elhiney, Hydrocarbon Process. **68** (9) 63 (1989).
54. D.J.Rawlence, Fuel Reformulation **4** (3) 24 (1994).
55. D.A.Keyworth, C.A.Yatsu, T.A.Reid, Oil Gas J. **86** (34) 51 (1988).
56. A.Corma, M.Faraldo, A.Mifsud, Appl.Catal. **47** 125 (1989).
57. A.Corma, V.Fornes, J.B.Monton, A.V.Orchilles, J.Catal. **107** 288 (1987).
58. W.C.Cheng, A.W.Peters, K.Rajogopalan, Preprints Symposia, The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphta Formation, American Chemical Society **34** (4) 719 (1989).
59. B.M.D.Rohchetters, C.Marcilly, C.Gueguen, J.Bousquet, Appl.Catal., **58** (1) 35 (1990).
60. J.Biswas. I.E.Maxwell, Preprints Symposia, The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphta Formation, American Chemical Society **34** (4) 780 (1989).
61. F.N.Guerzoni, J.Abbot, Appl.Catal. A: General, **127** 41 (1995).
62. M.C.Galiano, U.A.Sedran, Ind.Eng.Chem.Res. **36** 4207 (1997).
63. T.C.Tsai, H.Y.Kung, S.T.Yu, C.T.Chen, Appl.Catal. **50** (1) (1989).
64. P.K.Bajpai, M.S.Rao, K.V.G.K.Gokhale, Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev. **17** (3) 223 (1978).
65. L.Pine, P.Maher, A.Wachter, J.Catal. **85** 466 (1984).
66. D.A.Keyworth, T.A.Reid, K.R.Kreider, C.A.Yatsu, Oil Gas J. **87** (22) 56 (1989).
67. W.C.Cheng, K.Rajagopalan, J.Catal. **119** 354 (1989).
68. G.D.L.Puente, U.Sedran, Appl.Catal. A: General **144** 147 (1996).

69. K.Sertić-Bionda, V.Kuzmić, M.Jednačak, Fuel Processing Technology, **64** 107 (2000).
70. K.R.Masters, Fuel Reformulation, **4** (1) 18 (1994).
71. J.Biswas, I.E.Maxwell, Appl.Catal. **58** 1 (1990).
72. L.L.Upson, Hydrocarbon Process. **60** (11) 253 (1981).
73. B.D.Kroes, C.J.Groenenboom, P.O.Connor, New Zeolites in FCC, Ketjen Catalysts Symposium 1986, Scheveningen, May 25-28, 1986.
74. J.Scherzer, J.Catal. **54** 285 (1978).
75. S.Cartlidge, G.Mc Elhiney, J.M.Thompson, Erdöl Edgas Kohle, **105** (10) 420 (1989).
76. T.Ino, S.Al-Khattaf, Appl.Catal.A: General **142** 5 (1996).
77. M.Bendiksen, E.Tangstad, T.Myrvstad, Appl.Catal A: General **129** 21 (1995).
78. J.Biswas, I.E.Maxwell, Appl.Catal. **63** 197 (1990).
79. H.Farag, A.Blasetti, H.de Lasa Ind.Eng.Chem.Res. **33** 3131 (1994).
80. M.J.Dreiling, A.M.Schaffer, J.Catal. **56** 130 (1979).
81. R.M.Bruce, Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev. **19** 209 (1980).
82. H.Schulz, A.Geertsema, Erdöl Kohle-Erdgas-Petrochemie **30** (7) 313 (1977).
83. H.Knab, C.Mielicke, E.Rosum, Chem.Ing.Tech. **54** (2) 79 (1982).
84. H.J.Neumann, I.Rahimian, Petroleum, Refining, Ferdinand Enke Publishers, Stuttgart, 1984, p. 32.
85. C.N.Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Practice, Mc Graw Hill Book Co., N.Y. 1980, p. 151.
86. T.M.John, NB.W.Wojciechowski, J.Catal, **37** 240 (1975).
87. D.Wallenstein, U.Alkemade, Appl. Catal.A: General **137** 37 (1996).
88. J.S.Magee, M.M.Mitchell, Fluid Catalytic Cracking and Technology, Studies in Surface Science and Catalysts, Vol. 76, Elsevier Science Publishers B.V. 1993, p. 441.
89. A.A.Lappas, D.K.Iatridis, I.A.Vasalos, Proceedings of the Symp. Of Catalysis in Fuel Processing and Environmental Protection, American Chemical Society, Las Vegas, September 7-11, 1997, p. 583.
90. T.Chapus, H.Cauffriez, C.Marcilly, Proceedings of the Symp. on Advances in FCC Conversion Catalysts, American Chemical Society, New Orleans, March 24-29, 1996, p. 365.

91. R.H.Harding, X.Zhao, K.Qian, K.Rajagopalan, W.C. Cheng, Proceedings of the Symp. on Petroleum Chemistry and Processing, American Chemical Society, Chicago, August 20-25, 1995, p. 762.
92. F.N.Guerzoni, J.Abbot, J.Catal. **147** 393 (1994).
93. K.Sertić-Bionda, V.Kuzmić, M.Fabulić-Ruszkowski, Kem.Ind. **48** (11) 391 (1999).
94. J.Abbot, B.W.Wojciechowski, J.Catal. **109** 274 (1988).
95. E.L.Leuenberger, Oil G.J. **86** (12)
96. J.R.Anderson, M.Boudart, Catalysis Science & Technology, Vol.1. Springer Verlag, Berlin, 1981., p. 262-274.
97. M.E.R. Vizcaya, O.Novaro, J.M.Ferreira, R.Gomez, J.Catal. **51** 108 (1978).
98. V.Krishnasamy, K.Balasubramanian, J.Catal. **90** 351 (1984).
99. D.B. Ayo, A.A.Susu, Appl. Catal. **40** 1 (1988).
100. H.D. Lanh, H.S. Thoang, H.Lieske, J.Völter, Appl. Catal. **11** 195 (1984).
101. J.H.Sinfelt, H.Hurwitz, R.A.Schulman, J.Phys.Chem. **64** 1559 (1960).
102. P.A. Van Trimpont, G.B.Marin, G.F. Froment, Ind.Eng.Chem.Fundam. **25** 544 (1986).
103. K.Jothimurugesan, S.Bhatia, R.D.Srivastava, Ind. Eng. Chem.Fundam. **24** 433 (1985).
104. R.W. Coughlien, A.Hasan, K.Kawakami, J.Catal. **88** 163 (1984).
105. A.Corma, R.Cid, A.L.Agudo, Can.J. Chem.Eng. **57** 638 (1979).
106. J.A.Rabo, P.E.Pickert, R.L. Mays, Ind.Eng.Chem. **53** (9) 733 (1961).
107. F.G.Ciapetta, J.B.Hunter, Ind.Eng.Chem. **45** 147 (1953).
108. J.H.Sinfelt, H.Hurwitz, J.C.Rohrer, J.Catal. **1** 481 (1962).
109. F.G.Ciapetta, J.B.Hunter, Ind.Eng.Chem. **45** 155 (1) (1953).
110. P.A.Van Trinpont, G.B.Marin, G.F. Froment, Ind.Eng.Chem. Res. **27** 51 (1988).
111. J.H.Sinfelt, J.C.Rohrer, J.Phys.Chem. **65** 178 (1961).
112. M.Selman, A.Voorhies, Ind.Eng.Chem. Prod.Res.Dev. **14** (2) 118 (1975).
113. M.J.Sterba, V.Hearsel, Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev. **15** (1) 3 (1976).
114. J.H.Sinfelt, H.Hurwitz, J.C.Rohrer, J.Phys.Chem. **64** 892 (1960).
115. J.H.Sinfelt, Ind.Eng.Chem. Fundam, **25** 2 (1986).
116. B.H.Davis, P.B.Venuto, J.Catal. **15** 363 (1969).
117. H.Hoog, J.Verheus, F.J.Zuiderweg, Trans Faraday, Soc. **35** 993 (1939).
118. E.Christoffel, F.Fetting, H.Vierrath, J.Catal. **40** 349 (1975).
119. A.W. Chester, J.Catal. **86** 16 (1984).

120. F.M.Dautzenberg, J.C.Platteeuw, J.Catal. **19** 41 (1970).
121. H.Zimmer, V.V.Rozanov, A.V.Sklyarov, Z.Paal, Appl. Catal. **2** 51 (1982).
122. V.K.Shum, J.B.Butt, N.M.H.Sachtler, Appl.Catal. **11** 151 (1984).
123. S.Sivasanker, S.R. Padalkar, Appl.Catal. **39** 123 (1988).
124. J.C.Rohrer, H.Hurwitz, J.H.Sinfelt, J.Phys.Chem. **65** 1458 (1961).
125. H.S.Taylor, H.Fehrer, J.Am.Chem. Soc. **63** 1387 (1941).
126. W.P.Hettinger, C.D.Keith, J.L.Gring, J.W.Teter, Ind.Eng.Chem. **47** 719 (1955).
127. G.M.Twigg, Trans Faraday Soc. **35** 1006 (1939).
128. P.A.Van Trimpont, G.B.Marin, G.F.Froment, Appl.Catal. **24** 53 (1986).
129. J. H.Sinfelt, J.Phys.Chem. **68** 344 (1964).
130. J. H.Sinfelt, D.J.C.Yates, J.Catal. **8** 82 (1967).
131. J.H. Sinfelt, J.L.Carter, D.J.C. Yates, J.Catal. **24** 283 (1972).
132. G.A.Martin, J.Catal. **60** 345 (1979).
133. J.H.Sinfelt, J.Catal. **29** 308 (1973).
134. C.J. Machiels, R.B.Anderson, J.Catal. **58** 253 (1979).
135. G.Leclercq, L.Leclercq, R.Maurel, J.Catal. **44** 68 (1976).
136. G.Leclercq, L.Leclercq, R.Maurel, J.Catal. **50** 87 (1977).
137. G.Leclercq, L.Leclercq, L.M.Bouleau, s.Pietrzyk, R.Maurel, J.Catal. **88** 8 (1984).
138. J.P. Brunelle, A.Sugier, J.F. Le Page, J.Catal. **43** 273 (1976).
139. H.C. Yao, M.Shelef, J.Catal. **56** 12 (1979).
140. M.Boudart, L.D. Ptak, J.Catal. **16** 90 (1970).
141. G.Leclercq, S.Pietrzyk, M.Peyrovi, M.Karroua, J.Catal. **99** 1 (1986).
142. G.D. Angel, B.Coq, R.Dutarre, F.,Figueras, J.Catal **87** 27 (1984).
143. C.G.Myers, G.W. Munns, Ind.Eng.Chem. **50** 1727 (1958).
144. J.H.Sinfelt, J.C.Rohrer, J.Phys.Chem. **66** 1559 (1962).
145. J.L.Carter, J.A.Cusumano, J.H.Sinfelt, J.Catal. **20** 223 (1971).
146. A.Cimino, M.Baudart, H.Taylor, J.Phys.Chem. **58** 796 (1954).
147. J.H.Sinfelt, W.F.Taylor, D.J.C.Yates, J.Phys.Chem. **69** 95 (1965).
148. J.H.Sinfelt, J.Catal. **27** 468 (1972).
149. J.H.Sinfelt, D.J.Yates, J.Catal. **10** 362 (1968).
150. G.M.Bickle, J.Biswas, D.D.Do, Appl.Catal. **36** 259 (1988).
151. S.Sivasanker, A.V.Ramaswamy, J.Catal. **37** 553 (1975).
152. M.Wilde, T.Stolz, R.Feldhaus, K.Anders, Appl.Catal. **31** 99 (1987).
153. G.M.Bickle, J.N.Beltramini, D.D.Do, Ind.Eng.Chem.Res, **29** 1801 (1990).

154. C.R.Apesteguia, T.F.Garetto, C.E. Brema, J.M.Parera, Appl.Catal. **9** 291 (1984).
155. J.M.Parera, R.J.Verderone, C.L.Pieck, E.M.Traffano, Appl.Catal. **23** 15 (1986).
156. V.K.Shum, J.B.Butt, W.M.H.Sachtler, J.Catal. **96** 371 (1985).
157. G.F.Froment, Chem.Eng.Sci. **42** (5) 1073 (1987).
158. R.B.Smith, Chem.Eng.Prog. **55** (6) 76 (1959).
159. G.B.Marin, G.F.Froment, Catalysts in Petroleum Refining 1989, Elsevier Sci.Publ.B.V.Amsterdam, 1990, p. 497.
160. G.B.Marin G.F.Froment, Chem.Eng.Sci. **37** (5) 759 (1982).
161. H.G.Krane, A.B.Groh, B.L.Schulman, J.H.Sinfelt, Proc.5th World Petr.Con., New.York, 1959.p.39.
162. K.Sertić-Bionda, S.Zrnčević, Ž.Vrbanović, Oil Gas E.M. **22** (2) 35 (1996).
163. H.J.Jenkins, T.W. Stephens, Hydrocarbon Process. **59** (11) 163 (1980).
164. K.Sertić-Bionda, Ž.Vrbanović, V.Rukavina, S.Zrnčević, Chem.Biochem. Eng.Q. **6** (3) 133 (1992).
165. K.Sertić-Bionda, Nafta, **49** (2) 61 (1998).
166. E.F.Schwarzenbek, Catalytic Reforming in Origin and Refining of Petroleum, American Chemical Society, Washington, 1971, p. 94.
167. J.A.Weiszmann, UOP Platforming Process, in Handbook of Petroleum Refining Processes, Mc. Graw Hill Book Co., 1986, p.3-10.
168. L.A.Gerritsen, Recent Developments in Catalytic Reforming, Ketjen Catalysts Symposium, 1986, Schevingen, May 25-28, 1986.
169. T.R.Hughes, R.L.Jacobson, K.R.Gibson, L.G.Schornack, J.R.Mc.Cabe, Hydrocarbon Process., **55** (4-6) 75 (1976).
170. H.G.Franck, J.W.Stadelhofer, Industrial Aromatic Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, 1987, p.68.
171. K.Sertić-Bionda, Ž.Vrbanović, S.Zrnčević, V.Rukavina, Erdöl Kohle-Erdgas-Petrochemie, **45** (4) 167 (1992).
172. A.M.Kutepov, T.J.Bondareva, M.E.Berengarten, Basic Chemical Engineering with Practical Applications, Mir Publishers, Moscow, 1988, p. 431.
173. R.J.Hengstebeck, Petroleum Processing Principles and Applications, Mc.Graw Hill Book Co., New York, 1959, p.194.
174. Anon., Oil Gas J. **69** (51) 47 (1971).
175. J.A.Nevison, C.J. Obaditch, Hydrocarbon Process., **53** (5-8) 111 (1974).

176. P.Bonnifay, B.Cha, J.C.Barbier, A.Vidal, B.Jugin, R.Huin, Oil Gas J. **74** (3) 48 (1976).
177. Anon., Hydrocarbon Process., Refining Process Handbook, **67** (1988).
178. R.B.Smith, Chem.Eng.Prog., **55** (6) 76 (1959).
179. H.F.Rase, Case Study 108, Catalytic Reforming, in Chemical Reactor Design for Process Plants, J. Wiley & Sons, New York, 1977, p. 99.
180. F.Šef, Ž.Olujić, Projektiranje procesnih postrojenja, SKTH/ Kemija u industriji, Zagreb, 1988, str. 466.

4. DODACI

Dodatak 4.1. Zahtjevi kvalitete goriva u Hrvatskoj i EU

Bezolovni motorni benzin	I	II	III	IV
Sumpor, mas., ppm.	1000	500	150	50
Ukupni aromati, vol. %	-	-	42	35
Benzen, vol %	5	5	1	-
Olefini, vol. %	-	-	18	-
Kisik, mas.%	-	-	2,7	-
E 100, % min.	40	40	46	-
E 150, % min.	71	71	75	-
RVP, mbar	700	700	600	-
Eurodizel	I	II	II	IV
Sumpor maks., mas.ppm	5000	500	350	50
Gustoća maks., kg/m ³	860	860	845	-
T 95, °C	370	370	360	-
Cetanski indeks	46	46	51	-
Poliaromati maks., mas. %	-	-	11	-
Ukupni aromati maks., mas. %	-	-	-	-

- I. Kvaliteta goriva u Hrvatskoj za razdoblje 2000-2002. (Interna norma INE).
- II. Smanjenje sadržaja sumpora u gorivima 2002. godine (Uredba o kvaliteti kapljevitih naftnih proizvoda, INA interna norma).
- III. Kvaliteta goriva u EU nakon 2000. godine (EU Auto Oil Program).
- IV. Kvaliteta goriva u EU nakon 2005. godine (EU Auto Oil Program).

Dodatak 4.2. Tablica za preračunavanje gustoće s temperature mjerena na 15 °C*.

Temperatura mjerena, °C	Gustoća (izmjerena vrijednost)									
	0,800	0,801	0,802	0,803	0,804	0,805	0,806	0,807	0,808	0,809
	Gustoća (15°C)									
0	0,7891	0,7902	0,7912	0,7922	0,7932	0,7942	0,7953	0,7963	0,7973	0,7983
0,5	0,7895	0,7905	0,7916	0,7926	0,7936	0,7946	0,7956	0,7967	0,7977	0,7987
1,0	0,7899	0,7909	0,7919	0,7929	0,7940	0,7950	0,7960	0,7970	0,7980	0,7991
1,5	0,7903	0,7913	0,7923	0,7933	0,7943	0,7953	0,7964	0,7974	0,7984	0,7994
2,0	0,7906	0,7916	0,7927	0,7937	0,7947	0,7957	0,7967	0,7977	0,7988	0,7998
2,5	0,7910	0,7920	0,7930	0,7940	0,7951	0,7961	0,7971	0,7981	0,7991	0,8001
3,0	0,7914	0,7924	0,7934	0,7944	0,7954	0,7964	0,7974	0,7985	0,7995	0,8005
3,5	0,7917	0,7927	0,7938	0,7948	0,7958	0,7968	0,7978	0,7988	0,7998	0,8009
4,0	0,7921	0,7931	0,7941	0,7951	0,7961	0,7972	0,7982	0,7992	0,8002	0,8012
4,5	0,7925	0,7935	0,7945	0,7955	0,7965	0,7975	0,7985	0,7995	0,8006	0,8016
5,0	0,7928	0,7938	0,7948	0,7959	0,7969	0,7979	0,7989	0,7999	0,8009	0,8019
5,5	0,7932	0,7942	0,7952	0,7962	0,7972	0,7982	0,7993	0,8003	0,8013	0,8023
6,0	0,7935	0,7946	0,7956	0,7966	0,7976	0,7986	0,7996	0,8006	0,8016	0,8026
6,5	0,7939	0,7949	0,7959	0,7969	0,7979	0,7990	0,8000	0,8010	0,8020	0,8030
7,0	0,7943	0,7953	0,7963	0,7973	0,7983	0,7993	0,8003	0,8013	0,8023	0,8034
7,5	0,7946	0,7956	0,7966	0,7977	0,7987	0,7997	0,8007	0,8017	0,8027	0,8037
8,0	0,7950	0,7960	0,7970	0,7980	0,7990	0,8000	0,8010	0,8021	0,8031	0,8041
8,5	0,7954	0,7964	0,7974	0,7984	0,7994	0,8004	0,8014	0,8024	0,8034	0,8044
9,0	0,7957	0,7967	0,7977	0,7987	0,7997	0,8007	0,8018	0,8028	0,8038	0,8048
9,5	0,7961	0,7971	0,7981	0,7991	0,8001	0,8011	0,8021	0,8031	0,8041	0,8051
10,0	0,7964	0,7974	0,7984	0,7994	0,8005	0,8015	0,8025	0,8035	0,8045	0,8055
10,5	0,7968	0,7978	0,7988	0,7998	0,8008	0,8018	0,8028	0,8038	0,8048	0,8058
11,0	0,7971	0,7982	0,7992	0,8002	0,8012	0,8022	0,8032	0,8042	0,8052	0,8062
11,5	0,7975	0,7985	0,7995	0,8005	0,8015	0,8025	0,8035	0,8045	0,8055	0,8065
12,0	0,7979	0,7989	0,7999	0,8009	0,8019	0,8029	0,8039	0,8049	0,8059	0,8069
12,5	0,7982	0,7992	0,8002	0,8012	0,8022	0,8032	0,8042	0,8052	0,8062	0,8073
13,0	0,7986	0,7996	0,8006	0,8016	0,8026	0,8036	0,8046	0,8056	0,8066	0,8076
13,5	0,7989	0,7999	0,8009	0,8019	0,8029	0,8039	0,8049	0,8059	0,8069	0,8080
14,0	0,7993	0,8003	0,8013	0,8023	0,8033	0,8043	0,8053	0,8063	0,8073	0,8083
14,5	0,7996	0,8006	0,8016	0,8026	0,8036	0,8046	0,8056	0,8067	0,8077	0,8087
15,0	0,8000	0,8010	0,8020	0,8030	0,8040	0,8050	0,8060	0,8070	0,8080	0,8090
15,5	0,8004	0,8014	0,8024	0,8034	0,8044	0,8054	0,8064	0,8074	0,8083	0,8093
16,0	0,8007	0,8017	0,8027	0,8037	0,8047	0,8057	0,8067	0,8077	0,8087	0,8097
16,5	0,8011	0,8021	0,8031	0,8041	0,8051	0,8061	0,8071	0,8080	0,8090	0,8100
17,0	0,8014	0,8024	0,8034	0,8044	0,8054	0,8064	0,8074	0,8084	0,8094	0,8104
17,5	0,8018	0,8028	0,8038	0,8048	0,8058	0,8068	0,8077	0,8087	0,8097	0,8107
18,0	0,8021	0,8031	0,8041	0,8051	0,8061	0,8071	0,8081	0,8091	0,8101	0,8111
18,5	0,8025	0,8035	0,8045	0,8055	0,8065	0,8074	0,8084	0,8094	0,8104	0,8114
19,0	0,8028	0,8038	0,8048	0,8058	0,8068	0,8078	0,8088	0,8098	0,8108	0,8118
19,5	0,8032	0,8042	0,8052	0,8062	0,8072	0,8081	0,8091	0,8101	0,8111	0,8121
20,0	0,8035	0,8045	0,8055	0,8065	0,8075	0,8085	0,8095	0,8105	0,8115	0,8125
20,5	0,8039	0,8049	0,8059	0,8069	0,8078	0,8088	0,8098	0,8108	0,8118	0,8128
21,0	0,8042	0,8052	0,8062	0,8072	0,8082	0,8092	0,8102	0,8112	0,8122	0,8132
21,5	0,8046	0,8056	0,8066	0,8075	0,8085	0,8095	0,8105	0,8115	0,8125	0,8135
22,0	0,8049	0,8059	0,8069	0,8079	0,8089	0,8099	0,8109	0,8119	0,8129	0,8139
22,5	0,8053	0,8063	0,8072	0,8082	0,8092	0,8102	0,8112	0,8122	0,8132	0,8142
23,0	0,8056	0,8066	0,8076	0,8086	0,8096	0,8106	0,8116	0,8126	0,8135	0,8145
23,5	0,8060	0,8070	0,8079	0,8089	0,8099	0,8109	0,8119	0,8129	0,8139	0,8149
24,0	0,8063	0,8073	0,8083	0,8093	0,8103	0,8113	0,8123	0,8132	0,8142	0,8152
24,5	0,8067	0,8076	0,8086	0,8096	0,8106	0,8116	0,8126	0,8136	0,8146	0,8156
25,0	0,8070	0,8080	0,8090	0,8100	0,8110	0,8119	0,8129	0,8139	0,8149	0,8159

* Izvadak iz tablice 53 ASTM-IP (za područje dieselskih goriva).

Temperatura mjerena, °C	Gustoća (izmjerena vrijednost)									
	0,810	0,811	0,812	0,813	0,814	0,815	0,816	0,817	0,818	0,819
	Gustoća (15°C)									
0	0,7993	0,8004	0,8014	0,8024	0,8034	0,8044	0,8055	0,8065	0,8075	0,8085
0,5	0,7997	0,8007	0,8017	0,8028	0,8038	0,8048	0,8058	0,8068	0,8079	0,8089
1,0	0,8001	0,8011	0,8021	0,8031	0,8041	0,8052	0,8062	0,8072	0,8082	0,8092
1,5	0,8004	0,8014	0,8025	0,8035	0,8045	0,8055	0,8065	0,8076	0,8086	0,8096
2,0	0,8008	0,8018	0,8028	0,8038	0,8049	0,8059	0,8069	0,8079	0,8089	0,8099
2,5	0,8012	0,8022	0,8032	0,8042	0,8052	0,8062	0,8072	0,8083	0,8093	0,8103
3,0	0,8015	0,8025	0,8035	0,8046	0,8056	0,8066	0,8076	0,8086	0,8096	0,8106
3,5	0,8019	0,8029	0,8039	0,8049	0,8059	0,8069	0,8080	0,8090	0,8100	0,8110
4,0	0,8022	0,8032	0,8043	0,8053	0,8063	0,8073	0,8083	0,8093	0,8103	0,8113
4,5	0,8026	0,8036	0,8046	0,8056	0,8066	0,8077	0,8087	0,8097	0,8107	0,8117
5,0	0,8029	0,8040	0,8050	0,8060	0,8070	0,8080	0,8090	0,8100	0,8110	0,8120
5,5	0,8033	0,8043	0,8053	0,8063	0,8073	0,8084	0,8094	0,8104	0,8114	0,8124
6,0	0,8037	0,8047	0,8057	0,8067	0,8077	0,8087	0,8097	0,8107	0,8117	0,8127
6,5	0,8040	0,8050	0,8060	0,8070	0,8081	0,8091	0,8101	0,8111	0,8121	0,8131
7,0	0,8044	0,8054	0,8064	0,8074	0,8084	0,8094	0,8104	0,8114	0,8124	0,8134
7,5	0,8047	0,8057	0,8067	0,8078	0,8088	0,8098	0,8108	0,8118	0,8128	0,8138
8,0	0,8051	0,8061	0,8071	0,8081	0,8091	0,8101	0,8111	0,8121	0,8131	0,8141
8,5	0,8054	0,8064	0,8075	0,8085	0,8095	0,8105	0,8115	0,8125	0,8135	0,8145
9,0	0,8058	0,8068	0,8078	0,8088	0,8098	0,8108	0,8118	0,8128	0,8138	0,8148
9,5	0,8061	0,8071	0,8082	0,8092	0,8102	0,8112	0,8122	0,8132	0,8142	0,8152
10,0	0,8065	0,8075	0,8085	0,8095	0,8105	0,8115	0,8125	0,8135	0,8145	0,8155
10,5	0,8068	0,8079	0,8089	0,8099	0,8109	0,8119	0,8129	0,8139	0,8149	0,8159
11,0	0,8072	0,8082	0,8092	0,8102	0,8112	0,8122	0,8132	0,8142	0,8152	0,8162
11,5	0,8076	0,8086	0,8096	0,8106	0,8116	0,8126	0,8136	0,8146	0,8156	0,8166
12,0	0,8079	0,8089	0,8099	0,8109	0,8119	0,8129	0,8139	0,8149	0,8159	0,8169
12,5	0,8083	0,8093	0,8103	0,8113	0,8123	0,8133	0,8143	0,8153	0,8163	0,8173
13,0	0,8086	0,8096	0,8106	0,8116	0,8126	0,8136	0,8146	0,8156	0,8166	0,8176
13,5	0,8090	0,8100	0,8110	0,8120	0,8130	0,8140	0,8150	0,8160	0,8170	0,8180
14,0	0,8093	0,8103	0,8113	0,8123	0,8133	0,8143	0,8153	0,8163	0,8173	0,8183
14,5	0,8097	0,8107	0,8117	0,8127	0,8137	0,8147	0,8157	0,8167	0,8177	0,8187
15,0	0,8100	0,8110	0,8120	0,8130	0,8140	0,8150	0,8160	0,8170	0,8180	0,8190
15,5	0,8103	0,8113	0,8123	0,8133	0,8143	0,8153	0,8163	0,8173	0,8183	0,8193
16,0	0,8107	0,8117	0,8127	0,8137	0,8147	0,8157	0,8167	0,8177	0,8187	0,8197
16,5	0,8110	0,8120	0,8130	0,8140	0,8150	0,8160	0,8170	0,8180	0,8190	0,8200
17,0	0,8114	0,8124	0,8134	0,8144	0,8154	0,8164	0,8174	0,8184	0,8194	0,8204
17,5	0,8117	0,8127	0,8137	0,8147	0,8157	0,8167	0,8177	0,8187	0,8197	0,8207
18,0	0,8121	0,8131	0,8141	0,8151	0,8161	0,8171	0,8181	0,8191	0,8201	0,8211
18,5	0,8124	0,8134	0,8144	0,8154	0,8164	0,8174	0,8184	0,8194	0,8204	0,8214
19,0	0,8128	0,8138	0,8148	0,8158	0,8168	0,8178	0,8188	0,8197	0,8207	0,8217
19,5	0,8131	0,8141	0,8151	0,8161	0,8171	0,8181	0,8191	0,8201	0,8211	0,8221
20,0	0,8135	0,8145	0,8155	0,8165	0,8174	0,8184	0,8194	0,8204	0,8214	0,8224
20,5	0,8138	0,8148	0,8158	0,8168	0,8178	0,8188	0,8198	0,8208	0,8218	0,8228
21,0	0,8142	0,8152	0,8161	0,8171	0,8181	0,8191	0,8201	0,8211	0,8221	0,8231
21,5	0,8145	0,8155	0,8165	0,8175	0,8185	0,8195	0,8205	0,8215	0,8224	0,8234
22,0	0,8148	0,8158	0,8168	0,8178	0,8188	0,8198	0,8208	0,8218	0,8228	0,8238
22,5	0,8152	0,8162	0,8172	0,8182	0,8192	0,8201	0,8211	0,8221	0,8231	0,8241
23,0	0,8155	0,8165	0,8175	0,8185	0,8195	0,8205	0,8215	0,8225	0,8235	0,8245
23,5	0,8159	0,8169	0,8179	0,8188	0,8198	0,8208	0,8218	0,8228	0,8238	0,8248
24,0	0,8162	0,8172	0,8182	0,8192	0,8202	0,8212	0,8222	0,8232	0,8241	0,8251
24,5	0,8166	0,8175	0,8185	0,8195	0,8205	0,8215	0,8225	0,8235	0,8245	0,8255
25,0	0,8169	0,8179	0,8189	0,8199	0,8209	0,8218	0,8228	0,8238	0,8248	0,8258

Temperatura mjerena, °C	Gustoća (izmjerena vrijednost)									
	0,820	0,821	0,822	0,823	0,824	0,825	0,826	0,827	0,828	0,829
	Gustoća (15°C)									
0	0,8095	0,8105	0,8116	0,8126	0,8136	0,8146	0,8156	0,8166	0,8177	0,8187
0,5	0,8099	0,8109	0,8119	0,8129	0,8139	0,8150	0,8160	0,8170	0,8180	0,8190
1,0	0,8102	0,8113	0,8123	0,8133	0,8143	0,8153	0,8163	0,8173	0,8184	0,8194
1,5	0,8106	0,8116	0,8126	0,8136	0,8146	0,8157	0,8167	0,8177	0,8187	0,8197
2,0	0,8109	0,8120	0,8130	0,8140	0,8150	0,8160	0,8170	0,8180	0,8190	0,8201
2,5	0,8113	0,8123	0,8133	0,8143	0,8153	0,8164	0,8174	0,8184	0,8194	0,8204
3,0	0,8117	0,8127	0,8137	0,8147	0,8157	0,8167	0,8177	0,8187	0,8197	0,8208
3,5	0,8120	0,8130	0,8140	0,8150	0,8160	0,8171	0,8181	0,8191	0,8201	0,8211
4,0	0,8124	0,8134	0,8144	0,8154	0,8164	0,8174	0,8184	0,8194	0,8204	0,8215
4,5	0,8127	0,8137	0,8147	0,8157	0,8167	0,8178	0,8188	0,8198	0,8208	0,8218
5,0	0,8131	0,8141	0,8151	0,8161	0,8171	0,8181	0,8191	0,8201	0,8211	0,8221
5,5	0,8134	0,8144	0,8154	0,8164	0,8174	0,8185	0,8195	0,8205	0,8215	0,8225
6,0	0,8138	0,8148	0,8158	0,8168	0,8178	0,8188	0,8198	0,8208	0,8218	0,8228
6,5	0,8141	0,8151	0,8161	0,8171	0,8181	0,8192	0,8202	0,8212	0,8222	0,8232
7,0	0,8145	0,8155	0,8165	0,8175	0,8185	0,8195	0,8205	0,8215	0,8225	0,8235
7,5	0,8148	0,8158	0,8168	0,8178	0,8188	0,8198	0,8209	0,8219	0,8229	0,8239
8,0	0,8152	0,8162	0,8172	0,8182	0,8192	0,8202	0,8212	0,8222	0,8232	0,8242
8,5	0,8155	0,8165	0,8175	0,8185	0,8195	0,8205	0,8215	0,8226	0,8236	0,8246
9,0	0,8159	0,8169	0,8179	0,8189	0,8199	0,8209	0,8219	0,8229	0,8239	0,8249
9,5	0,8162	0,8172	0,8182	0,8192	0,8202	0,8212	0,8222	0,8232	0,8242	0,8252
10,0	0,8165	0,8176	0,8186	0,8196	0,8206	0,8216	0,8226	0,8236	0,8246	0,8256
10,5	0,8169	0,8179	0,8189	0,8199	0,8209	0,8219	0,8229	0,8239	0,8249	0,8259
11,0	0,8172	0,8182	0,8192	0,8203	0,8213	0,8223	0,8233	0,8243	0,8253	0,8263
11,5	0,8176	0,8186	0,8196	0,8206	0,8216	0,8226	0,8236	0,8246	0,8256	0,8266
12,0	0,8179	0,8189	0,8199	0,8209	0,8219	0,8229	0,8240	0,8250	0,8260	0,8270
12,5	0,8183	0,8193	0,8203	0,8213	0,8223	0,8233	0,8243	0,8253	0,8263	0,8273
13,0	0,8186	0,8196	0,8206	0,8216	0,8226	0,8236	0,8246	0,8256	0,8266	0,8276
13,5	0,8190	0,8200	0,8210	0,8220	0,8230	0,8240	0,8250	0,8260	0,8270	0,8280
14,0	0,8193	0,8203	0,8213	0,8223	0,8233	0,8243	0,8253	0,8263	0,8273	0,8283
14,5	0,8197	0,8207	0,8217	0,8227	0,8237	0,8247	0,8257	0,8267	0,8277	0,8287
15,0	0,8200	0,8210	0,8220	0,8230	0,8240	0,8250	0,8260	0,8270	0,8280	0,8290
15,5	0,8203	0,8213	0,8223	0,8233	0,8243	0,8253	0,8263	0,8273	0,8283	0,8293
16,0	0,8207	0,8217	0,8227	0,8237	0,8247	0,8257	0,8267	0,8277	0,8287	0,8297
16,5	0,8210	0,8220	0,8230	0,8240	0,8250	0,8260	0,8270	0,8280	0,8290	0,8300
17,0	0,8214	0,8224	0,8234	0,8244	0,8254	0,8264	0,8274	0,8284	0,8294	0,8304
17,5	0,8217	0,8227	0,8237	0,8247	0,8257	0,8267	0,8277	0,8287	0,8297	0,8307
18,0	0,8221	0,8231	0,8240	0,8250	0,8260	0,8270	0,8280	0,8290	0,8300	0,8310
18,5	0,8224	0,8234	0,8244	0,8254	0,8264	0,8274	0,8284	0,8294	0,8304	0,8314
19,0	0,8227	0,8237	0,8247	0,8257	0,8267	0,8277	0,8287	0,8297	0,8307	0,8317
19,5	0,8231	0,8241	0,8251	0,8261	0,8271	0,8281	0,8290	0,8300	0,8310	0,8320
20,0	0,8234	0,8244	0,8254	0,8264	0,8274	0,8284	0,8294	0,8304	0,8314	0,8324
20,5	0,8238	0,8248	0,8257	0,8267	0,8277	0,8287	0,8297	0,8307	0,8317	0,8327
21,0	0,8241	0,8251	0,8261	0,8271	0,8281	0,8291	0,8301	0,8311	0,8321	0,8330
21,5	0,8244	0,8254	0,8264	0,8274	0,8284	0,8294	0,8304	0,8314	0,8324	0,8334
22,0	0,8248	0,8258	0,8268	0,8278	0,8287	0,8297	0,8307	0,8317	0,8327	0,8337
22,5	0,8251	0,8261	0,8271	0,8281	0,8291	0,8301	0,8311	0,8321	0,8331	0,8341
23,0	0,8254	0,8264	0,8274	0,8284	0,8294	0,8304	0,8314	0,8324	0,8334	0,8344
23,5	0,8258	0,8268	0,8278	0,8288	0,8298	0,8307	0,8317	0,8327	0,8337	0,8347
24,0	0,8261	0,8271	0,8281	0,8291	0,8301	0,8311	0,8321	0,8331	0,8341	0,8351
24,5	0,8265	0,8274	0,8284	0,8294	0,8304	0,8314	0,8324	0,8334	0,8344	0,8354
25,0	0,8268	0,8278	0,8288	0,8298	0,8308	0,8318	0,8327	0,8337	0,8347	0,8357

Temperatura mjerena, °C	Gustoća (izmjerena vrijednost)									
	0,830	0,831	0,832	0,833	0,834	0,835	0,836	0,837	0,838	0,839
Gustoća (15°C)										
0	0,8197	0,8207	0,8217	0,8227	0,8237	0,8248	0,8258	0,8268	0,8278	0,8288
0,5	0,8200	0,8210	0,8221	0,8231	0,8241	0,8251	0,8261	0,8271	0,8281	0,8292
1,0	0,8204	0,8214	0,8224	0,8234	0,8244	0,8254	0,8265	0,8275	0,8285	0,8295
1,5	0,8207	0,8217	0,8228	0,8238	0,8248	0,8258	0,8268	0,8278	0,8288	0,8298
2,0	0,8211	0,8221	0,8231	0,8241	0,8251	0,8261	0,8272	0,8282	0,8292	0,8302
2,5	0,8214	0,8224	0,8234	0,8245	0,8255	0,8265	0,8275	0,8285	0,8295	0,8305
3,0	0,8218	0,8228	0,8238	0,8248	0,8258	0,8268	0,8278	0,8289	0,8299	0,8309
3,5	0,8221	0,8231	0,8241	0,8252	0,8262	0,8272	0,8282	0,8292	0,8302	0,8312
4,0	0,8225	0,8235	0,8245	0,8255	0,8265	0,8275	0,8285	0,8295	0,8306	0,8316
4,5	0,8228	0,8238	0,8248	0,8258	0,8269	0,8279	0,8289	0,8299	0,8309	0,8319
5,0	0,8232	0,8242	0,8252	0,8262	0,8272	0,8282	0,8292	0,8302	0,8312	0,8322
5,5	0,8235	0,8245	0,8255	0,8265	0,8275	0,8286	0,8296	0,8306	0,8316	0,8326
6,0	0,8238	0,8249	0,8259	0,8269	0,8279	0,8289	0,8299	0,8309	0,8319	0,8329
6,5	0,8242	0,8252	0,8262	0,8272	0,8282	0,8292	0,8302	0,8312	0,8323	0,8333
7,0	0,8245	0,8255	0,8266	0,8276	0,8286	0,8296	0,8306	0,8316	0,8326	0,8336
7,5	0,8249	0,8259	0,8269	0,8279	0,8289	0,8299	0,8309	0,8319	0,8329	0,8339
8,0	0,8252	0,8262	0,8272	0,8282	0,8293	0,8303	0,8313	0,8323	0,8333	0,8343
8,5	0,8256	0,8266	0,8276	0,8286	0,8296	0,8306	0,8316	0,8326	0,8336	0,8346
9,0	0,8259	0,8269	0,8279	0,8289	0,8299	0,8309	0,8319	0,8329	0,8340	0,8350
9,5	0,8263	0,8273	0,8283	0,8293	0,8303	0,8313	0,8323	0,8333	0,8343	0,8353
10,0	0,8266	0,8276	0,8286	0,8296	0,8306	0,8316	0,8326	0,8336	0,8346	0,8356
10,5	0,8269	0,8279	0,8289	0,8300	0,8310	0,8320	0,8330	0,8340	0,8350	0,8360
11,0	0,8273	0,8283	0,8293	0,8303	0,8313	0,8323	0,8333	0,8343	0,8353	0,8363
11,5	0,8276	0,8286	0,8296	0,8306	0,8316	0,8326	0,8336	0,8346	0,8356	0,8366
12,0	0,8280	0,8290	0,8300	0,8310	0,8320	0,8330	0,8340	0,8350	0,8360	0,8370
12,5	0,8283	0,8293	0,8303	0,8313	0,8323	0,8333	0,8343	0,8353	0,8363	0,8373
13,0	0,8286	0,8296	0,8306	0,8316	0,8327	0,8337	0,8347	0,8357	0,8367	0,8377
13,5	0,8290	0,8300	0,8310	0,8320	0,8330	0,8340	0,8350	0,8360	0,8370	0,8380
14,0	0,8293	0,8303	0,8313	0,8323	0,8333	0,8343	0,8353	0,8363	0,8373	0,8383
14,5	0,8297	0,8307	0,8317	0,8327	0,8337	0,8347	0,8357	0,8367	0,8377	0,8387
15,0	0,8300	0,8310	0,8320	0,8330	0,8340	0,8350	0,8360	0,8370	0,8380	0,8390
15,5	0,8303	0,8313	0,8323	0,8333	0,8343	0,8353	0,8363	0,8373	0,8383	0,8393
16,0	0,8307	0,8317	0,8327	0,8337	0,8347	0,8357	0,8367	0,8377	0,8387	0,8397
16,5	0,8310	0,8320	0,8330	0,8340	0,8350	0,8360	0,8370	0,8380	0,8390	0,8400
17,0	0,8314	0,8324	0,8333	0,8343	0,8353	0,8363	0,8373	0,8383	0,8393	0,8403
17,5	0,8317	0,8327	0,8337	0,8347	0,8357	0,8367	0,8377	0,8387	0,8397	0,8407
18,0	0,8320	0,8330	0,8340	0,8350	0,8360	0,8370	0,8380	0,8390	0,8400	0,8410
18,5	0,8324	0,8334	0,8344	0,8354	0,8364	0,8374	0,8383	0,8393	0,8403	0,8413
19,0	0,8327	0,8337	0,8347	0,8357	0,8367	0,8377	0,8387	0,8397	0,8407	0,8417
19,5	0,8330	0,8340	0,8350	0,8360	0,8370	0,8380	0,8390	0,8400	0,8410	0,8420
20,0	0,8334	0,8344	0,8354	0,8364	0,8374	0,8384	0,8393	0,8403	0,8413	0,8423
20,5	0,8337	0,8347	0,8357	0,8367	0,8377	0,8387	0,8397	0,8407	0,8417	0,8427
21,0	0,8340	0,8350	0,8360	0,8370	0,8380	0,8390	0,8400	0,8410	0,8420	0,8430
21,5	0,8344	0,8354	0,8364	0,8374	0,8384	0,8394	0,8403	0,8413	0,8423	0,8433
22,0	0,8347	0,8357	0,8367	0,8377	0,8387	0,8397	0,8407	0,8417	0,8427	0,8437
22,5	0,8350	0,8360	0,8370	0,8380	0,8390	0,8400	0,8410	0,8420	0,8430	0,8440
23,0	0,8354	0,8364	0,8374	0,8384	0,8394	0,8403	0,8413	0,8423	0,8433	0,8443
23,5	0,8357	0,8367	0,8377	0,8387	0,8397	0,8407	0,8417	0,8427	0,8437	0,8447
24,0	0,8360	0,8370	0,8380	0,8390	0,8400	0,8410	0,8420	0,8430	0,8440	0,8450
24,5	0,8364	0,8374	0,8384	0,8394	0,8404	0,8413	0,8423	0,8433	0,8443	0,8453
25,0	0,8367	0,8377	0,8387	0,8397	0,8407	0,8417	0,8427	0,8437	0,8447	0,8456

Temperatura mjerena, °C	Gustoča (izmjerena vrijednost)									
	0,840	0,841	0,842	0,843	0,844	0,845	0,846	0,847	0,848	0,849
Gustoča (15°C)										
0	0,8298	0,8308	0,8319	0,8329	0,8339	0,8349	0,8359	0,8369	0,8379	0,8389
0,5	0,8302	0,8312	0,8322	0,8332	0,8342	0,8352	0,8362	0,8372	0,8383	0,8393
1,0	0,8305	0,8315	0,8325	0,8335	0,8346	0,8356	0,8366	0,8376	0,8386	0,8396
1,5	0,8309	0,8319	0,8329	0,8339	0,8349	0,8359	0,8369	0,8379	0,8389	0,8399
2,0	0,8312	0,8322	0,8332	0,8342	0,8352	0,8362	0,8373	0,8383	0,8393	0,8403
2,5	0,8315	0,8326	0,8336	0,8346	0,8356	0,8366	0,8376	0,8386	0,8396	0,8406
3,0	0,8319	0,8329	0,8339	0,8349	0,8359	0,8369	0,8379	0,8389	0,8400	0,8410
3,5	0,8322	0,8332	0,8342	0,8353	0,8363	0,8373	0,8383	0,8393	0,8403	0,8413
4,0	0,8326	0,8336	0,8346	0,8356	0,8366	0,8376	0,8386	0,8396	0,8406	0,8416
4,5	0,8329	0,8339	0,8349	0,8359	0,8369	0,8379	0,8390	0,8400	0,8410	0,8420
5,0	0,8332	0,8343	0,8353	0,8363	0,8373	0,8383	0,8393	0,8403	0,8413	0,8423
5,5	0,8336	0,8346	0,8356	0,8366	0,8376	0,8386	0,8396	0,8406	0,8416	0,8427
6,0	0,8339	0,8349	0,8359	0,8369	0,8380	0,8390	0,8400	0,8410	0,8420	0,8430
6,5	0,8343	0,8353	0,8363	0,8373	0,8383	0,8393	0,8403	0,8413	0,8423	0,8433
7,0	0,8346	0,8356	0,8366	0,8376	0,8386	0,8396	0,8406	0,8416	0,8427	0,8437
7,5	0,8349	0,8360	0,8370	0,8380	0,8390	0,8400	0,8410	0,8420	0,8430	0,8440
8,0	0,8353	0,8363	0,8373	0,8383	0,8393	0,8403	0,8413	0,8423	0,8433	0,8443
8,5	0,8356	0,8366	0,8376	0,8386	0,8396	0,8406	0,8417	0,8427	0,8437	0,8447
9,0	0,8360	0,8370	0,8380	0,8390	0,8400	0,8410	0,8420	0,8430	0,8440	0,8450
9,5	0,8363	0,8373	0,8383	0,8393	0,8403	0,8413	0,8423	0,8433	0,8443	0,8453
10,0	0,8366	0,8376	0,8386	0,8396	0,8407	0,8417	0,8427	0,8437	0,8447	0,8457
10,5	0,8370	0,8380	0,8390	0,8400	0,8410	0,8420	0,8430	0,8440	0,8450	0,8460
11,0	0,8373	0,8383	0,8393	0,8403	0,8413	0,8423	0,8433	0,8443	0,8453	0,8463
11,5	0,8377	0,8387	0,8397	0,8407	0,8417	0,8427	0,8437	0,8447	0,8457	0,8467
12,0	0,8380	0,8390	0,8400	0,8410	0,8420	0,8430	0,8440	0,8450	0,8460	0,8470
12,5	0,8383	0,8393	0,8403	0,8413	0,8423	0,8433	0,8443	0,8453	0,8463	0,8473
13,0	0,8387	0,8397	0,8407	0,8417	0,8427	0,8437	0,8447	0,8457	0,8467	0,8477
13,5	0,8390	0,8400	0,8410	0,8420	0,8430	0,8440	0,8450	0,8460	0,8470	0,8480
14,0	0,8393	0,8403	0,8413	0,8423	0,8433	0,8443	0,8453	0,8463	0,8473	0,8483
14,5	0,8397	0,8407	0,8417	0,8427	0,8437	0,8447	0,8457	0,8467	0,8477	0,8487
15,0	0,8400	0,8410	0,8420	0,8430	0,8440	0,8450	0,8460	0,8470	0,8480	0,8490
15,5	0,8403	0,8413	0,8423	0,8433	0,8443	0,8453	0,8463	0,8473	0,8483	0,8493
16,0	0,8407	0,8417	0,8427	0,8437	0,8447	0,8457	0,8467	0,8477	0,8487	0,8497
16,5	0,8410	0,8420	0,8430	0,8440	0,8450	0,8460	0,8470	0,8480	0,8490	0,8500
17,0	0,8413	0,8423	0,8433	0,8443	0,8453	0,8463	0,8473	0,8483	0,8493	0,8503
17,5	0,8417	0,8427	0,8437	0,8447	0,8457	0,8467	0,8477	0,8487	0,8497	0,8507
18,0	0,8420	0,8430	0,8440	0,8450	0,8460	0,8470	0,8480	0,8490	0,8500	0,8510
18,5	0,8423	0,8433	0,8443	0,8453	0,8463	0,8473	0,8483	0,8493	0,8503	0,8513
19,0	0,8427	0,8437	0,8447	0,8457	0,8467	0,8477	0,8487	0,8496	0,8506	0,8516
19,5	0,8430	0,8440	0,8450	0,8460	0,8470	0,8480	0,8490	0,8500	0,8510	0,8520
20,0	0,8433	0,8443	0,8453	0,8463	0,8473	0,8483	0,8493	0,8503	0,8513	0,8523
20,5	0,8437	0,8447	0,8457	0,8467	0,8476	0,8486	0,8496	0,8506	0,8516	0,8526
21,0	0,8440	0,8450	0,8460	0,8470	0,8480	0,8490	0,8500	0,8510	0,8520	0,8530
21,5	0,8443	0,8453	0,8463	0,8473	0,8483	0,8493	0,8503	0,8513	0,8523	0,8533
22,0	0,8447	0,8457	0,8466	0,8476	0,8486	0,8496	0,8506	0,8516	0,8526	0,8536
22,5	0,8450	0,8460	0,8470	0,8480	0,8490	0,8500	0,8510	0,8520	0,8529	0,8539
23,0	0,8453	0,8463	0,8473	0,8483	0,8493	0,8503	0,8513	0,8523	0,8533	0,8543
23,5	0,8456	0,8466	0,8476	0,8486	0,8496	0,8506	0,8516	0,8526	0,8536	0,8546
24,0	0,8460	0,8470	0,8480	0,8490	0,8499	0,8509	0,8519	0,8529	0,8539	0,8549
24,5	0,8463	0,8473	0,8483	0,8493	0,8503	0,8513	0,8523	0,8533	0,8543	0,8553
25,0	0,8466	0,8476	0,8486	0,8496	0,8506	0,8516	0,8526	0,8536	0,8546	0,8556

Temperatura mjerena, °C	Gustoća (izmjerena vrijednost)									
	0,850	0,851	0,852	0,853	0,854	0,855	0,856	0,857	0,858	0,859
	Gustoća (15°C)									
0	0,8399	0,8409	0,8420	0,8430	0,8440	0,8450	0,8460	0,8470	0,8480	0,8490
0,5	0,8403	0,8413	0,8423	0,8433	0,8443	0,8453	0,8463	0,8474	0,8484	0,8494
1,0	0,8406	0,8416	0,8426	0,8436	0,8447	0,8457	0,8467	0,8477	0,8487	0,8497
1,5	0,8410	0,8420	0,8430	0,8440	0,8450	0,8460	0,8470	0,8480	0,8490	0,8500
2,0	0,8413	0,8423	0,8433	0,8443	0,8453	0,8463	0,8474	0,8484	0,8494	0,8504
2,5	0,8416	0,8426	0,8437	0,8447	0,8457	0,8467	0,8477	0,8487	0,8497	0,8507
3,0	0,8420	0,8430	0,8440	0,8450	0,8460	0,8470	0,8480	0,8490	0,8500	0,8511
3,5	0,8423	0,8433	0,8443	0,8453	0,8463	0,8474	0,8484	0,8494	0,8504	0,8514
4,0	0,8426	0,8437	0,8447	0,8457	0,8467	0,8477	0,8487	0,8497	0,8507	0,8517
4,5	0,8430	0,8440	0,8450	0,8460	0,8470	0,8480	0,8490	0,8500	0,8510	0,8521
5,0	0,8433	0,8443	0,8453	0,8463	0,8474	0,8484	0,8494	0,8504	0,8514	0,8524
5,5	0,8437	0,8447	0,8457	0,8467	0,8477	0,8487	0,8497	0,8507	0,8517	0,8527
6,0	0,8440	0,8450	0,8460	0,8470	0,8480	0,8490	0,8500	0,8510	0,8520	0,8531
6,5	0,8443	0,8453	0,8463	0,8473	0,8484	0,8494	0,8504	0,8514	0,8524	0,8534
7,0	0,8447	0,8457	0,8467	0,8477	0,8487	0,8497	0,8507	0,8517	0,8527	0,8537
7,5	0,8450	0,8460	0,8470	0,8480	0,8490	0,8500	0,8510	0,8520	0,8530	0,8540
8,0	0,8453	0,8463	0,8473	0,8484	0,8494	0,8504	0,8514	0,8524	0,8534	0,8544
8,5	0,8457	0,8467	0,8477	0,8487	0,8497	0,8507	0,8517	0,8527	0,8537	0,8547
9,0	0,8460	0,8470	0,8480	0,8490	0,8500	0,8510	0,8520	0,8530	0,8540	0,8550
9,5	0,8463	0,8473	0,8483	0,8494	0,8504	0,8514	0,8524	0,8534	0,8544	0,8554
10,0	0,8467	0,8477	0,8487	0,8497	0,8507	0,8517	0,8527	0,8537	0,8547	0,8557
10,5	0,8470	0,8480	0,8490	0,8500	0,8510	0,8520	0,8530	0,8540	0,8550	0,8560
11,0	0,8473	0,8483	0,8493	0,8504	0,8514	0,8524	0,8534	0,8544	0,8554	0,8564
11,5	0,8477	0,8487	0,8497	0,8507	0,8517	0,8527	0,8537	0,8547	0,8557	0,8567
12,0	0,8480	0,8490	0,8500	0,8510	0,8520	0,8530	0,8540	0,8550	0,8560	0,8570
12,5	0,8483	0,8493	0,8503	0,8513	0,8523	0,8534	0,8544	0,8554	0,8564	0,8574
13,0	0,8487	0,8497	0,8507	0,8517	0,8527	0,8537	0,8547	0,8557	0,8567	0,8577
13,5	0,8490	0,8500	0,8510	0,8520	0,8530	0,8540	0,8550	0,8560	0,8570	0,8580
14,0	0,8493	0,8503	0,8513	0,8523	0,8533	0,8543	0,8553	0,8563	0,8573	0,8583
14,5	0,8497	0,8507	0,8517	0,8527	0,8537	0,8547	0,8557	0,8567	0,8577	0,8587
15,0	0,8500	0,8510	0,8520	0,8530	0,8540	0,8550	0,8560	0,8570	0,8580	0,8590
15,5	0,8503	0,8513	0,8523	0,8533	0,8543	0,8553	0,8563	0,8573	0,8583	0,8593
16,0	0,8507	0,8517	0,8527	0,8537	0,8547	0,8557	0,8567	0,8577	0,8587	0,8597
16,5	0,8510	0,8520	0,8530	0,8540	0,8550	0,8560	0,8570	0,8580	0,8590	0,8600
17,0	0,8513	0,8523	0,8533	0,8543	0,8553	0,8563	0,8573	0,8583	0,8593	0,8603
17,5	0,8517	0,8527	0,8536	0,8546	0,8556	0,8566	0,8576	0,8586	0,8596	0,8606
18,0	0,8520	0,8530	0,8540	0,8550	0,8560	0,8570	0,8580	0,8590	0,8600	0,8610
18,5	0,8523	0,8533	0,8543	0,8553	0,8563	0,8573	0,8583	0,8593	0,8603	0,8613
19,0	0,8526	0,8536	0,8546	0,8556	0,8566	0,8576	0,8586	0,8596	0,8606	0,8616
19,5	0,8530	0,8540	0,8550	0,8560	0,8570	0,8580	0,8590	0,8600	0,8610	0,8619
20,0	0,8533	0,8543	0,8553	0,8563	0,8573	0,8583	0,8593	0,8603	0,8613	0,8623
20,5	0,8536	0,8546	0,8556	0,8566	0,8576	0,8586	0,8596	0,8606	0,8616	0,8626
21,0	0,8540	0,8550	0,8559	0,8569	0,8579	0,8589	0,8599	0,8609	0,8619	0,8629
21,5	0,8543	0,8553	0,8563	0,8573	0,8583	0,8593	0,8603	0,8613	0,8623	0,8633
22,0	0,8546	0,8556	0,8566	0,8576	0,8586	0,8596	0,8606	0,8616	0,8626	0,8636
22,5	0,8549	0,8559	0,8569	0,8579	0,8589	0,8599	0,8609	0,8619	0,8629	0,8639
23,0	0,8553	0,8563	0,8573	0,8583	0,8592	0,8602	0,8612	0,8622	0,8632	0,8642
23,5	0,8556	0,8566	0,8576	0,8586	0,8596	0,8606	0,8616	0,8626	0,8636	0,8646
24,0	0,8559	0,8569	0,8579	0,8589	0,8599	0,8609	0,8619	0,8629	0,8639	0,8649
24,5	0,8562	0,8572	0,8582	0,8592	0,8602	0,8612	0,8622	0,8632	0,8642	0,8652
25,0	0,8566	0,8576	0,8586	0,8596	0,8606	0,8615	0,8625	0,8635	0,8645	0,8655

Dodatak 4.3. Tablica za preračunavanje gustoće u relativnu gustoću i °API.

Gustoća, 15°C	Relativna Gustoća 15/15°C	° API	Gustoća, 15°C	Relativna Gustoća 15/15°C	° API	Gustoća, 15°C	Relativna Gustoća 15/15°C	° API
0,500	0,4996	—	0,550	0,5498	—	0,600	0,6000	—
0,501	0,5006	—	0,551	0,5508	—	0,601	0,6010	—
0,502	0,5016	—	0,552	0,5518	—	0,602	0,6020	—
0,503	0,5027	—	0,553	0,5528	—	0,603	0,6030	—
0,504	0,5037	—	0,554	0,5538	—	0,604	0,6040	—
0,505	0,5047	—	0,555	0,5549	—	0,605	0,6050	—
0,506	0,5057	—	0,556	0,5559	—	0,606	0,6060	—
0,507	0,5067	—	0,557	0,5569	—	0,607	0,6070	—
0,508	0,5077	—	0,558	0,5579	—	0,608	0,6080	—
0,509	0,5087	—	0,559	0,5589	—	0,609	0,6090	—
0,510	0,5097	—	0,560	0,5599	—	0,610	0,6100	—
0,511	0,5107	—	0,561	0,5609	—	0,611	0,6110	—
0,512	0,5117	—	0,562	0,5619	—	0,612	0,6120	99,70
0,513	0,5127	—	0,563	0,5629	—	0,613	0,6130	99,32
0,514	0,5137	—	0,564	0,5639	—	0,614	0,6140	98,94
0,515	0,5147	—	0,565	0,5649	—	0,615	0,6150	98,57
0,516	0,5157	—	0,566	0,5659	—	0,616	0,6160	98,20
0,517	0,5167	—	0,567	0,5669	—	0,617	0,6170	97,82
0,518	0,5177	—	0,568	0,5679	—	0,618	0,6180	97,55
0,519	0,5187	—	0,569	0,5689	—	0,619	0,6190	97,08
0,520	0,5197	—	0,570	0,5699	—	0,620	0,6200	96,71
0,521	0,5207	—	0,571	0,5709	—	0,621	0,6210	96,34
0,522	0,5217	—	0,572	0,5719	—	0,622	0,6220	95,98
0,523	0,5227	—	0,573	0,5729	—	0,623	0,6230	95,61
0,524	0,5237	—	0,574	0,5739	—	0,624	0,6240	95,25
0,525	0,5247	—	0,575	0,5749	—	0,625	0,6251	94,88
0,526	0,5257	—	0,576	0,5759	—	0,626	0,6261	94,52
0,527	0,5268	—	0,577	0,5769	—	0,627	0,6271	94,16
0,528	0,5278	—	0,578	0,5779	—	0,628	0,6281	93,80
0,529	0,5288	—	0,579	0,5789	—	0,629	0,6291	93,44
0,530	0,5298	—	0,580	0,5799	—	0,630	0,6301	93,08
0,531	0,5308	—	0,581	0,5809	—	0,631	0,6311	92,72
0,532	0,5318	—	0,582	0,5819	—	0,632	0,6321	92,37
0,533	0,5328	—	0,583	0,5829	—	0,633	0,6331	92,02
0,534	0,5338	—	0,584	0,5839	—	0,634	0,6341	91,66
0,535	0,5348	—	0,585	0,5849	—	0,635	0,6351	91,31
0,536	0,5358	—	0,586	0,5860	—	0,636	0,6361	90,96
0,537	0,5368	—	0,587	0,5870	—	0,637	0,6371	90,61
0,538	0,5378	—	0,588	0,5880	—	0,638	0,6381	90,26
0,539	0,5388	—	0,589	0,5890	—	0,639	0,6391	89,91
0,540	0,5398	—	0,590	0,5900	—	0,640	0,6401	89,57
0,541	0,5408	—	0,591	0,5910	—	0,641	0,6411	89,22
0,542	0,5418	—	0,592	0,5920	—	0,642	0,6421	88,88
0,543	0,5428	—	0,593	0,5930	—	0,643	0,6431	88,53
0,544	0,5438	—	0,594	0,5940	—	0,644	0,6441	88,19
0,545	0,5448	—	0,595	0,5950	—	0,645	0,6451	87,85
0,546	0,5458	—	0,596	0,5960	—	0,646	0,6461	87,51
0,547	0,5468	—	0,597	0,5970	—	0,647	0,6471	87,17
0,548	0,5478	—	0,598	0,5980	—	0,648	0,6481	86,83
0,549	0,5488	—	0,599	0,5990	—	0,649	0,6491	86,49
0,550	0,5498	—	0,600	0,6000	—	0,650	0,6501	86,16

Gustoča, 15°C	Relativna Gustoča 15/15°C	⁰ API	Gustoča, 15°C	Relativna Gustoča 15/15°C	⁰ API	Gustoča, 15°C	Relativna Gustoča 15/15°C	⁰ API
0,650	0,6501	86,16	0,700	0,7002	70,59	0,750	0,7503	57,10
0,651	0,6511	85,82	0,701	0,7012	70,30	0,751	0,7513	56,85
0,652	0,6521	85,49	0,702	0,7022	70,01	0,752	0,7523	56,60
0,653	0,6531	85,16	0,703	0,7032	69,73	0,753	0,7533	56,35
0,654	0,6541	84,82	0,704	0,7042	69,44	0,754	0,7543	56,10
0,655	0,6551	84,49	0,705	0,7052	69,15	0,755	0,7553	55,85
0,656	0,6561	84,16	0,706	0,7062	68,87	0,756	0,7563	55,60
0,657	0,6571	83,84	0,707	0,7072	68,59	0,757	0,7573	55,35
0,658	0,6581	83,51	0,708	0,7082	68,30	0,758	0,7583	55,11
0,659	0,6591	83,18	0,709	0,7092	68,02	0,759	0,7593	54,86
0,660	0,6601	82,86	0,710	0,7102	67,74	0,760	0,7603	54,61
0,661	0,6611	82,53	0,711	0,7112	67,46	0,761	0,7613	54,37
0,662	0,6621	82,21	0,712	0,7122	67,18	0,762	0,7623	54,12
0,663	0,6631	81,88	0,713	0,7132	66,90	0,763	0,7633	53,88
0,664	0,6641	81,56	0,714	0,7142	66,62	0,764	0,7643	53,64
0,665	0,6651	81,24	0,715	0,7152	66,34	0,765	0,7653	53,39
0,666	0,6661	80,92	0,716	0,7162	66,07	0,766	0,7663	53,15
0,667	0,6671	80,60	0,717	0,7172	65,79	0,767	0,7673	52,91
0,668	0,6681	80,28	0,718	0,7182	65,52	0,768	0,7683	52,67
0,669	0,6691	79,97	0,719	0,7192	65,24	0,769	0,7693	52,43
0,670	0,6701	79,65	0,720	0,7202	64,97	0,770	0,7703	52,19
0,671	0,6711	79,34	0,721	0,7212	64,70	0,771	0,7713	51,95
0,672	0,6721	79,02	0,722	0,7222	64,42	0,772	0,7723	51,72
0,673	0,6731	78,71	0,723	0,7232	64,15	0,773	0,7733	51,48
0,674	0,6741	78,40	0,724	0,7242	63,88	0,774	0,7743	51,24
0,675	0,6751	78,08	0,725	0,7252	63,61	0,775	0,7753	51,01
0,676	0,6761	77,77	0,726	0,7262	63,34	0,776	0,7763	50,77
0,677	0,6771	77,46	0,727	0,7272	63,07	0,777	0,7773	50,53
0,678	0,6781	77,16	0,728	0,7282	62,81	0,778	0,7783	50,30
0,679	0,6791	76,85	0,729	0,7292	62,54	0,779	0,7793	50,07
0,680	0,6802	76,54	0,730	0,7302	62,27	0,780	0,7803	49,83
0,681	0,6812	76,24	0,731	0,7312	62,01	0,781	0,7813	49,60
0,682	0,6822	75,93	0,732	0,7322	61,74	0,782	0,7823	49,37
0,683	0,6832	75,63	0,733	0,7332	61,48	0,783	0,7833	49,14
0,684	0,6842	75,32	0,734	0,7342	61,22	0,784	0,7843	48,91
0,685	0,6852	75,02	0,735	0,7352	60,95	0,785	0,7853	48,68
0,686	0,6862	74,72	0,736	0,7362	60,69	0,786	0,7863	48,45
0,687	0,6872	74,42	0,737	0,7372	60,43	0,787	0,7873	48,22
0,688	0,6882	74,12	0,738	0,7382	60,17	0,788	0,7883	47,99
0,689	0,6892	73,82	0,739	0,7392	59,91	0,789	0,7893	47,76
0,690	0,6902	73,52	0,740	0,7403	59,65	0,790	0,7903	47,53
0,691	0,6912	73,22	0,741	0,7413	59,39	0,791	0,7913	47,31
0,692	0,6922	72,93	0,742	0,7423	59,14	0,792	0,7923	47,08
0,693	0,6932	72,63	0,743	0,7433	58,88	0,793	0,7934	46,86
0,694	0,6942	72,34	0,744	0,7443	58,62	0,794	0,7944	46,63
0,695	0,6952	72,04	0,745	0,7453	58,37	0,795	0,7954	46,41
0,696	0,6962	71,75	0,746	0,7463	58,11	0,796	0,7964	46,18
0,697	0,6972	71,46	0,747	0,7473	57,86	0,797	0,7974	45,96
0,698	0,6982	71,17	0,748	0,7483	57,60	0,798	0,7984	45,74
0,699	0,6992	70,88	0,749	0,7493	57,35	0,799	0,7994	45,52
0,700	0,7002	70,59	0,750	0,7503	57,10	0,800	0,8004	45,29

Gustoča, 15°C	Relativna Gustoča 15/15°C	$^{\circ}$ API	Gustoča, 15°C	Relativna Gustoča 15/15°C	$^{\circ}$ API	Gustoča, 15°C	Relativna Gustoča 15/15°C	$^{\circ}$ API
0,800	0,8004	45,20	0,850	0,8504	34,89	0,900	0,9005	25,64
0,801	0,8014	45,07	0,851	0,8514	34,69	0,901	0,9015	25,46
0,802	0,8024	44,85	0,852	0,8524	34,49	0,902	0,9025	25,29
0,803	0,8034	44,63	0,853	0,8534	34,30	0,903	0,9035	25,11
0,804	0,8044	44,41	0,854	0,8544	34,11	0,904	0,9045	24,94
0,805	0,8054	44,19	0,855	0,8554	33,91	0,905	0,9055	24,77
0,806	0,8064	43,98	0,856	0,8564	33,72	0,906	0,9065	24,59
0,807	0,8074	43,76	0,857	0,8574	33,53	0,907	0,9075	24,42
0,808	0,8084	43,54	0,858	0,8584	33,33	0,908	0,9085	24,25
0,809	0,8094	43,33	0,859	0,8594	33,14	0,909	0,9095	24,08
0,810	0,8104	43,11	0,860	0,8605	32,95	0,910	0,9105	23,91
0,811	0,8114	42,89	0,861	0,8615	32,76	0,911	0,9115	23,74
0,812	0,8124	42,68	0,862	0,8625	32,57	0,912	0,9125	23,57
0,813	0,8134	42,46	0,863	0,8635	32,38	0,913	0,9135	23,40
0,814	0,8144	42,25	0,864	0,8645	32,19	0,914	0,9145	23,23
0,815	0,8154	42,04	0,865	0,8655	32,00	0,915	0,9155	23,06
0,816	0,8164	41,82	0,866	0,8665	31,81	0,916	0,9165	22,89
0,817	0,8174	41,61	0,867	0,8675	31,62	0,917	0,9175	22,72
0,818	0,8184	41,40	0,868	0,8685	31,43	0,918	0,9185	22,55
0,819	0,8194	41,19	0,869	0,8695	31,24	0,919	0,9195	22,39
0,820	0,8204	40,98	0,870	0,8705	31,06	0,920	0,9205	22,22
0,821	0,8214	40,77	0,871	0,8715	30,87	0,921	0,9215	22,05
0,822	0,8224	40,56	0,872	0,8725	30,68	0,922	0,9225	21,88
0,823	0,8234	40,35	0,873	0,8735	30,50	0,923	0,9235	21,72
0,824	0,8244	40,14	0,874	0,8745	30,31	0,924	0,9245	21,55
0,825	0,8254	39,93	0,875	0,8755	30,13	0,925	0,9255	21,39
0,826	0,8264	39,72	0,876	0,8765	29,94	0,926	0,9265	21,22
0,827	0,8274	39,52	0,877	0,8775	29,76	0,927	0,9275	21,06
0,828	0,8284	39,31	0,878	0,8785	29,58	0,928	0,9285	20,89
0,829	0,8294	39,10	0,879	0,8795	29,39	0,929	0,9295	20,73
0,830	0,8304	38,90	0,880	0,8805	29,21	0,930	0,9305	20,56
0,831	0,8314	38,69	0,881	0,8815	29,03	0,931	0,9315	20,40
0,832	0,8324	38,49	0,882	0,8825	28,84	0,932	0,9325	20,24
0,833	0,8334	38,28	0,883	0,8835	28,66	0,933	0,9335	20,08
0,834	0,8344	38,08	0,884	0,8845	28,48	0,934	0,9345	19,91
0,835	0,8354	37,88	0,885	0,8855	28,30	0,935	0,9355	19,75
0,836	0,8364	37,67	0,886	0,8865	28,12	0,936	0,9365	19,59
0,837	0,8374	37,47	0,887	0,8875	27,94	0,937	0,9375	19,43
0,838	0,8384	37,27	0,888	0,8885	27,76	0,938	0,9385	19,27
0,839	0,8394	37,07	0,889	0,8895	27,58	0,939	0,9395	19,11
0,840	0,8404	36,87	0,890	0,8905	27,40	0,940	0,9405	18,95
0,841	0,8414	36,67	0,891	0,8915	27,22	0,941	0,9415	18,79
0,842	0,8424	36,47	0,892	0,8925	27,05	0,942	0,9425	18,63
0,843	0,8434	36,27	0,893	0,8935	26,87	0,943	0,9435	18,47
0,844	0,8444	36,07	0,894	0,8945	26,69	0,944	0,9445	18,31
0,845	0,8454	35,87	0,895	0,8955	26,51	0,945	0,9455	18,15
0,846	0,8464	35,67	0,896	0,8965	26,34	0,946	0,9465	17,99
0,847	0,8474	35,48	0,897	0,8975	26,16	0,947	0,9475	17,83
0,848	0,8484	35,28	0,898	0,8985	25,99	0,948	0,9485	17,68
0,849	0,8494	35,08	0,899	0,8995	25,81	0,949	0,9495	17,52
0,850	0,8504	34,89	0,900	0,9005	25,64	0,950	0,9505	17,36

Gustoča, 15°C	Relativna Gustoča 15/15°C	° API	Gustoča, 15°C	Relativna Gustoča 15/15°C	° API	Gustoča, 15°C	Relativna Gustoča 15/15°C	° API
0,950	0,9505	17,36	1,000	1,0006	9,92	1,050	1,0507	3,18
0,951	0,9515	17,21	1,001	1,0016	9,77	1,051	1,0517	3,05
0,952	0,9525	17,05	1,002	1,0026	9,63	1,052	1,0527	2,92
0,953	0,9535	16,89	1,003	1,0036	9,49	1,053	1,0537	2,79
0,954	0,9546	16,74	1,004	1,0046	9,35	1,054	1,0547	2,67
0,955	0,9556	16,58	1,005	1,0056	9,21	1,055	1,0557	2,54
0,956	0,9566	16,43	1,006	1,0066	9,07	1,056	1,0567	2,41
0,957	0,9576	16,27	1,007	1,0076	8,93	1,057	1,0577	2,29
0,958	0,9586	16,12	1,008	1,0086	8,79	1,058	1,0587	2,16
0,959	0,9596	15,96	1,009	1,0096	8,65	1,059	1,0597	2,03
0,960	0,9606	15,81	1,010	1,0106	8,52	1,060	1,0607	1,91
0,961	0,9616	15,66	1,011	1,0116	8,38	1,061	1,0617	1,78
0,962	0,9626	15,50	1,012	1,0126	8,24	1,062	1,0627	1,66
0,963	0,9636	15,35	1,013	1,0136	8,10	1,063	1,0637	1,53
0,964	0,9646	15,20	1,014	1,0146	7,96	1,064	1,0647	1,41
0,965	0,9656	15,05	1,015	1,0156	7,82	1,065	1,0657	1,28
0,966	0,9666	14,90	1,016	1,0166	7,69	1,066	1,0667	1,16
0,967	0,9676	14,74	1,017	1,0176	7,55	1,067	1,0677	1,03
0,968	0,9686	14,59	1,018	1,0186	7,41	1,068	1,0687	0,91
0,969	0,9696	14,44	1,019	1,0196	7,28	1,069	1,0697	0,78
0,970	0,9706	14,29	1,020	1,0206	7,14	1,070	1,0707	0,66
0,971	0,9716	14,14	1,021	1,0216	7,01	1,071	1,0717	0,54
0,972	0,9726	13,99	1,022	1,0226	6,87	1,072	1,0727	0,41
0,973	0,9736	13,84	1,023	1,0236	6,73	1,073	1,0737	0,29
0,974	0,9746	13,69	1,024	1,0246	6,60	1,074	1,0747	0,17
0,975	0,9756	13,54	1,025	1,0256	6,46	1,075	1,0757	0,04
0,976	0,9766	13,39	1,026	1,0266	6,33	1,076	1,0767	—
0,977	0,9776	13,25	1,027	1,0276	6,20	1,077	1,0777	—
0,978	0,9786	13,10	1,028	1,0286	6,06	1,078	1,0787	—
0,979	0,9796	12,95	1,029	1,0296	5,93	1,079	1,0797	—
0,980	0,9806	12,80	1,030	1,0306	5,79	1,080	1,0807	—
0,981	0,9816	12,66	1,031	1,0316	5,66	1,081	1,0817	—
0,982	0,9826	12,51	1,032	1,0326	5,53	1,082	1,0827	—
0,983	0,9836	12,36	1,033	1,0336	5,40	1,083	1,0837	—
0,984	0,9846	12,22	1,034	1,0346	5,26	1,084	1,0847	—
0,985	0,9856	12,07	1,035	1,0356	5,13	1,085	1,0857	—
0,986	0,9866	11,92	1,036	1,0366	5,00	1,086	1,0867	—
0,987	0,9876	11,78	1,037	1,0376	4,87	1,087	1,0877	—
0,988	0,9886	11,63	1,038	1,0386	4,74	1,088	1,0887	—
0,989	0,9896	11,49	1,039	1,0396	4,60	1,089	1,0897	—
0,990	0,9906	11,34	1,040	1,0406	4,47	1,090	1,0907	—
0,991	0,9916	11,20	1,041	1,0416	4,34	1,091	1,0917	—
0,992	0,9926	11,06	1,042	1,0426	4,21	1,092	1,0927	—
0,993	0,9936	10,91	1,043	1,0436	4,08	1,093	1,0937	—
0,994	0,9946	10,77	1,044	1,0446	3,95	1,094	1,0947	—
0,995	0,9956	10,63	1,045	1,0456	3,82	1,095	1,0957	—
0,996	0,9966	10,48	1,046	1,0466	3,69	1,096	1,0967	—
0,997	0,9976	10,34	1,047	1,0476	3,56	1,097	1,0977	—
0,998	0,9986	10,20	1,048	1,0486	3,44	1,098	1,0987	—
0,999	0,9996	10,06	1,049	1,0497	3,31	1,099	1,0997	—
1,000	1,0006	9,92	1,050	1,0507	3,18	1,100	1,1007	—