



Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu

Diplomski studij: Ekoinženjerstvo
Kolegij: Zaštita okoliša u preradbi nafte



Najvažniji rafinerijski procesi

Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju / Savska cesta 16 / tel. 01-4597-128 / evidov@fkit.hr



PROCESI PRERADE NAFTE

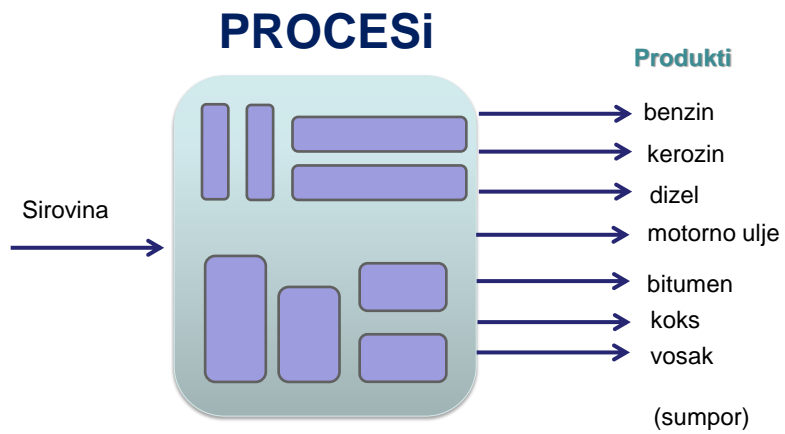
Naftni proizvodi se dobivaju njezinom preradom, izdvajanjem pojedinih skupina sastavnica, prije svega destilacijskih frakcija s vrelištem u užem temperaturnom području, tzv. *destilati* ili *rafinati*, koji se izravno mogu upotrebljavati, ili su sirovine za niz drugih proizvoda, u tzv. sekundarnim procesima.

Preradba nafte obavlja se u složenim tehnolojskim cjelinama, *rafinerijama*, koje se sastoje od većeg broja procesnih jedinica.

Procesi prerade nafte mogu se razvrstati u sljedeće skupine:

- procesi odvajanja (separacijski procesi),
- procesi pretvorbe (konverzijski procesi),
- procesi obradbe (procesi čišćenja).





PROCESI PRERADE NAFTE

- I. **Primarni:** ne mijenja se ni veličina ni struktura molekula ugljikovodika
 1. Destilacija
 - a. Atmosferska
 - b. Vakuum
 2. Ostali: apsorpcija, adsorpcija, stripiranje, ekstrakcija

- II. **Sekundarni:** mijenja se veličina ili tip molekule (proces konverzije)
 1. **Cijepanje većih molekula u manje**
 - a. Toplinsko krekiranje (Koking, Visbreaking)
 - b. Katalitičko krekiranje (FCC)
 - c. Hidrokreiranje
 2. Pregradnja molekula
 - a. Reformiranje (Platforming)
 - b. Izomerizacija
 3. Povećanje molekulske mase
 - a. Alkilacija
 - b. Oligomerizacija

KONVERZIJSKI PROCESI

- su kemijski procesi pretvorbe u kojima se prilikom prerade nafte u naftnim rafinerijama povećava udjel pojedinih ekonomičnijih proizvoda ili se poboljšava njihova kvaliteta, najčešće promjenom kemijskog sastava.

Cilj:

- pretvorba ugljikovodika iz područja višeg vrelišta u ugljikovodike nižeg vrelišta utjecajem topline pri povišenoj temperaturi (temeljni parametar procesa).
- pretvorbe ugljikovodika niže molekulske mase, posebice plinovitih $C_3 \cdots C_4$ u više, kapljevite ugljikovodike, dobivaju se sastavnice motornih benzina.

KONVERZIJSKI PROCESI

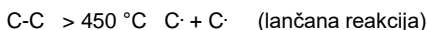
PROCESI KREKIRANJA

Krekiranje (engl. *cracking*) razumijeva niz postupaka u preradi nafte i petrokemijskoj proizvodnji, pretvorbe određenih proizvoda, **toplinskom obradom pri povišenim temperaturama**, endoternim reakcijama razgradnje pripadajućih viših u niže ugljikovodike.

Izravno **toplinsko krekiranje** (engl. *thermal cracking*), nekad najvažniji postupak, danas se upotrebljava za pretvorbu manje vrijednih naftnih destilacijskih ostataka, zagrijavanjem kroz dulje vrijeme pri oko 500 °C i tlaku do 25 bara, u vrijednije proizvode, posebice **benzin, dieselsko gorivo i petrolejski koks (proces koksiranja)**.

Sličnim se postupkom poboljšavaju svojstva loživih ulja, a posebice se smanjuju viskoznost i stinište (procesom nazvanim "**lom viskoznosti**") prema engl. *visbreaking*).

Najslabija veza je parafinska C-C veza (298 KJ/mol)



KONVERZIJSKI PROCESI

PROCESI KREKIRANJA

1. Toplinsko (termičko) krekiranje

- 1912. g. → prvo industrijsko postrojenje toplinskog krekiranja
- 1930.g. → katalitičko krekiranje

Mehanizam:

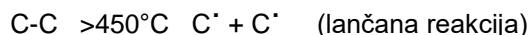
- 1934.g. - F. O. Rice: *Mehanizam slobodnim radikalima*
Homolitskim cijepanjem CH → slobodni radikali - čestice s nesparenim elektronom – lančane reakcije

KONVERZIJSKI PROCESI

PROCESI KREKIRANJA

1. Toplinsko (termičko) kreiranje

- Kreiranje (cijepanje) ugljikovodika (CH) višeg vrelišta u CH nižeg vrelišta pri povišenim temperaturama.
- Najslabija veza je parafinska C-C veza (298 KJ/mol)



Komercijalni procesi:

- Koksiranje:** proizvodnja koksa, uz dobivanje manjih prinosa lakših frakcija
- Lom viskoznosti (visbreaking):** blaži oblik toplinskog kreiranja

PROCESI KREKIRANJA

1. Toplinsko (termičko) kreiranje

Toplinska stabilnost u velikoj mjeri ovisi o energiji veze između atoma u molekulama.

Energija veze (kJ/mol) za pojedine tipove ugljikovodika:

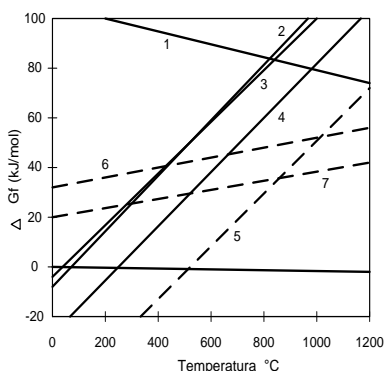
C-C	alifatska	297 kJ/mol
C-C	alifatski lanac na aromatskom prstenu	335
C-H	alifatska	387
C-C	aromatska	402
C-H	aromatska	427
C=C	olefinska	523
C≡C		691

PROCESI KREKIRANJA

1. Toplinsko (termičko) kreiranje

Termodinamika:

- Većina CH su termodinamički nestabilni iznad 100 °C - pozitivna ΔG_f



1. Acetylen
2. n-Oktan
3. Cikloheksan
4. Etan
5. Metan
6. Etilen
7. Benzen

- samo *acetylen* ima "–" nagib, stabilnost raste s T

- *etan* – nestabilan $T > 200$ °C, *metan* $T > 500$ °C, *n-oktan* $T > 100$ °C - (ΔG_f pozitivna)

- stabilnost *n-alkana* manja s porastom broja C-atoma

- *alkeni (etilen) i aromati (benzen)* - manja ovisnost o T .

Kod viših T su stabilniji od *alkana*, dok su kod nižih T manje stabilni od njih.

- Brzina kreiranja povoljna za $T > 400$ °C - većina procesa u području 450-650 °C

PROCESI KREKIRANJA

1. Toplinsko (termičko) kreiranje

1. A) PROCES KOKSIRANJA (Koking)

Cilj: Konverzija teških sirovina (ostataka) u lakše produkte + dobivanje koksa (polikondenzirani aromatski CH s malim udjelom vodika).

Sirovina: atmosferski, vakuum ostatak, ostatak visbreakinga, teško plinsko (ciklično) ulje od FCC procesa

Produkti:

- plin (10%),
- benzin (10-20%)
- plinsko ulje (50-60%)
- koks (20-30%)

https://www.youtube.com/watch?v=7KO3X_8QhsA

Compare catalytic cracking, thermal cracking and steam cracking

https://www.youtube.com/watch?v=nTse5_wXup4

Explanation of Catalytic Cracking through Zeolites

PROCESI KREKIRANJA

1. Toplinsko (termičko) krekiranje

1. A) **Koksiranje**: proizvodnja koksa, uz dobivanje manjih prinosa lakših frakcija

Proces:

- Komorno, produženo koksiranje
 - Koksiranje u fluidiziranom sloju
- } frakcioniranje +
kalcinacija

1. Toplinsko (termičko) krekiranje

1. A) PROCES KOKSIRANJA (Koking)

1. Komorno (produženo) koksiranje (engl. *Delay coking*)
2. Koksiranje u fluidiziranom sloju (engl. *Fluid coking*)

U oba procesa prvo nastaje tzv. "zeleni" koks, proizvod s oko 10 % hlapljivih sastojaka, koji se podvrgava dodatnoj obradbi procesom *kalciniranja*, zagrijavanjem u rotirajućim pećima pri temperaturi oko 1200 -1500 °C, kada se udjel hlapljivog smanji na oko 0,3 %.

Koksiranje - procesne varijable

Temperatura:

- utječe na prinos i kvalitetu koksa – održava se unutar uskih granica (5-10 °C).
- Previsoke T - smanjuju prinos uz povećanje tvrdoće koksa.
- Također se povećava stvaranje koksa u cijevima peći.
- Preniske T - povećavaju prinos i smanjuju tvrdoću koksa.

Tlak:

- niži tlak utječe na povećanje iscrpka benzina i plinskog ulja, a viši tlak povećava iscrpak koksa.

Omjer recirkulacije (vol. rec. teškog plinskog ulja / vol. sirovine)

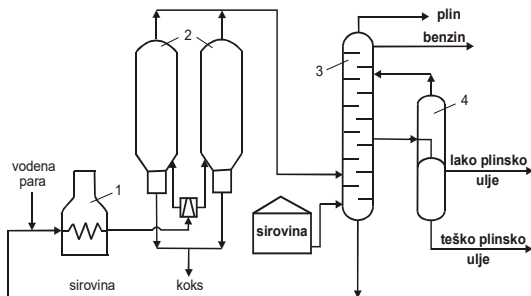
→ isti učinak kao tlak.

Porastom omjera povećava se iscrpak koksa, a smanjuje benzina i plinskih ulja. Proces se vodi uobičajeno pri niskim omjerima (do 1,5) radi povećanja iscrpka destilata – plinska ulja su sirovine za hidrokrekiranje ili FCC.

1. Toplinsko (termičko) krekiranje

1. A-1) Komorno, produženo (delayed) koksiranje – opis procesa

Sirovina - peć (~520 °C) - koksne komore - frakcionator (plin, benzin, pl. ulje)



1 – peć, 2 – koksne komore, 3 – frakcionator, 4 – striper (odvajач)

- Dodatak vodene pare u peći!
- Koksna komora: temp. 450 °C, dugo vrijeme zadržavanja - sekundarne reakcije krekiranja i kondenzacije - koks + ugljikovodične pare.
- Potrebne su najmanje dvije komorne peći

U vremenu od 24 sata komora ispunjena spužvastim koksom - stripiranje vodenom parom - postupak vađenja koksa - kalciniranje radi smanjenja udjela hlapivih komp. (zeleni koks ~ 10%, a kalcinirani < 0,3% hlapiv.)

1. Toplinsko (termičko) krekiranje

1. A-1) Komorno koksiranje – proizvodi

plin (10%), benzin (10-20%), plinsko ulje (50-60%), koks (20-30%).

Koks:

- “regular” ili “spužvasti”- primjenjuje se kao gorivo, a tipična sirovina je vakuum ostatak.
- “premium”ili “igličasti”- za proizvodnju grafitnih elektroda

Zahtjevi: dobra električna vodljivost i mehanička tvrdoća pri visokim T , niski koeficijent termičkog rastezanja, niski sadržaj S i metala. Uobičajene sirovine su visbreaking ostatak (VBO) i teško cikličko ulje (TCU), a moraju imati zadovoljavajuća svojstva, npr.:

Svojstva:	TCU	VBO
Aromati, vol.%	61,70	66,10
Sumpor,mas.%	0,48	0,56
Conradson C,mas.%	5,70	8,70

1. Toplinsko (termičko) kreiranje

KOMORNO KOKSIRANJE –

Iskorištenja i svojstva proizvoda za različite sirovine (vakuum ostaci)

Sirovina	I	II
Kraj destilacija °C	485	540
Specifična gustoća, d_4^{20} , g cm ⁻³	0,980	1,012
Conradson ugljik, mas. %	5,2	15,6
Sumpor, mas. %	0,6	3,4
Metali (Ni+V), mg/kg	50	90
Iskorištenja		
C ⁴ , mas%	6,2	9,2
Benzin C ₅ -195 °C, mas. %	18,5	17,4
Specifična gustoća, d_4^{20} , g cm ⁻³	0,74	0,745
Sumpor, mas. %	0,1	0,5
Plinsko ulje 195 °C+, mas.%	65,3	48,5
Specifična gustoća, d_4^{20} , g cm ⁻³	0,919	0,902
Koks, mas.%	10,0	24,9
Sumpor, mas.%	1,1	5,1

1. Toplinsko (termičko) kreiranje

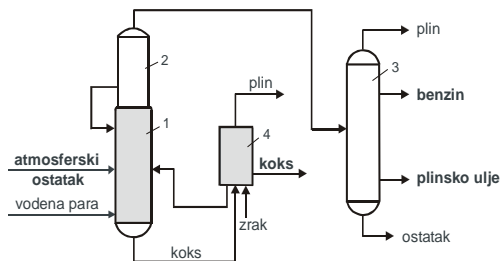
1. A-2) Proces koksiranja u fluidiziranom sloju (fluid koking)

- Sirovine: destilacijski ostaci (s visokim sadržajem sumpora).
- Uređaj se sastoji od peći, reaktora + mala destilacijska kolona i frakcionacijska kolona.
- Reaktor i peć povezane su cijevima "U" oblika - kroz njih kontinuirano cirkuliraju čestice koksa između reaktora i peći.

1. Toplinsko (termičko) krekiranje

1. A-2) Koksiranje u fluidiziranom sloju

Reakcija koksiranja zbiva se na površini prethodno nastalih manjih fluidiziranih koksni čestica, promjera oko 0,2 mm, zagrijanih pri temperaturi 500...550 °C, povećavajući značajno njihovu veličinu.



1 – reaktor, 2 – kolona, 3 – destilacijska kolona, 4 – koksna peć

Predgrijana sirovina raspršuje se u reaktoru na fluidiziranim česticama uz istodobno dodavanje stripirajuće vodene pare.

Koksiranja u fluidiziranom sloju - viša temp. (~ 550 °C) i kraće vrijeme zadržavanja u odnosu na komorno koksiranje - niži prinosi koksa, uz više tekućih produkata. Koks se taloži na dnu reaktora i vraća u peć.

- Hlapljivi proizvodi odjeljuju se od teške frakcije u maloj jednostavnoj destilacijskoj koloni iznad reaktora, i odvede u djelotvorniju kolonu za frakcioniranje.
- Teža frakcija vraća se u reaktor.

Frakcionacija: plin, benzin, plinsko ulje

Koksiranje u fluidiziranom sloju -
Iskorištenja proizvoda za različite sirovine (vakuum ostaci)

Sirovina	I	II
Specifična gustoća, d_4^{20} , g cm ⁻³	1.0335	1,0140
Conradson ugljik, mas. %	21.40	23.30
Sumpor, mas. %	3.40	3,00
Iskorištenja		
C1-C4, mas%	11.8	12.1
Benzin, mas. %	11.0	10.8
Plinsko ulje 195 °C+, mas.%	50.8	47.9
Koks, mas.%	26.4	29.2

PROCESI KREKIRANJA

1. Toplinsko (termičko) krekiranje

1. B) Lom viskoznosti (visbreaking): blaži oblik toplinskog krekiranja

Cilj: smanjenje viskoznosti i točke tečenja dest. ostataka -
poboljšanje kvalitete loživih ulja.

Produkti: plin, benzin, plinsko ulje, ostatak - loživo ulje.

1. Toplinsko (termičko) krekiranje

1. B) LOM VISKOZNOSTI (*visbreaking*)

Lom viskoznosti, blaži je oblik toplinskoga krekiranja

Provodi se s ciljem **smanjenja i ujednačavanja viskoznosti i sniženja stiništa** (za 15...25 °C) loživom ulju.

Sirovina: atmosferski ostatak, vakuum ostatak, teško plinsko ulje

Dobiva se i do 20 % hlapljivih proizvoda, posebice plinska i benzinska frakcija i lako plinsko ulje.

Produkti: plin + benzin (5%), pl. ulje (15%), ostatak (lož ulje) (80%).

1. Toplinsko (termičko) krekiranje

1. B) LOM VISKOZNOSTI (*visbreaking*)

1. B-1) Proces bez reaktora

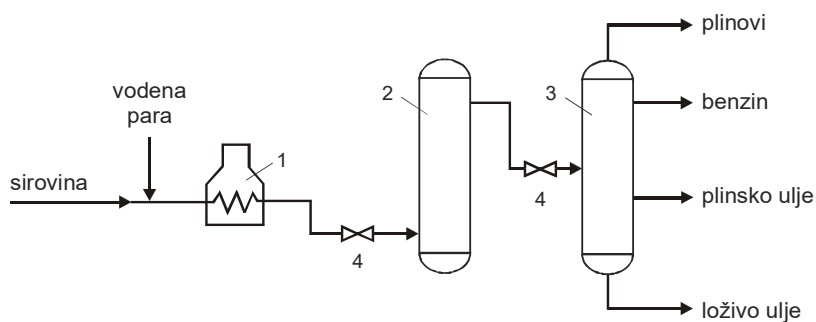
- Cijevna peć: 480 °C / 4 – 30 bar
- Ekspanzijska kolona
- Frakcionator

1. Toplinsko (termičko) krekiranje

1. B) LOM VISKOZNOSTI (*visbreaking*)

1. B-1) Proces bez reaktora

Cijevna peć (pipe-still) – potrebna viša temperatura uz kraće vrijeme zadržavanja za postizanje određenog stupnja konverzije – opasnost od koksiranja u cijevima peći – dodavanje vode.



1 – cijevna peć, 2 – ekspanzijska kolona, 3 – destilacijska kolona, 4 – reducijski ventili

1. Toplinsko (termičko) krekiranje

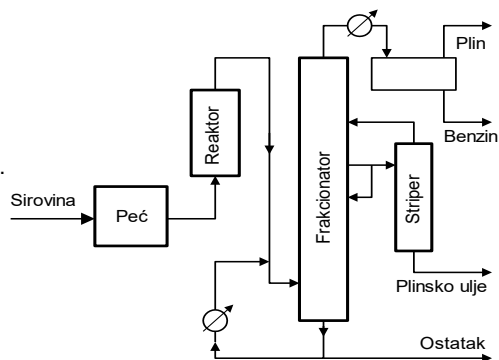
1. B) LOM VISKOZNOSTI (*visbreaking*)

1. B-1) Proces s reaktorom

- Cijevna peć: 450 °C / 10 bar
- Reaktor – reakcije krekiranja, duže vrijeme zadržavanja, niža temperatura i tlak – niži troškovi u odnosu na proces bez reaktora
- Frakcionator

Prednosti procesa s reaktorom:

- Potrošnja goriva je manja za 20-30 %.
- Vrijednost investicija niža je za 10 do 15 %.
- Stvaranje koksa sporije – produžen vijek rada postrojenja.



1. Toplinsko (termičko) kreiranje

1. B) LOM VISKOZNOSTI (*visbreaking*)

Bez obzira na izvedbu procesa – potrebno nakon određenog vremena zaustaviti rad postrojenja radi postupka dekoksidiranja.

Svi proizvodi procesa loma viskoznosti sadrže i sumporove spojeve – njihov udjel razmjerni sadržaju sumpora u početnoj sirovini.

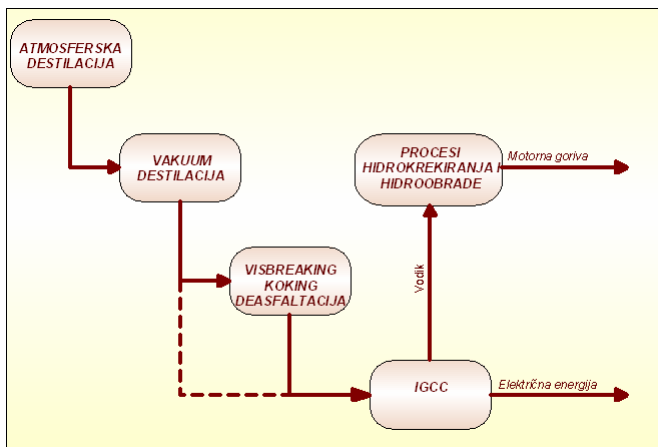
1. Toplinsko (termičko) kreiranje

Lom viskoznosti

Iskorištenja proizvoda kao funkcija oštine procesa

Sirovina		Vakuurni ostatak		
Vrsta				
Gustoća, °API		8.05		
Specifična gustoća, d_{15}^{15}		1.014		
Viskoznost (100 °C), eSt		736		
Sumpor, mas. %		5.35		
Dušik, mas. %		0.37		
Con. ugljik, mas. %		17.5		
Iskorištenje na produktima				
Temperatura, °C		440	450	455
Vrijeme zadržavanja		(t)	(t)	(1.5t)
H ₂ S, mas. %		0.20	0.44	0.68
C ₁ -C ₂ , mas. %		0.26	0.44	0.68
C ₃ -C ₄ , mas. %		0.71	1.18	1.33
C ₅ - (150 °C)EP, mas. %		1.80	4.30	7.28
150-250 °C, mas. %		1.81	4.44	7.51
250-375 °C, mas. %		5.86	9.24	13.94
Vakuurno plinsko ulje, mas. %		12.02	16.00	18.54
Ostatak, mas. %		77.54	64.00	50.3

Integracija IGCC procesa u tehnološku shemu rafinerije



M. Dominko et al., *Goriva i maziva*, 49, 1 : 68-87, 2010.

KONVERZIJSKI PROCESI

PROCESI KREKIRANJA

2. Katalitičko kreiranje (FCC)

Cilj: kreiranje teških sirovina (vakuum plinsko ulje) u lakše i vrijednije produkte, reakcijama karbokationa u prisutnosti kiselih katalizatora (zeoliti).

Temeljne reakcije karbokationa:

- β -cijepanje dugolančanog karbokationa
- izomerizacija
- dehidrogenacija naftena

Proces - u fluidiziranom (vrtložnom) sloju katalizatora.

Sirovine su frakcije višega vrelišta, temperatura destilacije 200...500 °C (C_{11} ... C_{26}), najčešće plinska ulja uz dodavanje destilacijskih ostataka (do 30%).

Produkti: plin, benzin, cikličko ulje, ostatak (koks)

PROCESI KREKIRANJA

2. Katalitičko kreiranje (FCC)

Proces katalitičkoga kreiranja - najvažniji rafinerijski proces (po obimu jedan od najzastupljenijih u kemijskoj proizvodnji).

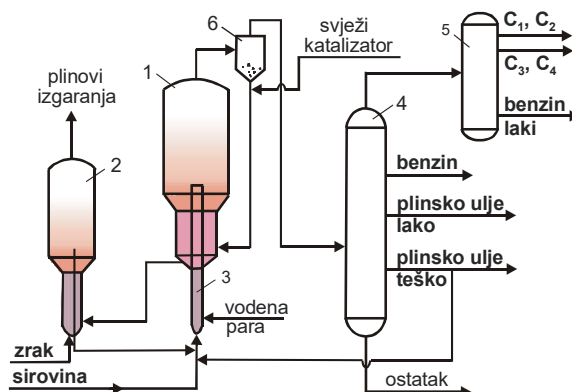
Katalizatori

Provodi se uz katalizatore kojima se povećava brzina reakcije pretvorbe ugljikovodika većih u ugljikovodike manje molekularne mase, smanjuje udjel sporednih reakcija (posebice reakcije koksiranja), i ukupna reakcija usmjerava prema nastajanju željenog proizvoda odgovarajućih primjenskih svojstava, prvenstveno benzina visokog oktanskog broja.

Katalizatori reakcije ranije su bile prirodne aktivne gline, a danas su to sintetički zeoliti.

PROCESI KREKIRANJA

2. Katalitičko kreiranje (FCC)

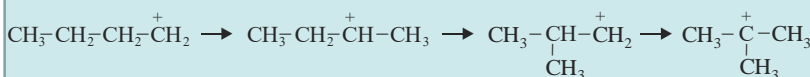
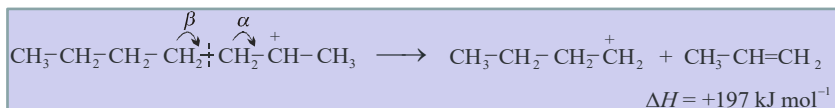


PROCESI KREKIRANJA

2. Katalitičko kreiranje (FCC)

Najzastupljenije reakcije procesa katalitičkoga kreiranja, kojima se mijenjaju sastav i struktura ugljikovodika :

- smanjenje molekulne mase,
- nastajanje olefina,
- izomerizacija,
- dehidrogenacija,
- nastajanje aromatskih ugljikovodika,
- koksiranje.

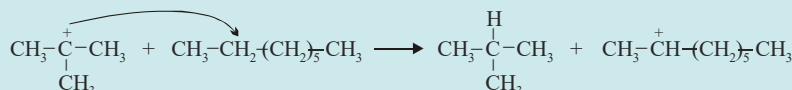
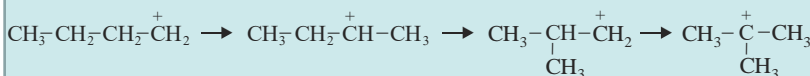


PROCESI KREKIRANJA

2. Katalitičko kreiranje (FCC)

Najzastupljenije reakcije procesa katalitičkoga kreiranja, kojima se mijenjaju sastav i struktura ugljikovodika :

- smanjenje molekulne mase,
- nastajanje olefina,
- izomerizacija,
- dehidrogenacija,
- nastajanje aromatskih ugljikovodika,
- koksiranje.



PROCESI KREKIRANJA

2. Katalitičko kreiranje (FCC)

Najzastupljenije reakcije procesa katalitičkoga kreiranja, kojima se mijenjaju sastav i struktura ugljikovodika :

- smanjenje molekulne mase,
- nastajanje olefina,
- izomerizacija,
- dehidrogenacija,
- nastajanje aromatskih ugljikovodika,
- koksiranje.

n-pentan → 1-penten
OB 62 OB 91

n-oktan → 1-okten → *trans*-3-okten
OB -17 OB 29 OB 73

PROCESI KREKIRANJA

Najvažnija sirovina FCC procesa naftne su frakcije vrelišta 200...500 °C:

- plinsko ulje ($t_v = 200 \dots 360$ °C),
- vakuumski destilat ($t_v = 280 \dots 360$ °C, pri $p = 0,1$ bar),

i proizvodi sekundarnih procesa:

- plinsko ulje koksiranja i loma viskoznosti ($t_v = 200 \dots 340$ °C),
- plinsko ulje hidrokreiranja ($t_v = 200 \dots 340$ °C),
- ostatak „blagot“ hidrokreiranja vakuumskog plinskog ulja ($t_v = 360 \dots 550$ °C).

PROCESI KREKIRANJA

Najvažniji proizvod procesa katalitičkog kreiranja motorni je benzin, a njegov prinos osim o procesnim čimbenicima značajno ovisi i o vrsti sirovine.

“**Oštrina kreiranja**” (engl. *cracking severity*) određena je omjerom površine katalizatora i mase sirovine.

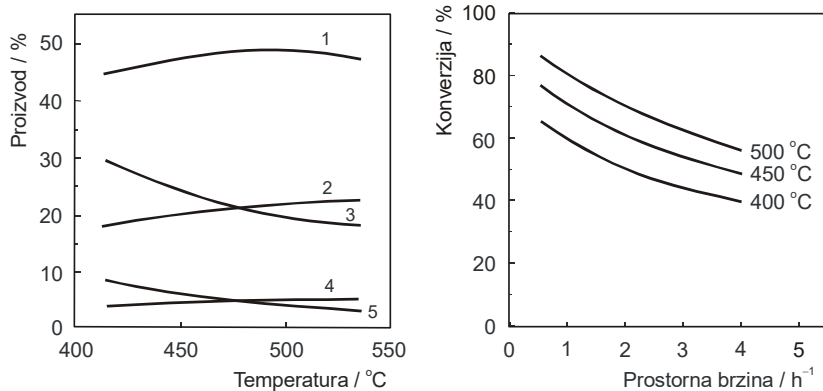
Prinos na benzinu značajno ovisi o ukupnom sastavu sirovine: **najviše benzina nastaje preradom parafinske sirovine**, a najmanje od sirovine s velikim udjelom aromatskih ugljikovodika.

Često se rabe smjese sirovina s obzirom na podrijetlo i raspon vrelišta.

PROCESI KREKIRANJA

- Povećanjem konverzije iznad određene vrijednosti, smanjuje se prinos benzinske frakcije uslijed prekomjernog kreiranja (engl. *overcracking*), odnosno većeg stupnja razgradnje.
- **Temeljni čimbenici procesa katalitičkoga kreiranja** jesu **temperatura i vrijeme zadržavanja**, kao i **prostorna brzina**. Stupanj pretvorbe (konverzija) raste s porastom temperature i vremenom zadržavanja u reaktoru, odnosno prostornom brzinom, ali istodobno rastu i udjeli plinske frakcije i koksa.
- Velike vrijednosti oktanskoga broja (87 ... 92), **ali FCC-benzin ima povećan udjel sumporovih spojeva**, koji utječu i na njegov prinos.
 - Često se sirovinu prethodno obrađuje procesom odsumporavanja vodikom (blago hidrokreiranje i hidrodosulfurizacija).
 - Povećava se prinos benzina (i njegov oktanski broj), sa smanjenim sadržajem sumporovih i dušikovih spojeva.

Primjer: vakuumsko plinsko ulje prethodno obrađeno procesima blagog hidrokreiranja, pretvorbom povećava iscrpak na benzinu i do 55 % uz sadržaj sumpora manji od 10 mg kg⁻¹ (u potpunosti zadovoljava norme EU).



Utjecaj temperature na prinos proizvoda u procesu katalitičkoga krekiranja:

1 – benzin, 2 – plin, 3 – lako plinsko ulje, 4 – koks,
5 – teško plinsko ulje

Proizvodi katalitičkoga krekiranja vakuumskeg plinskog ulja (VPU-A) i obrađenog blagim hidrokrekiranjem (VPU-B)

Proizvod / vol. %	VPU-A	VPU-B
Plinska frakcija (do C ₄) [*]	21	23
Benzin (od t _v za C ₅ do 195 °C)	48	56
Lako plinsko (cikličko) ulje (195···350 °C)	15	9
Teško plinsko (cikličko) ulje (> 350 °C)	10	7
Koks / mas. %	6	5
Ukupno	100	100

PROCESI KREKIRANJA

- Karakteristika FCC-procesa porast volumena produkata u odnosu na sirovine. (Zašto ?)

Dobiveni benzin se sastoji od:

- oko 25 mas. % parafinskih ugljikovodika (pretežito izoparafina),
- 30...35 % aromata,
- 10 % naftena i
- 30...35 % olefina, pretežito pentena, heksena i heptena.

Ekološka poboljšanja

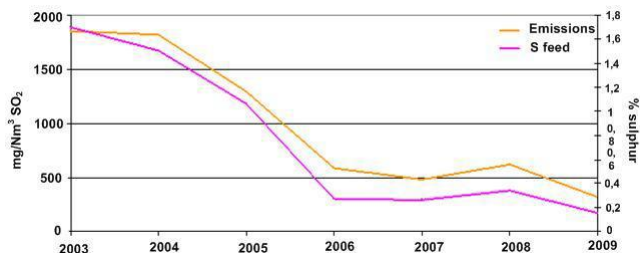
Postrojenja za hidroobradu ili hidrokrekiranje dodaju se uzvodno od FCC jedinice, uglavnom u svrhu proizvodnje benzina i dizela s niskim sadržajem sumpora (<10 ppm) i za optimizaciju konfiguracije procesa u svrhu maksimalne pretvorbe teškog ostatka i proizvodnje srednjeg destilata.

Istovremeno, ovaj dodatni tretman također pogoduje smanjenju FCC emisija, što dovodi do značajnog smanjenja SO₂.

Javljaju se i učinci na NO_x, ali oni su pod većim utjecajem radne temperature u regeneratoru i načina izgaranja.

Ekološka poboljšanja

Evolution of the feed S content and SO₂ emissions after FCC feed hydrotreatment



Učinak postignut nakon puštanja u pogon (2005. godine), nove jedinice za hidrokrekiranje od 1 Mt/god uzvodno od FCC jedinice od 1,5 Mt/god u europskoj rafineriji.

Prosječna emisija iz FCC postrojenja pala je s godišnjeg prosjeka od 1 650 na 670 t/god (-60 %), dok se prosječni sadržaj sumpora u sirovini smanjio sa 1,5 – 1,7 % na 0,25 – 0,35 %. Za ovu konkretnu primjenu, odgovarajuća specifična potrošnja vodika je u rasponu od 8 – 9 kg H₂ po toni obrađene sirovine.

Ekološka poboljšanja

Primjer: hidrotretiranje 56 % FCC sirovine od 1,5 Mt/god daje sljedeće troškove:

- ukupna investicija (2005.): 230 milijuna eura, uključujući tri jedinice za pročišćavanje (ukupni kapacitet od 1,05 Mt/god), potrebna prilagodba FCC-a, te pripadajuće SRU i postrojenja za pročišćavanje kiselih voda;
- troškovi energije: 7,15 EUR/t obrađene sirovine (2009.);
- približni troškovi vodika (godišnji): 0,5 milijuna EUR (fiksni) + 1 420 EUR/t isporučenog vodika (2009.), uz specifičnu potrošnju od 8 – 9 kg H₂/t obrađene sirovine;
- ukupni operativni trošak (uključujući H₂ fiksni) je 7,75 EUR/t, a odgovarajući specifični trošak je 6 640 EUR/t izbjegnuto SO₂.

Gospodarenje iskorištenim katalizatorima

Gospodarenje potrošenog (iskorištenog) katalizatora potrebno je kako bi se smanjio utjecaj na okoliš i zdravlje.

Kako bi se to postiglo takav otpad mora se uklanjati na siguran način, osigurati sigurno rukovanje, pažljivo pakiranje i slanje na reaktivaciju ili pridobivanje (izdvajanje) važnih metala.

Ako nije moguća reaktivacija - izdvajanje važnih metala ili zbrinjavanje otpada.

Regeneracija FCC katalizatora se ne koristi jer je dostupan (jeftin).



Gospodarenje iskorištenim katalizatorima

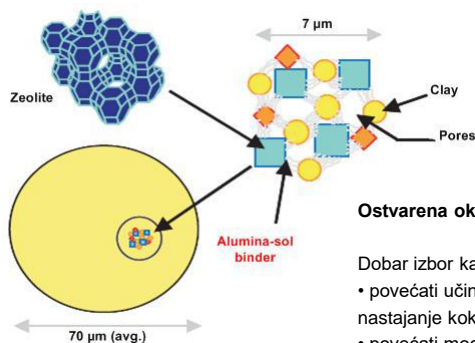


Figure 4. Top: Left: The 2015/spent catalyst that was damaged; Right: New/unused catalyst; Bottom: Ru/Al₂O₃ pellets that were characterized.

ICES-2017-161

Struktura FCC katalizatora otpornog na trenje

Nova generacija katalizatora na bazi **glinice** (npr. tehnologija veziva Al-sol), a nastale čestice su mnogo tvrđe nego kod prethodne generacije katalizatora na osnovi **silicija**.



Ostvarena okolišna dobrobit

Dobar izbor katalizatora koji se koristi u FCC procesu može:

- povećati učinkovitost FCC-a do 20 %, može se smanjiti nastajanje koksa i smanjiti otpad od katalizatora;
- povećati mogućnost recikliranja katalizatora;
- smanjiti sadržaj čestica u dimnim plinovima prije obrade na 300 mg/Nm³.

https://www.youtube.com/watch?v=nTse5_wXup4
Explanation of Catalytic Cracking through Zeolites

Gospodarenje iskorištenim katalizatorima

- Co/Mo catalysts from hydrodesulphurisation, hydrocracking, hydrotreating. [Extensive regeneration and reclamation options are available.](#)
- Ni/Mo catalysts are typically used in hydrotreaters and hydrocracking units. [Regeneration and reclamation capacity is available.](#)
- Ni/W catalysts are used in lube oil hydrofinishing. [This category experiences disposal limitations in view of the high tungsten content \(24 % w/w\).](#)
- FCC spent catalysts, also including heavy oil and residue cracking spent catalysts (RCC), are the largest catalyst waste category in refineries. [Outlets in road building are becoming available.](#)
- Reformer and Isomerisation catalysts are exclusively **reprocessed by the suppliers of the fresh catalysts**. Replacement contracts have been concluded since the introduction of these processes due to the very expensive noble Pt metal involved.
- Hydrodemetallisation catalysts typically have high vanadium contents (10 – 20 %) and are currently alumina-based (used to be silica). [Direct disposal to the steel industry is possibly the most cost-effective option.](#)
- Zn-containing beds from H₂ plants are typically recycled to the Zn industry where ZnS ores are processed. Amounts are some 50 t/yr.

KONVERZIJSKI PROCESI

PROCESI KREKIRANJA

3. Hidrokreiranje

Reakcije: krekiranje, izomerizacija, hidrogenacija – uklanjanje **S** i **N** – zasićenost produkata, dosta izoparafina i naftena.

Cilj: dobivanje benzina iz plinskih ulja (u dva stupnja)

1. reaktor: hidrogenacija - katalizator: Ni (Co)+Mo/Al₂O₃
2. reaktor: krekiranje – kiseli katalizator: zeolit

Frakcionacija: plin, benzin, plinsko ulje, ostatak - recirkulacija

PROCESI KREKIRANJA

3. Hidrokreiranje

- postupak krekiranja u kojem su objedinjeni procesi katalitičkoga krekiranja i katalitičke hidrogenacije.

Hidrokreiranje = katalitičko krekiranje + katalitička hidrogenacija

Cilj: pretvorba teških naftnih frakcija u vrjednije, "lake" proizvode, kao i dobivanje sirovine za FCC proces.

PROCESI KREKIRANJA

3. Hidrokreiranje

Sirovine: teško plinsko ulje, vakuumski destilati i ostaci deasfaltizacije vakuumskih ostataka i ostalih "teških" naftnih frakcija.

Produkti: plin, benzin, kerozin, dizelsko gorivo i plinsko ulje (FCC sirovina)

Promjenom procesnih čimbenika mijenja se sastav i udjel proizvoda.

PROCESI KREKIRANJA

3. Hidrokreiranje

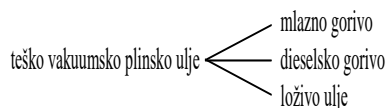
Proces u dva stupnja:

1. reaktor: hidrogenacija (desulfurizacija i denitrifikacija) - katalizator: Co-sulfidi i Mo-sulfidi / Al_2O_3
2. reaktor: hidrokreiranje i hidrogenacija – difunkcionalni katalizator (Pt, Co, Ni, W, Mo / zeolit)

Metali se nanose na zeolitnu osnovu ionskom izmjenom pa su jednoliko raspoređeni po njegovoj velikoj površini.

Proces

Hidrokreiranje teških naftnih frakcija može se provesti s nekoliko procesnih postupaka: sa stalnim katalitičkim slojem u kapljevitj ili plinovitoj fazi (jednostupnjeviti ili dvostupnjeviti) ili s katalizatorom u fluidiziranom sloju. Odabir procesa ovisi ponajviše o sirovini i potrebitim svojstvima proizvoda. Najzastupljeniji je *dvostupnjeviti proces* u plinovitoj fazi, a pretežitj se upotrebljava za preradbu "teških" sirovina u odgovarajuće proizvode:



a *jednostupnjeviti proces*, za preradbu "lakih" sirovina:

plinska ulja → benzin

Dvostupnjeviti proces u plinovitoj fazi odvija se stupnjevima:

u prvom stupnju zbivaju se reakcije desulfurizacije i denitrifikacije uz Co- i Mo-sulfide / Al₂O₃ i u drugom stupnju zbivaju se reakcije hidrokreiranja i hidrogenacije uz difunkcionalni katalizator.

PROCESI KREKIRANJA

3. Hidrokreiranje

Nasuprot FCC-procesu, hidrokreiranje se provodi pri nižim temperaturama (300–450 °C), ali uz vodik (50–200 bara), pa nastaju pretežitj hidrogenirani proizvodi uz vrlo malo plinova i koksa.

Nedostatci tog procesa veći su investicijski (posebno postrojenje za proizvodnju vodika) i procesni troškovi.

Prema reakcijskim uvjetima procesi hidrokreiranja razvrstavaju se na:

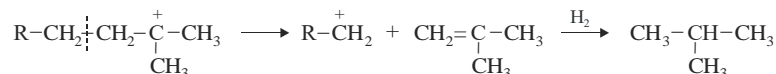
- „oštro hidrokreiranje“ (engl. *severe hydrocracking*, SHC) i
- „blago hidrokreiranje“ (engl. *mild hydrocracking*, MHC)

PROCESI KREKIRANJA

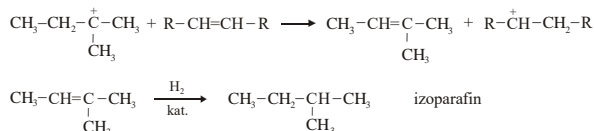
3. Hidrokreiranje

Mehanizam reakcije katalitičkoga hidrokreiranja sličan je reakcijama katalitičkoga kreiranja i također teče **karbokationskim mehanizmom**, ali reakcijama kreiranja nastali nezasićeni ugljikovodici vrlo brzo reagiraju s vodikom, pa proizvodi praktički ne sadrže olefine, već pretežito izoalkane i naftene.

Razgradnja karbokationa:



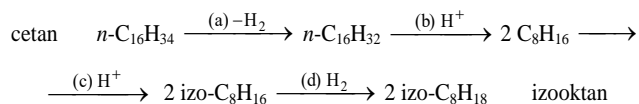
Reakcija karbokationa s olefinom:



PROCESI KREKIRANJA

3. Hidrokreiranje

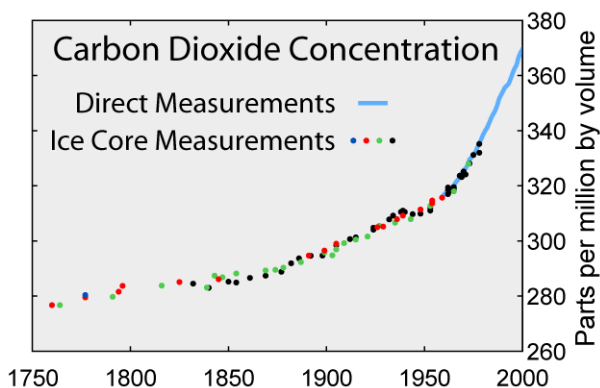
Primjer: Djelovanje difunkcijskog katalizatora prilikom hidrokreiranja *n*-heksadekana (cetana):



Stupnjevi *a*) i *d*) su reakcije dehidrogenacije/hidrogenacije i zbivaju se na metalnim aktivnim centrima, a stupnjevi *b*) i *c*) reakcije β-cijepanja i izomerizacije i zbivaju se na zeolitskim kiselinskim aktivnim centrima.

Porast koncentracije ugljikovog dioksida u zraku

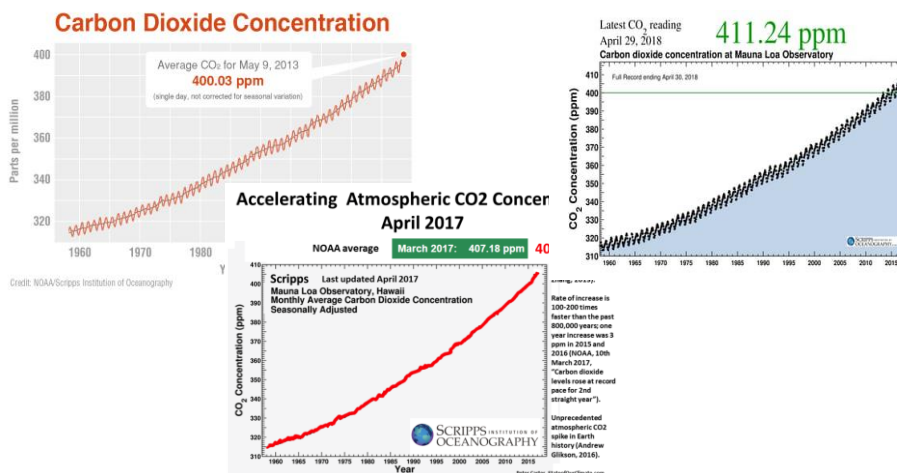
Glavni cilj Pariškog sporazuma je smanjenje emisija stakleničkih plinova i ograničenja rasta globalne temperature na manje od 2°C u odnosu na predindustrijsku razinu.



Credit: Robert A. Rohde and the [Global Warming Art](#) project.

Porast koncentracije ugljikovog dioksida u zraku

Glavni cilj Pariškog sporazuma je smanjenje emisija stakleničkih plinova i ograničenja rasta globalne temperature na manje od 2°C u odnosu na predindustrijsku razinu.



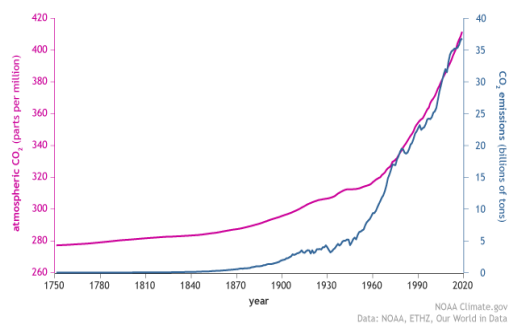
Porast koncentracije ugljikovog dioksida u zraku ... se nastavlja

Global atmospheric carbon dioxide was 409.8 ± 0.1 ppm in 2019, a new record high. That is an increase of 2.5 ± 0.1 ppm from 2018, the same as the increase between 2017 and 2018.



<https://www.co2.earth/>

CO₂ in the atmosphere and annual emissions (1750-2019)



COP26

Glasgow climate pact ?

By The New York Times

Nov. 13, 2021

The global climate summit wrapping up in Glasgow is known as COP26, with COP standing for Conference of the Parties. In diplomatic parlance, "the parties" refers to the 197 nations that agreed to a new environmental pact, the United Nations Framework Convention on Climate Change, at a meeting in 1992.