



Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu

Diplomski studij **EKOINŽENJERSTVO**

Kolegij:

PRAĆENJE EMISIJA RAFINERIJE NAFTE

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



PRAĆENJE EMISIJA RAFINERIJE NAFTE

Potrebna pouzdanost, točnost i učestalost nadzora povezana je s važnošću pojedinih utjecaja (na primjer emisije pojedinih plinova) na okoliš:

- rizik za okoliš uzrokovan emisijom
- razina emisije
- svojstva i ponašanje spoja u okolišu

IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) direktiva

IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) direktiva ima **cilj smanjiti i trajno nadzirati** onečišćenja iz industrijskih i poljoprivrednih pogona, sprečavanjem onečišćenja ili smanjenjem štetnih emisija u okoliš.

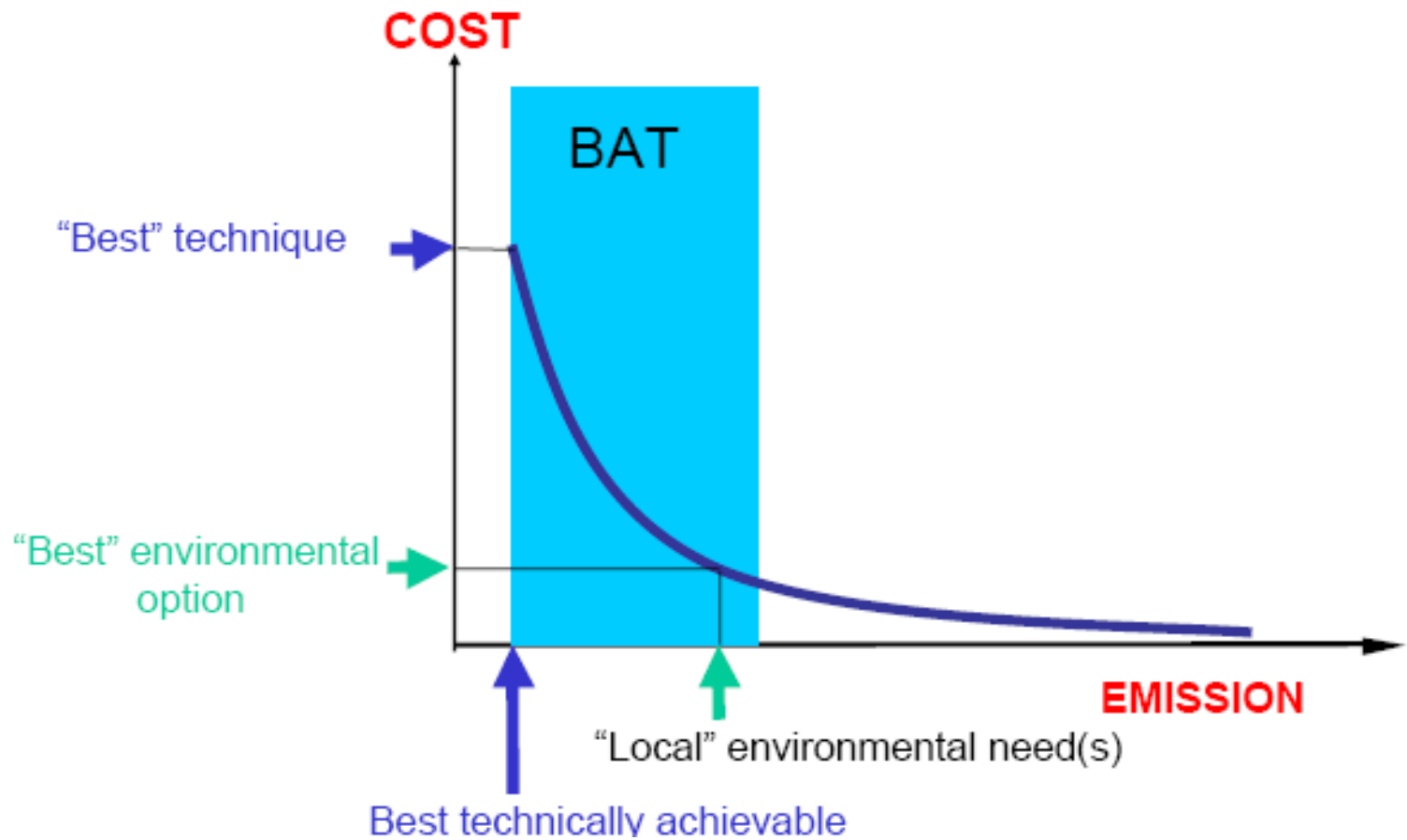
Ovom direktivom ostvaruje se visoka razina zaštite okoliša.

BREF

To je dokument Europske komisije koji vrlo detaljno opisuje kako tvornica mora biti izgrađena da bi mogla zadovoljiti ove vrlo stroge direktive, te da svojim radom ne bi utjecala na okoliš i zdravlje ljudi. Kako bi ostvarila ovaj cilj, BREF opisuje BAT.

BAT

BAT (Best Available Technique) odnosno najbolja raspoloživa (dostupna) tehnika, koju tvornica mora koristiti.



Najbolja raspoloživa (dostupna) tehnika

Best Available Technique (BAT)

Koncept najboljih raspoloživih tehnika (BAT) se može opisati kao:

- «najbolje» za zaštitu okoliša i društva u cjelini
- «dostupne» tako da je moguća praktična primjena, pod gospodarski i tehnički održivim uvjetima, uzimajući u obzir troškove i dobivenu korist
- «tehlike» mogu označavati tehnologije, dizajn i konstrukciju, ali također i održavanje i operativne procedure - širok pojam, osmišljen tako da uključuje sve faktore važne za okolišnu izvedbu instalacije.

Najbolja raspoloživa (dostupna) tehnika

Best Available Technique (BAT)

Tehnički kriterij za odabir tehnike uključuje:

- dokazanu operativnost
- dokazanu pouzdanost
- dostupnost
- dugoročnu održivost, uzimajući u obzir postojeće postrojenje i planirani razvoj
- dostupnost alternativa (tj. kako se tehnika uspoređuje s alternativnim opcijama)
- gospodarsku (ekonomsku) održivost

Povezano s BAT konceptom važno je uzeti u obzir:

- Ne postoji «univerzalni» BAT.
- Razmatra se učinke emisija na okoliš - ne moraju sve emisije biti na nuli da bi se spriječio njihov negativan utjecaj na okoliš.
- Važno je imati sveobuhvatni uvid provedbom kontrola (energetske bilance, nastanak otpada, utjecaji na okoliš i troškovi njihova rješavanja).

Glavna onečišćivala zraka

- sumporov dioksid (SO_2) i drugi sumporovi spojevi
- oksidi dušika (NO_x) i drugi dušikove spojevi
- hlapivi organski spojevi (HOS ili VOC), posebice ugljikovodici (osim metana)
- krute čestice (PM) – taložne čestice, uključujući metale i njihove spojeve
- dokazano kancerogene tvari



EMISIJE U ZRAK U RAFINERIJAMA NAFTE

Rafinerijski procesi zahtijevaju mnogo energije; obično je više od 60 % CO₂, SO_x i NO_x emisija povezano s osiguranjem potrebne energije za različite procese.

EMISIJA	IZVOR EMISIJE	KONTROLE / BAT
SO _x	Procesne peći / kotlovi Plinske turbine SRU (obnova S) FCC regeneratori Sustav baklje Spaljivanje	SRU: treći reaktor, novi dizajn, jedinica za čišćenje ostatnih plinova FCC: De-SO_x katalizator, otsumporivanje sirovine i dimnih plinova Vlažno ispiranje Rafinerijski sustav goriva, nisko sumporne sirovine, spaljivanje plinova
CO ₂	Procesne peći / kotlovi Plinske turbine FCC regeneratori Spalionice	Energijska učinkovitost: integracija topline Uporaba goriva s visokim sadržajem vodika Praćenje / procjena / strategije
CO	Procesne peći / kotlovi Plinske turbine FCC regeneratori Sustav baklje Spalionice Hladni odušci	Reguliranje procesa izgaranja Praćenje / procjena Inventar / mjerenja Metode / strategije Redukcija
NO _x	Jedinice za obradu Procesne peći / kotlovi Plinske turbine FCC regeneratori Spalionice Sustav baklje	FCC: CO/NO_x optimizacija, selektivna (ne)katalitička redukcija, toplinsko de-NO_x plamenici s niskim NO_x injektiranje pare / vode
VOC	Skladištenje i rukovanje Pretakanje Sustavi za odvajanje nafta/voda Fugitivne emisije (curenje) Ventili Upuhivanje zraka	Stupanj 1A: Sustav iskorištavanja pare, plutajući krov, unutarnji-plutajući poklopac Stupanj 1B: iskorištavanje pare. Drugo: spaljivanje, otkrivanje curenja i popravak, tlačni/vakumski ventili, automatski ispusti

EMISIJE U ZRAK U RAFINERIJAMA NAFTE

EMISIJA	IZVOR EMISIJE	KONTROLE / BAT
PM	Procesne peći / kotlovi FCC regeneratori (De)koksiranje Spaljivanje Sustav baklje	FCC: treći ciklon Multi-cikloni Elektorstatski taložnik Vlažno ispiranje
CH ₄	Skladištenje i rukovanje Hladni odušci Curenje	Spaljivanje, kontrola stvarnog tlaka pare, održavanje Praćenje / procjena Inventar / mjerenja Metode / strategije, redukcija
HALONI	Protupožarna oprema	Tehnička zamjena protupožarnih sustava Upravljanje zalihama
CFC	Hlađenje Klimatizacija	Tehnička zamjena sustava za hlađenje i klimatizaciju
Ni	Vidi PM i SO ₂	Vidi PM i SO₂
Benzen	Vidi VOC	Vidi VOC
PAH	Vidi VOC	Vidi VOC

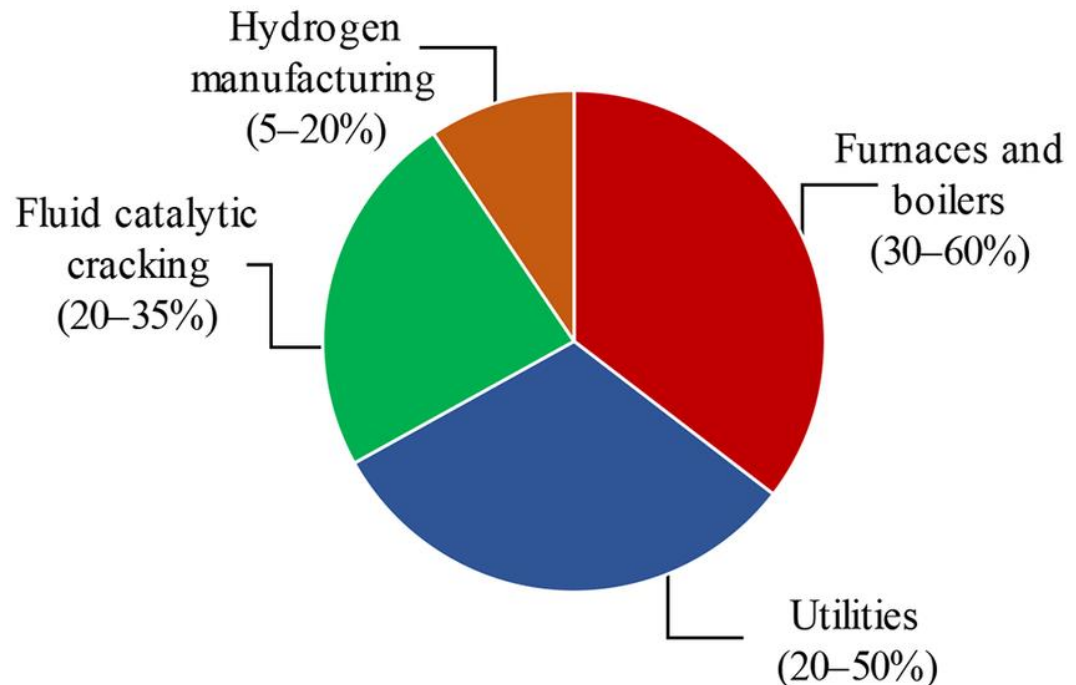
Ugljikov dioksid

Izvor emisija

Proizvodnja goriva je energetski intenzivan proces – određenu količinu proizvedenog goriva rafinerije koristi za vlastite potrebe.

Upotreba plinovitih ili kapljevitih goriva za pogonske jedinice i neke rafinerijske procese:

- katalitičko krekiranje
- proizvodnja vodika
- regeneracija katalizatora
- spaljivanje uljnih taloga
- Infrastruktura



Mogućnosti kontrole emisije CO₂



- racionalna uporaba energije
 - poboljšanje izmjene topline između rafinerijskih tokova
 - integracija rafinerijskih procesa – sprečava se hlađenje komponenti
 - uporaba otpadnih plinova za loženje
 - uporaba toplinske energije plinova izgaranja
- uporaba goriva koja sadrže veće udjele vodika

Proračun emisije CO₂ za razna rafinerijska goriva

TIP GORIVA	TIPIČNI SASTAV	kg CO ₂ / kg goriva	kg CO ₂ / GJ
• loživi plin	30 % H ₂ / 35 % C ₁ / 35 % C ₂	1,99	43
• prirodni plin	100 % metan	2,75	56
• ukapljeni naftni plin (UNP/LPG)	50 % C ₃ / 50 % C ₄	3,02	64
• destilirano loživo ulje	60 % P / 10 % O / 30 % A	3,22	74
• ostatna goriva	50 % P / 50 % A	3,26	79
• koks	90 % C / 10 % H	3,63	117

Kratice: C-ugljik, H-vodik, P-parafini, O-olefini, A-aromati



Smjernice za smanjenje CO₂

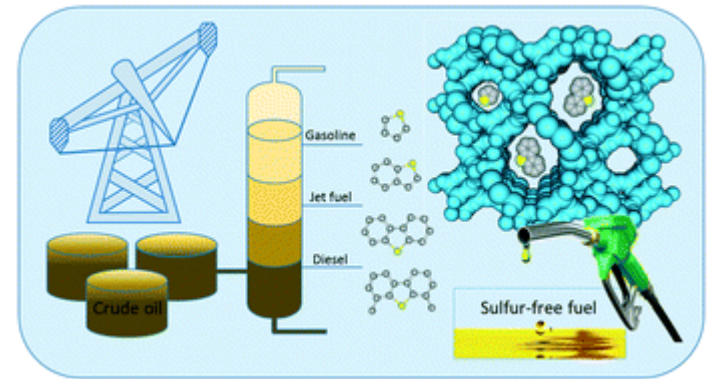
Zakonski propisi (regulativa) za reformuliranje goriva kojima je svrha smanjenje emisija nastalih izgaranjem ugljikovodičnih goriva tijekom njihove uporabe – posljedica -> potreba za novim rafinerijskim postrojenjima.

Nove procesne jedinice doprinose povećanoj potrošnji goriva u rafineriji.

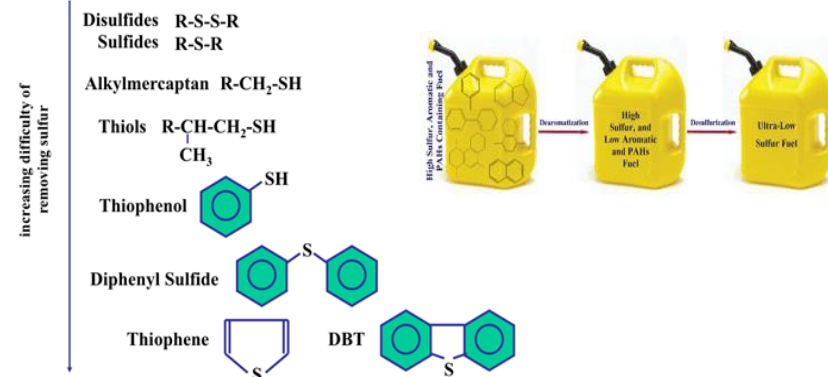
Zahtjevi za izmjenom kvalitete transportnih goriva zbog ekoloških razloga, kao što su:

- duboka desulfurizacija benzina i dizelskih goriva
- potpuno uklanjanje aromatskih ugljikovodika iz goriva
- povećanje cetanskog broja dizelskog goriva
- smanjenje specifične težine ili teških ostataka

ne povećavaju obujam rafinerijskih proizvoda, a istovremeno zahtijevaju dodatnu potrošnju goriva u novim procesnim jedinicama.



Sulfur Compounds and HDS

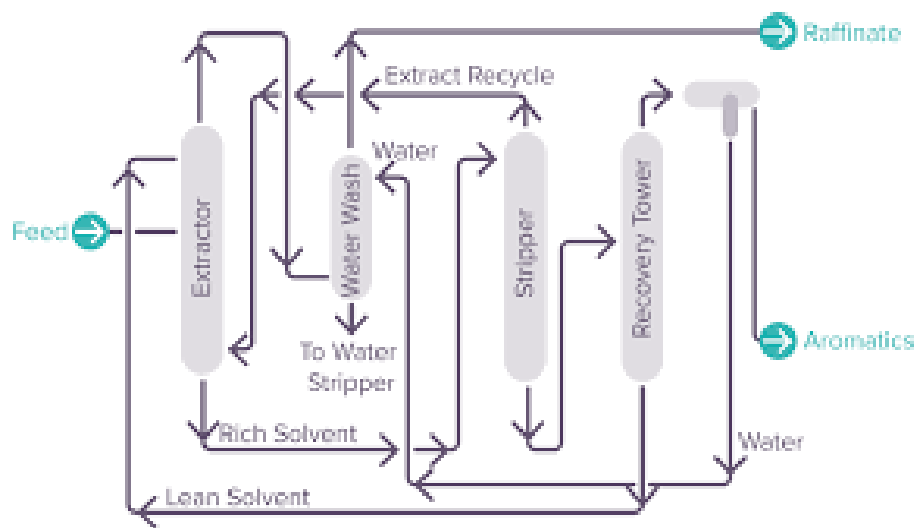


Primjeri

Primjer 1:

Smanjenjem sadržaja aromatskih ugljikovodika u benzinu – manja potreba za procesom reformiranja – rezultira manjkom vodika. Posljedično – nužno je novo postrojenje za proizvodnju vodika koje će povećati emisiju CO₂ same rafinerije.

Noviji uspješni napori da se smanji potrošnja energije – poništeni su potrebom za novim procesnim jedinicama (popratne dodatne emisije CO₂) zbog izmjena u kvaliteti goriva.



Primjer 2:

Utvrđeno je da se za 1 kg uklonjenog sumpora na strani proizvoda ispusti 10 kg CO₂ – svako daljnje smanjivanje količine sumpora u gorivima uzrokovat će i daljnji, još veći porast ispuštanja CO₂.

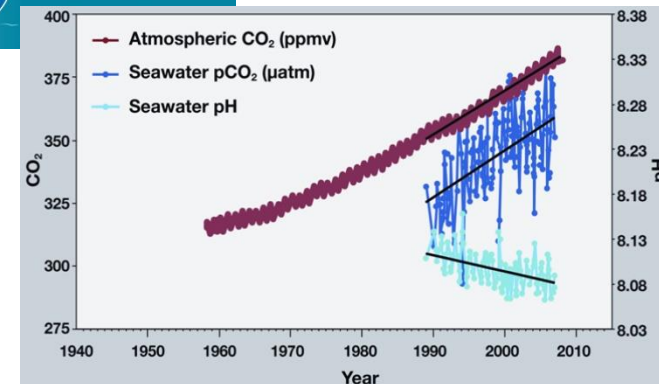
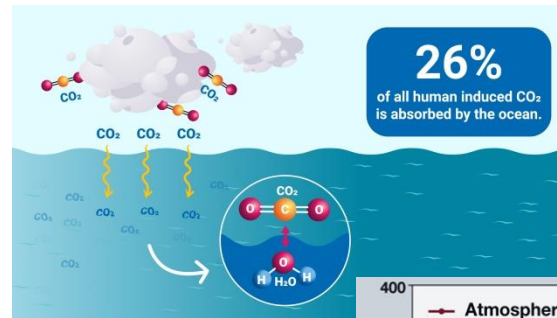
Tehnologije u razvoju za smanjenje/uklanjanje CO₂

Za razliku od drugih onečišćivala, ne postoje izvedive i povoljne tehnologija za zbrinjavanje ugljikovog dioksida.

- razmatraju se mogućnosti njegova odlaganja ali zadovoljavajuće i održivo rješenje s tehničkih, ekoloških i ekonomskih aspekata još nije dostupno.

Nadolazeće tehnologije koje se razmatraju su:

- odlaganje na dno oceana
- odlaganje u podzemne vodonosnike
- odlaganje u iscrpljena naftna i plinska ležišta
- odlaganje u obliku krutine u izolirana skladišta ili napuštene rudnike



Procijenjeni troškovi odlaganja CO₂ (troškovi injektiranja)

Odlaganje CO ₂	Oceani	Iscrpljena naftno-plinska ležišta	Očvršćivanje
Trošak, EUR / t C	3,4	6,8	500

[Naslovnica](#) > [Sastanci](#)

● Međunarodni sastanak na vrhu

COP 28 – svjetski sastanak na vrhu o djelovanju u području klime, Dubai (Ujedinjeni Arapski Emirati), 1. i 2. prosinca 2023.

Najvažniji rezultati

Međunarodni čelnici i čelnice okupili su se u Dubaju (Ujedinjeni Arapski Emirati) na svjetskom sastanku na vrhu o djelovanju u području klime kako bi započeli 28. konferenciju Ujedinjenih naroda o klimatskim promjenama (COP 28).

› [Govor predsjednika Charlesa Michela na konferenciji UN-a o klimatskim promjenama \(COP 28\) u Dubaju \(priopćenje za medije, 1. prosinca 2023.\)](#)

Veće ambicije

U svojem obraćanju na plenarnom zasjedanju konferencije COP 28 predsjednik Charles Michel pozvao je na pojačano i brzo **globalno djelovanje** kako bi se porast globalne temperature zadržao do 1,5 °C.

Zemlja pripada našoj djeci. Nije riječ o reklamnom sloganu, nego o egzistencijalnoj stvarnosti. Predstojeće desetljeće ključno je i u potpunosti smo angažirani u suradnji sa svima vama kako bismo zaštitili čovječanstvo.

— Charles Michel, predsjednik Europskog vijeća

Naglasio je **potpunu predanost EU-a** borbi za klimatsku neutralnost.

Istaknuo je da je EU već smanjio emisije stakleničkih plinova za 30 % u odnosu na razine iz 1990. te da je odlučan u tome da:



COP 28

Konferencija Ujedinjenih naroda o klimatskim promjenama 2023. g. ili Konferencija stranaka UNFCCC-a, COP28, je 28. konferencija Ujedinjenih naroda o klimatskim promjenama koja se održava od 30.11. - 12.12.2023. u Expo Cityju u Dubaiju.

CO₂.

The Conference of the Parties (COP) to the UN Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) is an international climate summit, which is held annually unless the Parties (the countries involved) decide otherwise. At COPs, world leaders gather to work together on solutions to tackle climate change. There are now 198 Parties (197 countries plus the European Union) to the Convention, constituting near universal membership.

Pariški sporazum o klimatskim promjenama

2022. 8. studenoga

COP27: „Vrijeme je da ispunimo obećanja”

Svjetski čelnici i čelnice okupili su se u Sharm el-Sheikhu na **sastanku na vrhu o provedbi klimatske politike** 7. i 8. studenoga kako bi započeli 27. konferenciju Ujedinjenih naroda o klimatskim promjenama (COP27).

2021. 13. studenoga

COP26: ostvaren napredak, ali ostvarenje cilja od 1,5 °C iziskuje dodatne napore

Na Konferenciji Ujedinjenih naroda o klimi, COP26, zaključenoj u Glasgowu (Ujedinjena Kraljevina) nakon dva tjedna pregovora, ostvaren je važan napredak u vezi s obvezama iz Pariškog sporazuma, ali je i ostalo prostora za daljnji rad na postizanju cilja od 1,5 °C.

2020. 18. prosinca

Pariški sporazum: Vijeće prosljedilo podnesak o nacionalno utvrđenom doprinosu (NDC) u ime EU-a i država članica

Kyoto Protocol

Signed	11 December 1997^[1]
Location	Kyoto, Japan
Effective	16 February 2005 ^[1]
Condition	Ratification by at least 55 states to the Convention
Expiration	31 December 2012 (first commitment period) ^[2] 31 December 2020 (second commitment period) ^[3]
Signatories	84 ^[1] (1998–1999 signing period) 192^{[4][5]} (the European Union, Cook Islands, Niue, and all UN member states except Andorra, Canada, South Sudan, and the United States as of 2022)
Parties	
Languages	Arabic, Mandarin, English, French, Russian, and Spanish

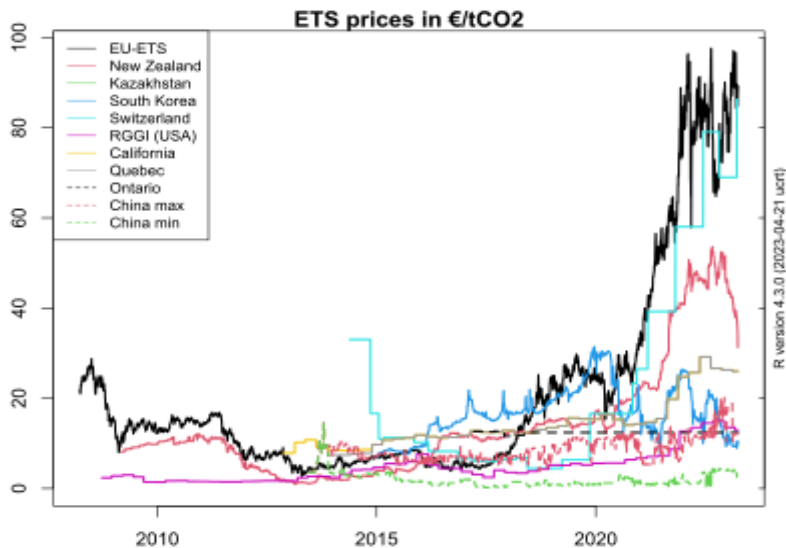
•The Kyoto Protocol implemented the objective of the UNFCCC to reduce the onset of global warming by reducing greenhouse gas concentrations in the atmosphere to "a level that would prevent dangerous anthropogenic interference with the climate system" (Article 2).

The Kyoto Protocol applied to the [seven greenhouse gases listed in Annex A](#): [carbon dioxide \(CO₂\)](#), [methane \(CH₄\)](#), [nitrous oxide \(N₂O\)](#), [hydrofluorocarbons \(HFCs\)](#), [perfluorocarbons \(PFCs\)](#), [sulfur hexafluoride \(SF₆\)](#), [nitrogen trifluoride \(NF₃\)](#).

Nitrogen trifluoride was added for the second compliance period during the Doha Round.

Party	Emissions limit (2012)	Emissions limit (2020)	Signed	Ratification / Acceptance	Amendment acceptance	Notes
Canada	-6 %	none	29 April 1998	17 Dec 2002		Withdraw 15 Dec 2011
Croatia	-5 %	-20 %	11 March 1999	27 April 2007	21 Dec 2017	
European Union	-8 %	-20 %	29 April 1998	31 May 2002	21 Dec 2017	
China			29 May 1998	30 Aug 2002	2 June 2014	
India				26 Aug 2002	8 Aug 2017	
Russia	0 %	none	11 March 1999	18 Nov 2004		
United States	-7 %	none	12 Nov 1998			

Carbon emission trading



Carbon emission trade allowance prices in all major emission trading schemes in Euro per ton of CO₂ emitted (from 2008 until 5/2023)

Carbon emission trading (also called **emission trading scheme (ETS)** or **cap and trade**) is a type of [emission trading](#) scheme designed for [carbon dioxide](#) (CO₂) and other [greenhouse gases](#) (GHG). It is a form of [carbon pricing](#).

Emissions trading works by setting a quantitative total limit on the emissions produced by all participating emitters. As a result, the price automatically adjusts to this target. This is the main advantage compared to a fixed [carbon tax](#). Under emission trading, a polluter having more emissions than their quota has to purchase the right to emit more. The entity having fewer emissions sells the right to emit carbon to other entities. As a result, the most cost-effective carbon reduction methods would be exploited first. Carbon emissions trading and carbon taxes are a common method for countries in their attempts to meet their [pledges](#) under the [Paris Agreement](#).

Sumporov dioksid

Emisije SO₂ – izgaranje goriva koja sadrže sumpor.

Većina rafinerijskih procesa zahtijeva toplinu – pomoću pregrijane pare ili loženjem u pećima.

Prosjeak ispuštenog SO₂ u atmosferu iz 70 europskih rafinerija

	Ispušteni SO ₂ prikazan kao sumpor (kt/god)	Postotak rafinerijske emisije SO ₂ (%)
Gorivo spaljeno u pećima/bojlerima	257	59,4
FCC jedinice	58	13,5
Sulphur Recovery Units (jedinica za oporabu sumpora)	46	10,7
Baklje	22	5,0
Mješavina	49	11,4
	432	100

Sumporov dioksid

- Izgaranja goriva glavni izvor emisija SO_2 iz rafinerija – tehnološka poboljšanja prema smanjenju potrošnje goriva.
- Zbog izravne veze između količine S u gorivu i emisija SO_2 , dva su načina smanjenja :
 - 1) smanjenje količine sumpora u gorivu ili
 - 2) smanjenje emisija plina iz dimnjaka

Smanjenje količine sumpora u gorivu može se postići djelomičnim prelaskom na prirodni plin, djelomičnim prelaskom na nisko sumpornu sirovu naftu i rafinerijskom odsumporavanju (desumporizacijom) goriva.

Prve dvije mogućnosti obično ne zahtijevaju veliko ulaganje.

Rafinerijsko plinsko gorivo sastoji se od C_1 do C_5 spojeva i vodika.

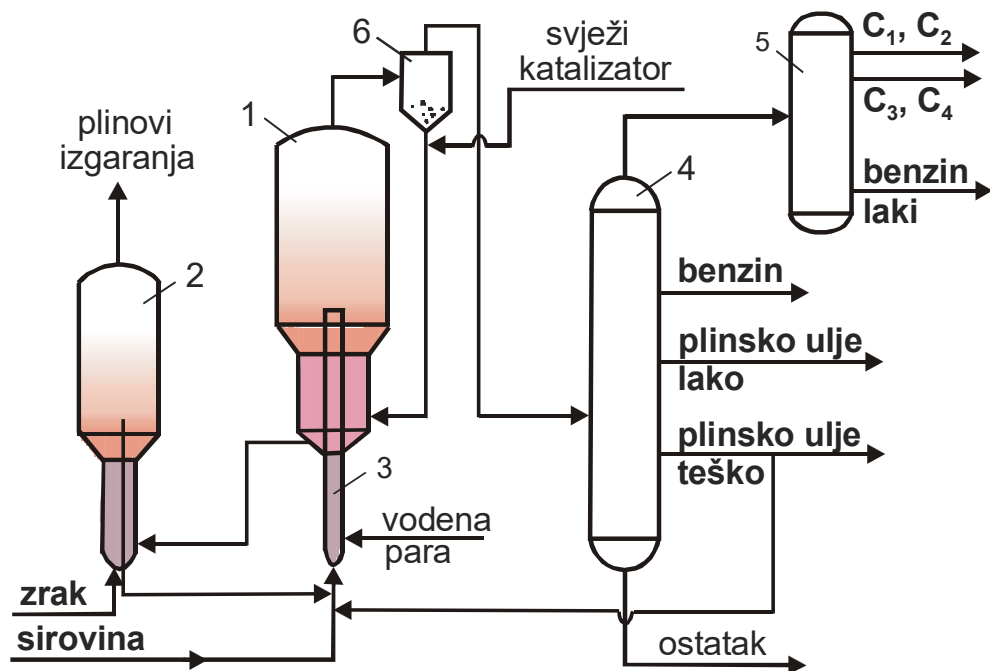
U kapljevitim rafinerijskim gorivima se koncentrira sumpor – moguća je njegova obrada procesom hidroobrade – zbog prisutnih teških frakcija potrebno je mnogo energije i velika ulaganja.

BAT (najbolje dostupne tehnike) za kontrolu SO₂ u FCC jedinicama

U postupku fluid katalitičkog krekiranja (FCC), dolazi do pretvorbe teških frakcija u vrijedne proizvode kao što su LPG (ukapljeni naftni plin), mješljive komponente benzina, plinsko i loživo ulje. Dobije se i plinoviti nusproizvod koji se šalje u rafinerijski sustav za loženje.

Tijekom procesa dolazi do taloženja koksa na katalizatoru, koji se uklanja naknadnim izgaranjem u regeneratoru. U tom procesu se stvaraju plinoviti produkti koji se iz regeneratora ispuštaju u atmosferu, što predstavlja izvor emisija SO₂ i NO_x iz FCC procesa.

Sumpor u FCC procesu raspodijeljen je između tekuće faze, H₂S u plinovitim proizvodima i SO₂ emisije iz regeneratora u približnom omjeru 50/45/5.



BAT (najbolje dostupne tehnike) za kontrolu SO₂ u FCC jedinicama

De-SO_x katalitički aditiv

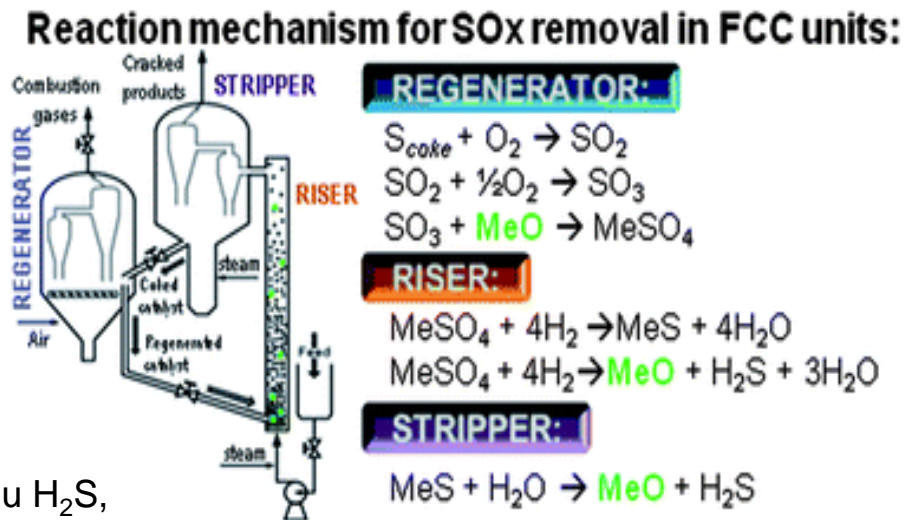
Odsumporavanje ulazne sirovine za FCC proces

Uklanjanje plinova iz dimnjaka – desumporizacija

De-SO_x katalitički aditiv

To je aditiv FCC katalizatora koji veže SO_x spojeve u regeneratoru.

U dijelu reaktora taj se metal-sumporni spoj pretvara u H₂S, koji se naknadno obrađuje uobičajenim postupkom obrade. Količina SO_x koja se ukloni ovisi je o količini dodanog De-SO_x aditiva – učinkovitost uklanjanja obično je 30-50 % – postupak ne traži velike troškove ulaganja.



Odsumporavanje ulazne sirovine za FCC proces

U jedinici za desumporizaciju sumpor se uklanja procesom hidroobrade – u procesu se troši vodik i energija.

Učinkovitost uklanjanja sumpora ovisi o području vrenja ulazne sirovine.

Teža sirovina – potrebno je više energije za jednaku učinkovitost uklanjanja sumpora.

Izlazni produkti iz FCC postrojenja imaju nizak sadržaj sumpora.

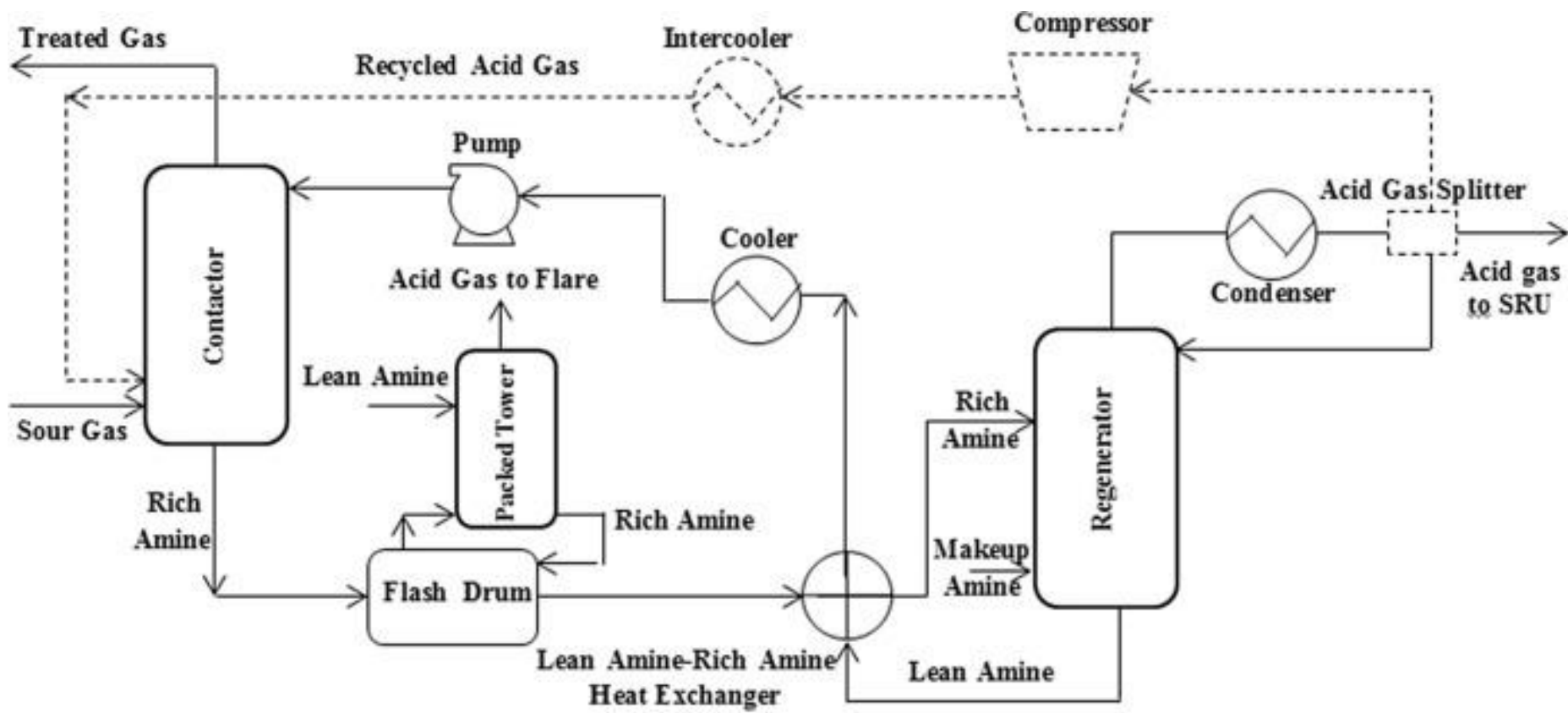
Ova mogućnost je najskuplja od triju ovdje navedenih – rijetko se koristi za redukciju SO₂ u FCC.

Uklanjanje plinova iz dimnjaka – desumporizacija

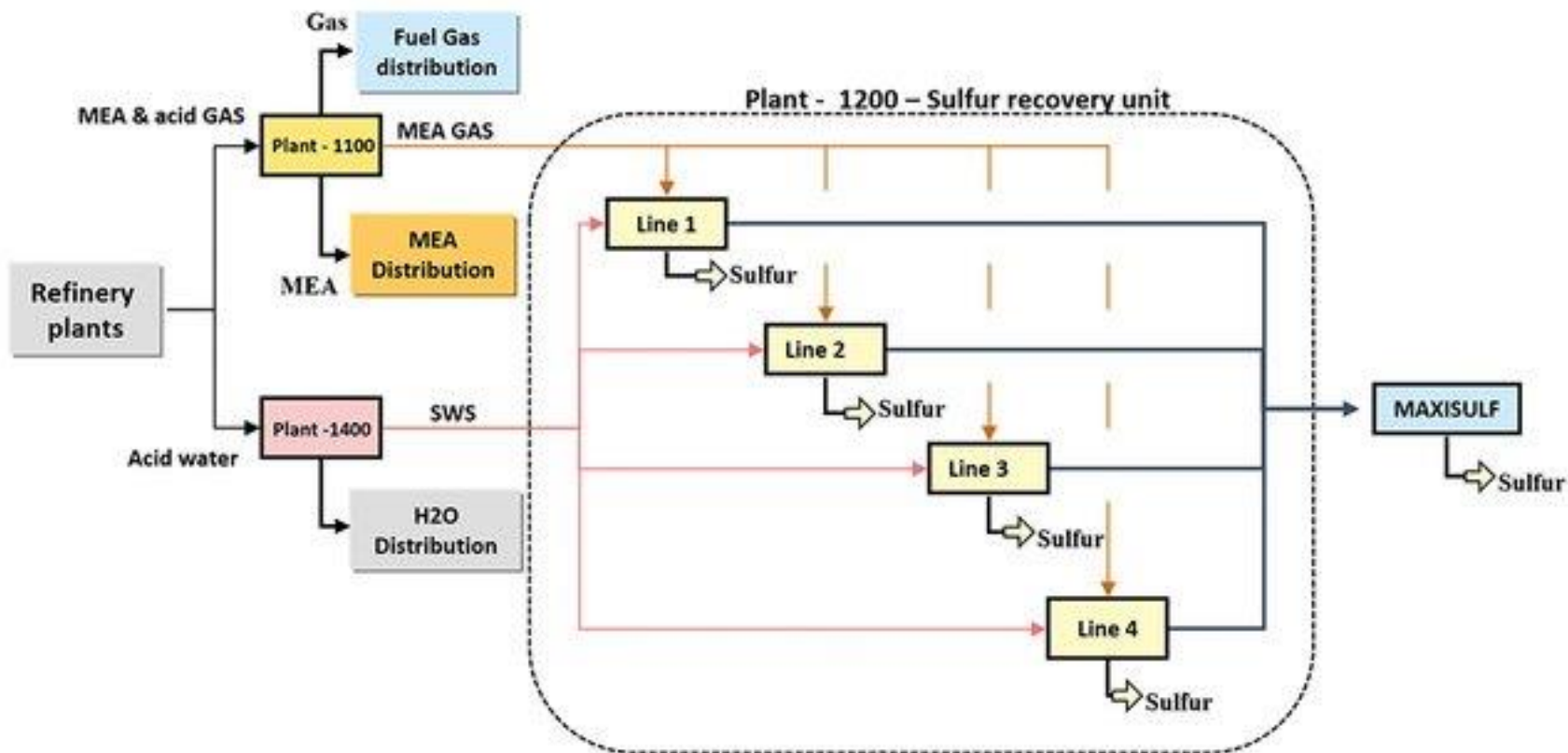
Većina sustava za desumporizaciju plinova iz dimnjaka (SDP) koristi tehnike adsorpcije ili apsorpcije za uklanjanje SO₂, obnovljive ili neobnovljive.

- Osjetljivi su na druga onečišćavala kao što su soli, sumpor trioksid itd.
- Nedostatak primjene FCC – može zahtijevati postupak naknadnog čišćenja plinova.

SO₂ izdvojen iz plinske smjese, naknadno se obrađuje odnosno zbrinjava. Sustavi za uklanjanje sumporovih spojeva iz plinske smjese (desumporizaciju) osim na FCC regeneratore rijetko su primjenjivi na druge rafinerijske jedinice.



Jedinica za oporabu sumpora (Sulfur Recovery Unit, SRU)



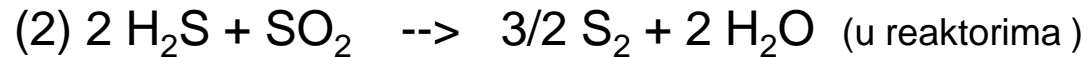
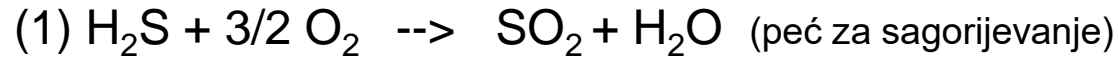
Sulphur recovery system – sustav za prevođenje sumpora u elementarni sumpor

Sulfur Recovery Unit - SRU



Jedinica za oporabu sumpora (Sulfur Recovery Unit, SRU)

Temeljne kemijske reakcije u SRU



Ukupno iskorištenje SRU

$$\text{Iskorištenje (\%)} = \frac{\text{proizvedeno } S_{\text{tekući}}}{\text{sadržaj } S \text{ u sirovini}} \times 100$$

Uobičajeno je iskorištenje 94 – 96 %



Tehnologije za sprečavanje/redukciju emisija

Primjer: Na proizvedenih 30 000 tona sumpora godišnje, emisije sumpora su 1580 tona (ili 3160 tona SO₂) .



Tehnologije za sprečavanje/redukciju emisija

Zaostali plinovi iz SRU postrojenja sadrže sumporove okside i sumporovodik, koji uobičajeno čine 5 % od ukupnog ulaznog sumpora.

Poboljšanje iskorištenja i posljedično smanjenje emisija S može se postići:

- dodatkom trećeg rektora
- dodatkom jedinice za obradu zaostalih plinova, ili njihovom kombinacijom.



Tehnologije za sprečavanje/redukciju emisija

Super Claus

Clauspol

Sulfreen

Hydro sulfreen – *Sulfreen* proces uz predobradu – pretvorba COS i CS_2 u H_2S , a slijedi je Clausova reakcija.

CBA/Amoco

Sulpherox®



Dušikovi oksidi NO_x

Emisije NO_x se promatraju kao zbroj dušikova oksida (NO) i dušikova dioksida (NO₂).

Emisije NO_x iz rafinerija nafte najviše ovise o tipu upotrebljavanog goriva, sadržaju dušika ili vodika u gorivu, dizajnu opreme za izgaranje, i radnim uvjetima.

- Mogu se očekivati velike razlike u razini emisije NO_x između pojedinih rafinerija pa čak i između različitih peći i postrojenja unutar iste rafinerije u različito vrijeme.
- Razlike u temperaturi, vremenu zadržavanja i koncentraciji kisika rezultiraju različitim razinama toplinski nastalog NO_x.
- Najvažniji je utjecaj temperature pri čemu emisija NO_x eksponencijalno raste s povećanjem temperature.

Emisije NO_x se povećavaju korištenjem goriva bogatih vodikom i ostatnih goriva koja sadržavaju dušik.

Goriva s velikom količinom vodika rezultiraju višim temperaturama plamena, što dovodi do viših razina NO_x.

- ne završava sav dušik u gorivu kao emisija NO_x
- doprinos NO_x goriva može varirati od nikakvog (kod izgaranja prirodnog plina) do značajnijeg doprinosa (npr. izgaranje koksa)

Dušikovi oksidi NO_x

usporedba alternativnih tehnologija za nadzor koje se mogu uzeti u obzir za BAT, mora se razmatrati prema tipu opreme za izgaranje i na temelju određenih reprezentativnih goriva.

Područje razina NO_x emisija za nekontroliranu opremu izgaranja.

FCC	Plamenici u pećima i kotlovi ⁽¹⁾	Plinske turbine ⁽¹⁾
200-2 000 mg/Nm ³ @ 3% O ₂ ⁽²⁾	75-400 ppm @ 3% O ₂	160-510 ppm @ 15% O ₂

⁽¹⁾ Plamenici u pećima, kotlovi i plinske turbine ložene mješavinom rafinerijskih plinova.

⁽²⁾ Razine emisije FCC regeneratora odražavaju široki raspon dušika u gorivo koji se može nalaziti u FCC sirovini unutar jedinica s različitim zalihama sirovina i konfiguracijama slijednog (upstream) procesa.

Dušikovi oksidi NO_x

Tehnike za kontrolu emisije NO_x

- promjene uvjeta koji prethode izgaranju
 - preinake na opremi za loženje i uvjetima procesa
 - obrada dimnih plinova (od izgaranja)
 - nadolazeće tehnologije (u razvoju)
- Promjene uvjeta koji prethode izgaranju - denitrifikacija sirovina za loženje peći, kotlove i FCC postrojenje. U FCC jedinicama može se postići kompromis između razina emisije ugljičnog monoksida i NO_x.
- Preinake – npr. [smanjenje temperature plamena ili se mijenjaju koncentracije reaktanata](#) kako bi se smanjilo (minimiziralo) nastajanje NO_x, recirkulacija plinova izgaranja (Flare Gas Recovery – FGR) ili injektiranje uz razrjeđivanje parom i additive za smanjivanje NO_x za FCC regeneratore.
- Tehnike nakon izgaranja uključuju selektivnu nekatalitičku redukciju (SNCR) i selektivnu katalitičku redukciju (SCR). SNCR i SCR se upotrebljavaju za velike kotlove i za rafinerijske peći koje sagorjevaju plin.
Niti jedna od tehnika post-izgaranja nije primijenjena na pećima u europskim rafinerijama.

Dušikovi oksidi NO_x

Tehnike za kontrolu emisije NO_x

Nadolazeće tehnologije (u razvoju)

Primjena ovih tehnika može se razmotriti za potpuno nove peći, budući da prostorni i uvjeti dizajna, naknadnu primjenu ovih tehnika na postojećim pećima čine nemogućim.

Tehnologije za kontrolu NO_x koje se preporuča razmotriti

	Specifične funkcije	Međufunkcionalni aspekti - upravljanje gorivom		
	FCC	Kotlovi	Plinske turbine	Plamene peći
NO _x	SNCR	recirkulacija izlaznih plinova	ložišta sa suhim niskim NO _x	plamenici s niskim NO _x
	SCR	plamenici s ultra niskim NO _x	injektiranje pare	plamenici s ultra niskim NO _x
	Aditivi za uklanjanje NO _x	SNCR	SCR	SCR
	Optimizacija CO promotora	SCR	injektiranje pare uz SCR	SNCR
		plamenici s niskim NO _x uz SCR	ložišta s niskim NO _x uz SCR	

selektivna nekatalitička redukcija (SNCR)

selektivna katalitička redukcija (SCR)

Tehnologije za kontrolu NO_x emisija

Pristupi koji prethode izgaranju (engl. *pre-combustion*)

Denitrifikacija goriva

Upotreba sporednih produkata i otpadnih tokova kao goriva za loženje peći, kotlove i plinske turbine - gospodarski isplativo – doprinosi okolišu jer koristi ono što bi inače bilo otpadni rafinerijski tok koji bi se spalio bez obnove energijskog sadržaja.

Čišća goriva za spaljivanje – npr. prirodni plin može zamijeniti ove sporedne proizvode i otpadne tokove i na taj način smanjiti NO_x emisije na specifičnoj jedinici, ali ostaje otpadni proizvod za daljnje odlaganje i zbrinjavanje.

Sadržaj dušika u sirovini za FCC postrojenje određen je sirovom naftom koju prerađuje rafinerija i drugim potprocesnim jedinicama (upstream) FCC jedinice.

Obrada sirovine vodikom može smanjiti unesenu količinu dušika – smanjena količina dušika u koksu koji se spaljuje u regeneratorskom – bitno smanjen NO_x . Međutim, oštra hidroobrada vrlo je skupa i energijski zahtjevna i obično se provodi samo da bi se postigle zahtijevane specifikacije (sastav) goriva.

Tehnologije za kontrolu NO_x emisija

Pristupi koji prethode izgaranju (engl. *pre-combustion*)

Optimizacija CO promotora

FCC regeneratori funkcioniraju u potpunom ili djelomičnom tipu izgaranja.

U **djelomičnom tipu izgaranja**, prisutna je značajna količina CO u dimnom plinu – troši se u donjem dijelu regeneratora da bi se izvukla energija iz CO i kako bi se postigli zahtjevi očuvanja okoliša.

U **potpunom tipu izgaranja** nema kontrole CO u donjem dijelu zbog čega se često regeneratoru dodaje promotor za pospješivanje katalitičke oksidacije CO. Ovaj promotor također katalizira oksidaciju dušika u koks, povećavajući razinu NO_x .

Mijenjanjem količine upotrebljenog CO promotora može se smanjiti emisija NO_x , ali uz povećanje emisije CO.

Tehnologije za kontrolu NO_x emisija

Preinake (modifikacije) izgaranja

Injektiranje razrjeđivača

Inertni razrjeđivač, kao što je **dimni plin, para, voda ili dušik**, dodaju se jedinici za izgaranje, kako bi se snizilo temperaturu i koncentraciju NO_x stvarajući reaktivne čestice u zoni plamena – na taj način smanjujući termalno nastali NO_x.

Recirkulacija dimnih (sagorjevnih) plinova

Vanjska recirkulacija dimnog plina (engl. *flue gas recirculation*, FGR) primjenjuje se u kotlovima kako bi povećala učinak razrijeđenja – na taj način snižava se temperatura izgaranja.

Uobičajeno se 20 % od dostupnog dimnog plina iz dimnjaka kanalizira i miješa sa svježim zrakom za gorenje.

Sigurnosne mjere zbog mogućnosti eksplozije u slučaju pucanja cijevi čine FGR nepraktičnim za primjenu kod plamenih peći.

Injektiranje pare ili vode

Ova tehnika se naširoko primjenjuje za plinske turbine u novim instalacijama, ali i u postojećim. Primjenjiva je i kod peći i kotlova.

Unutar rafinerijske industrije, prevladava injektiranje pare.

Glavni trošak manji je od onoga za SCR te čini ovu tehnologiju dobrim prvim izborom za bitna smanjenja razine NO_x.

Često se kombinira sa SCR ako je potrebno još veće smanjenje NO_x.

Tehnologije za kontrolu NO_x emisija

Preinake (modifikacije) izgaranja

Injektiranje dušika

Kao razrjeđivač za smanjivanje razine emisije NO_x plinskih turbina može se upotrijebiti dušik dobiven kao sporedni produkt pri razdvajanju zraka u rafinerijskom pogonu uplinjavanja.

Dodani molekularni dušik snižuje temperaturu izgaranja, a time i nastajanje toplinskog NO_x.

Plamenici s niskim NO_x

Plamenici s niskim NO_x imaju svrhu snižavanja vršne temperature, smanjenjem koncentracije kisika u primarnoj zoni izgaranja i smanjujući vrijeme zadržavanja na visokoj temperaturi, te tako smanjujući toplinski nastali NO_x.

Redukcije dobivene plamenicima s niskim NO_x u prosjeku oko 40 %.

Plamenici s ultra niskim NO_x imaju dodanu unutarnju recirkulaciju – **omogućeno smanjenje razine emisija NO_x za 75% ili više.**

Primjena je jednostavna na **novoinstaliranim pećima i kotlovima**. Dodavanje plamenika s niskim NO_x postojećim jedinicama za izgaranje ovisi o dizajnu pojedine peći, i može biti **jednostavno, teško ili nemoguće**, zbog povećanog volumena plamena

- značajno povećava trošak po jedinici uklonjenog NO_x – smanjena isplativost ove tehnike.

Suha ložišta s niskim NO_x postižu 90% smanjenje emisije NO_x u plinskim turbinama na prirodni plin. Upotrebljavaju se zasebno ili s dodanim SCR.

Ložišta s niskim NO_x **nisu prikladni za plinske turbine** koje kao gorivo upotrebljavaju **mješavinu rafinerijskih plinova koji sadrže više od 5 do 10 vol. % vodika.**

Tehnologije za kontrolu NO_x emisija

Pristupi post-izgaranja

- obrada dimnih plinova nastalih u procesu izgaranja, smanjujući i pretvarajući NO_x u molekulni dušik, N₂.

Teorijski – moguća primjena za smanjenje NO_x iz bilo kojega uređaja za gorenje.

Raspoložive tehnike post-izgaranja upotrebljavaju amonijak ili derivate amonijaka kao reaktante iz kojih mogu nastati soli amonij sulfata. Nastajanje amonijačnih soli može uzrokovati zatajenje opreme za izmjenu topline – potrebno je kontrolirati i ograničiti najveću razinu sumporovog oksida i minimalnu temperaturu dimnjaka.

Selektivna nekatalitička redukcija (SNCR)

SNCR je nekatalitički proces za uklanjanje dušikovih oksida iz dimnih plinova reakcijom u plinovitoj fazi amonijaka ili uree na visokim temperaturama (~ 950 °C). Reaktant se injektira kroz višestruke raspršivače u radijalnu ili konvekcijsku sekciju procesne peći ili kotla.

Ostvarena smanjenja NO_x do 60% ako je temperatura dimnog plina bila jednaka onoj modelnoj – dok je učinkovitost manja za više i niže temperature.

Troškovi obuhvaćaju troškove preinake peći ili kotla, sustava dovođenja i injektiranja reaktanta, kao i troškove amonijaka ili uree utrošenih za reakciju s NO_x.

Selektivna katalitička redukcija (SCR)

SCR proces uklanja dušikove okside reakcijom plinovitog amonijaka s dimnim plinovima uz katalizator, pri čemu se NO_x prevodi u dušik uz nastanak vodene pare.

Katalizatori uspješni u redukciji NO_x u temperaturnom području 250 do 550 °C.

Moguća naknadna instalacija SCR ali zbog potrebnog velikog prostora – naknadno postavljanje SCR često je nepraktično i preskupo.

Glavni **troškovi**: katalizatora, troškovi sustava dovođenja i injektiranja reaktanta, kao i amonijaka ili uree. SCR tehnologijom moguće postići blizu 90 % smanjenje razine NO_x, osim kod vrlo niskih NO_x koncentracija – smanjenje razine NO_x obično oko 75%.

Tehnologije za kontrolu NO_x emisija

Tehnologije u razvitku

Tehnologije u razvitku obuhvaćaju SCR za peći na loživa ulja i uz dodatak aditiva za smanjenje razine NO_x.

Aditivi za uklanjanje NO_x su nadolazeća tehnologija – moguća za primjenu za kontrolu NO_x iz FCC regeneratora. Dodaju se FCC regeneratoru kako bi poticali razgradnju NO_x reakcijom dušikovih oksida s ugljikovim monoksidom ili koksom. Često su to aditivi za uklanjanje SO₂ emisije iz FCC regeneratora, koji imaju sposobnost istodobnog uklanjanja i NO_x.

Zasad se istražuju u laboratorijskim uvjetima i još nisu komercijalno predstavljeni.

Uporaba aditiva ekonomski je privlačna – ne zahtijevaju preinake opreme i niti dodatna ulaganja.

Ali očekuje se da operativni troškovi zamjene aditiva budu visoki.

Praćenje emisije NO_x

Kada su jednom instalirane, oprema za kontrolu emisije se nadzire radi prilagođavanja. Uz periodično uzorkovanje dimnog plina uobičajeno zahtijevanog odredbama, ponekad je potreban i sustav neprekidnog praćenja emisija (engl. *continuous emission monitoring systems, CEMS*). Isprva, takvo nadziranje se obavljalo uporabom posebnih NO_x analizatora u CEMS.

Postoje točni i pouzdani sustavi nadzora predviđanjem emisije (engl. *predictive emission monitoring systems, PEMS*), prihvaćeni i od regulatornih vlasti kao alternativni analizatori. PEMS upotrebljavaju postojeća procesna osjetila (senzore) već instalirana na postrojenju za operativna i mjerenja stanja okoliša, skupa s razumijevanjem kako ta mjerenja djeluju na emisije NO_x, kako bi predvidjeli razine emisije NO_x.

Uporaba postojećih procesnih senzora pruža gospodarski učinkovit, isplativiji i povoljan pristup u usporedbi sa stalnim mjerenjima emisije NO_x.

U slučaju praćenja NO_x, PEMS uključuje i mjerenja temperature predgrijanog zraka, radnu temperaturu peći, sadržaj vodika u gorivu, koncentraciju kisika u dimnom plinu, kao i vlažnost okoliša.

**Kontrola emisije NO_x za plamene peći i kotlove ložene mješavinom rafinerijskih plinova;
osnova: 100 GJ instalirano, 150 ppm nekontrolirane NO_x emisije pri 3% kisika (300 mg / Nm³)**

	Recirkulacija dimnih plinova uz plamenike s niskim NO _x	Plamenici s ultra niskim NO _x	SNCR	SCR	Plamenici s ultra niskim NO _x i SCR
Smanjenje NO _x , %	70	75	60	90	90+
Najniže do, ppm @ 3% O ₂	45	30	50	15	10
Investicijski troškovi, M EUR	0,9	0,2-0,6	0,4-0,5	2,8-3,2	3,0-3,5 (2,1)
Godišnji operativni troškovi, M EUR	0,08	-	0,025	0,15	0,15 (0,26)
Troškovna učinkovitost EUR / tona uklonjenog NO _x	2000-4300	650, 600-700, 1700-5000	2000-2500, 1800-4300	8300-9800, 12000, 4200-9000	9100-10500, 9000
Drugi učinci	dodatna energija za ventilator	nema	energija za proizvodnju NH ₃ , rizik emisija NH ₃	energija za proizvodnju NH ₃ , rizik emisija NH ₃ , zbrinjavanje katalizatora	energija za proizvodnju NH ₃ , rizik emisija NH ₃ , zbrinjavanje katalizatora
	Recirkulacija dimnih plinova uz plamenike s niskim NO _x	Plamenici s ultra niskim NO _x	SNCR	SCR	Plamenici s ultra niskim NO _x i SCR

**Kontrola emisije NO_x za plamene peći i kotlove ložene mješavinom rafinerijskih plinova;
osnova: 100 GJ instalirano, 150 ppm nekontrolirane NO_x emisije pri 3% kisika (300 mg / Nm³)**

	Recirkulacija dimnih plinova uz plamenike s niskim NO _x	Plamenici s ultra niskim NO _x	SNCR	SCR	Plamenici s ultra niskim NO _x i SCR
Smanjenje NO _x , %	70	75	60	90	90+
Najniže do, ppm @ 3% O ₂	45	30	50	15	10
Investicijski troškovi, M EUR	0,9	0,2-0,6	0,4-0,5	2,8-3,2	3,0-3,5 (2,1)
Godišnji operativni troškovi, M EUR	0,08	-	0,025	0,15	0,15 (0,26)

**Kontrola emisije NO_x za plamene peći i kotlove ložene ostatnim (loživim) uljem;
osnova: 100 GJ instalirano, 250 ppm nekontrolirane NO_x emisije pri 3% kisika (500 mg / Nm³)**

	Kotlovi			Peći
	Plamenici s niskim NO _x	SNCR	SCR	Plamenici s niskim NO _x
Smanjenje NO _x , %	40	60	75	40
Najniže do, ppm @ 3% O ₂	150	100	65	150
Investicijski troškovi, M EUR	0,3-0,9	0,4-0,9	2,4-3,4	0,3-0,9
Godišnji operativni troškovi, M EUR	do 0,02	0,05-0,07	0,1-0,2	do 0,02
Troškovna učinkovitost EUR / tona uklonjenog NO _x	500-1800	1500-4300	4500-10200	500-1800
Drugi učinci	nema	energija za proizvodnju NH ₃ , rizik emisija NH ₃	energija za proizvodnju NH ₃ , rizik emisija NH ₃ , zbrinjavanje katalizatora	nema

HLAPIVI ORGANSKI SPOJEVI (HOS)

(*engl. Volatile Organic Compounds, VOC*)

Izvori emisija hlapivih organskih spojeva

Glavni izvori hlapljivih organskih spojeva – **fugitivne emisije** iz sustava cjevovoda, sustava otpadnih voda, spremišnih tankova, te sustava punjenja i pražnjenja.

- **fugitivne emisije u rafineriji često čine 50% od ukupnih emisija**
- emisije nastale na ventilima, brtvama pumpi (crpki) i kompresora, te otvorenim izlazima
- na njih se utječe dizajnom opreme, kvalitetom brtvenih sustava, te planom održavanja – lošiji dizajn (sa širim i većim tolerancijama), loši brtveni sustavi i ograničeno održavanje vode do većih emisija.

Na ventile otpada ca. 50 – 60 % fugitivnih emisija.

Program otkrivanja curenja i vršenje popravaka

Prva razina kontrole fugitivnih emisija je Program za otkrivanje curenja i popravak (*engl. [leak detection and repair program, LDAR](#)*).

LDAR protokol – izmjeriti koncentraciju plina na potencijalnom mjestu curenja na dijelu cjevovoda (prema propisanom postupku) i izvršiti popravak mjesta curenja ako je razina koncentracije curećeg plina koja je izmjerena jednaka ili veća od određene propisane koncentracije (10 000 ppm).

Glavni faktori koji odlučuju o isplativosti LDAR programa uključuju:

- definiranje curećih komponenti
- učestalost potrebnih pregleda
- određivanje trajanja čuvanja zapisa
- koje su komponente uključene u LDAR program
- što je potrebno za popravak «curećih» komponenti

HLAPIVI ORGANSKI SPOJEVI (HOS)

Program otkrivanja curenja i vršenje popravaka

Jedna od tehnika kontrole jest prikupljanje HOS iz ventila, pumpi i kompresora i usmjeravanje u sustav baklje.

- može biti otežano i skupo ako se uspostava sustava provodi naknadno (engl. *retrofit situation*)

Tehnike kontrole hlapljivih organskih tvari u rafinerijskim procesnim jedinicama

Izvor emisije	Rafinerijske procesne jedinice i oprema	
Tehnologija kontrole	programi za otkrivanje curenja i popravak	sakupljanje atmosferskih i ventilnih hlapljivih organskih tvari i priključivanje sustavu baklje / peći za spaljivanje otpadaka (spalionice)
Učinkovitost	50-90%	do 99,5% učinkovitost uništavanja u spalionicama
Investicijski troškovi	umjereni	1,3 M EUR za 5 Mt / god. rafinerije
Operativni troškovi	0,1-0,15 M EUR za 300 000 BPSD rafinerije 0,06 M EUR za 5 Mt / god. rafinerije 0,04-0,08 M EUR / god. za 10 000 ppm programe do 0,8 M EUR / god. za 100-500 ppm programa	3,0 M EUR
Ostali utjecaji / učinci	troškovi popravaka nisu uključeni u gore navedene troškove	povećanje emisije CO ₂ zbog izgaranja

HLAPIVI ORGANSKI SPOJEVI (HOS)

Tehnologije razmatranja dizajna

Kako bi se ograničile emisije hlapljivih organskih spojeva, treba razmotriti osnovne aspekte dizajna koji obuhvaćaju:

- minimizirati broj spojnih prstenova
- odabir ventila s niskim unutarnjim fugitivnim emisijama
- prikladne su pumpe i kompresori s poboljšanim britvama i brtvenim kapljevinama
- korištenje zatvorenih sustava za uzorkovanje i sakupljanje, s odvajanjem vlažnih i suhih naftnih otpadnih tokova
- omogućiti otkrivanje i održavanje mjesta i izvora curenja
- usmjeravanje otpadnih plinova u najbliže potrošače, peći / spalionice / baklju
- injektiranje pare na visokim razinama plamena kako bi se povećala učinkovitost izgaranja i minimiziralo gubitak djelomično gorivih hlapljivih organskih spojeva

Sustavi sakupljanja i obrade otpadnih voda

Zauljene vode, koje nastaju u različitim stupnjevima rafinerijskih procesa, mogu znatno doprinijeti emisijama HOS u atmosferu.

Dio ulja pluta na površini separatora od čega određena količina i isparava.

Isparavanje se povećava s povišenjem temperature, kao i s povećanjem razine turbulencije (vrtloženja).

- Prva razina kontrole – sprečavanje nafte i njenih frakcija da onečiste rafinerijsku drenažnu mrežu oborinske vode i sustave rashladne vode, te smanjiti što je više moguće onečišćenje procesne vode.
- Druga razina kontrole – postavljanje vodenih klopki na odvodnim kanalima i ispustima te odgovorajućih poklopaca (zatvarača, prekrivača) na separatorima i drugoj opremi i uređajima kako bi se spriječilo ili smanjilo isparavanje s izloženih površina.

Sustavi sakupljanja i obrade otpadnih voda

Tehnologije za obnovu ugljikovodičnih para

Ugljikovodične pare otpuštaju se iz benzina ili sirove nafte u tankovima tijekom radnji pretakanja (punjenja i pražnjenja). Ugljikovodici su obično u smjesi sa zrakom ili inertnim plinom.

Obnova pare uključuje dva procesa:

- izdvajanje ugljikovodika iz zraka (separacija)
- ponovna kondenzacija izdvojenih ugljikovodika u kapljevito stanje

Razdvajanje (separacija)

Postoje četiri procesa koja se mogu koristiti za izdvajanje ugljikovodičnih para iz trajnih (permanentnih) plinova:

- adsorpcija izmjenjivim tlakom (engl. *pressure swing adsorption*) na aktivnom ugljiku
- adsorpcija naftnim ispiranjem
- razdvajanje selektivnom membranom
- kondenzacija hlađenjem ili kompresijom (stlačivanjem)