

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju
Zagreb, Savska cesta 16 / II



ZAŠTITA OKOLIŠA U PRERADI NAFTE

Prof. dr. sc. Katica Sertić - Bionda

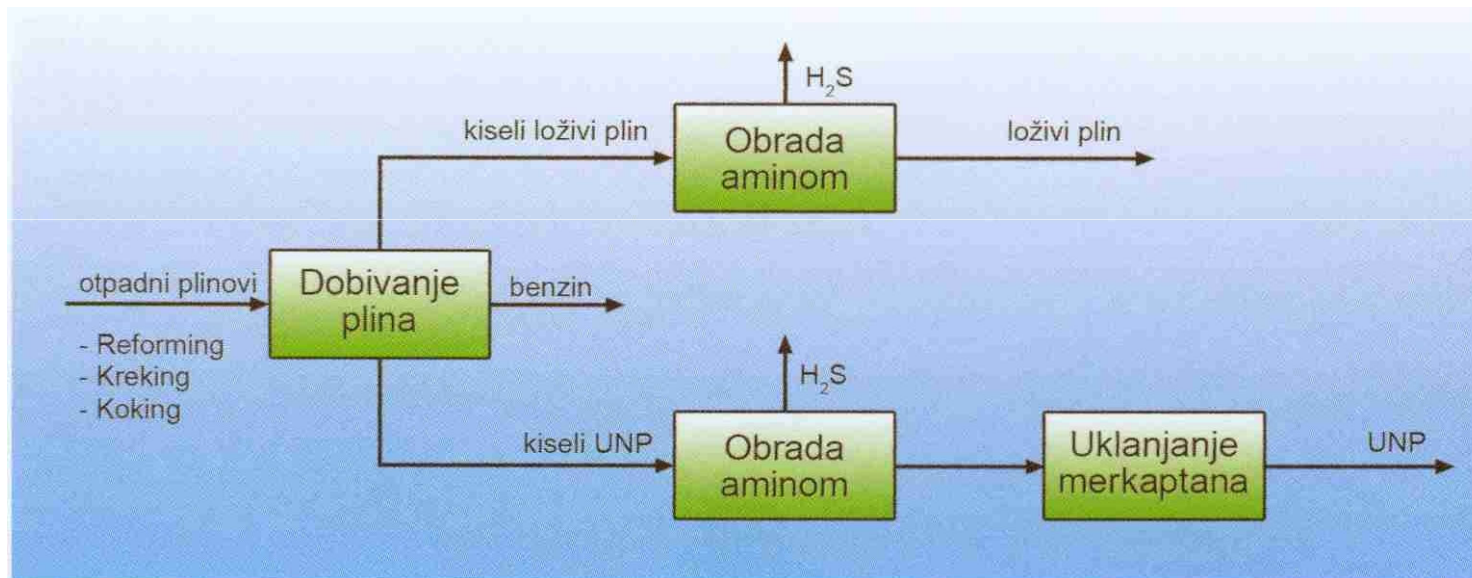
- **UKLANJANJE SUMPOROVIH SPOJEVA**

OBRADA PLINOVA

- Prilikom prerade nafte i njenih frakcija, S i N se pretvaraju u H_2S i NH_3 , te manjim dijelom u druge spojeve (merkaptane, CS_2). Ti spojevi uglavnom se nalaze u otpadnim plinovima koji se koriste za loženje procesnih peći - uklanjaju se radi ekoloških razloga.
- Otpadni plinovi s procesa prerade (destilacije kat.reforming, kat.kreking, koking) sadrže osim C_1, C_2 ugljikovodika te S i N spojeva također i nešto C_3, C_4 ugljikovodika (UNP).
- Ove frakcije plina se razdvajaju i potom obrađuju otopinom amina radi uklanjanja štetnih spojeva. Izdvojeni H_2S nakon obrade odlazi u proces dobivanja elementarnog sumpora.
- Otpadni plinovi procesa hidroobrade (osim S i N spojeva sadrže dosta vodika) – također se obrađuju otopinom amina. Nakon obrade aminom vodik se vraća u proces hidroobrade, a H_2S odlazi u proces dobivanja elem. sumpora.

OBRADA PLINOVA (loživi plin, UNP)

- Shematski prikaz obrade odpadnih plinova:



OBRADA PLINOVA

(loživi plin, UNP)

OBRADA AMINOM

- Otpadni plinovi iz procesa nakon separacije na lagane ugljikovodike C_1 - C_2 i ugljikovodike iz frakcije UNP-a (C_3 - C_4), obrađuju se otopinom amina u absorberu radi uklanjanja H_2S -a.
- Otopine amina:
 - MEA (monoetanolamin)
 - DEA (dietanolamin)
 - MDEA (metildietanolamin)

OBRADA PLINOVA

(loživi plin, UNP)

- Plinovi koji sadrže sumporovodik (kisel plinovi) ulaze u dno kolone (absorber) koja je ispunjena punilima i kao lakša faza prolaze prema vrhu.
- Otopina amina se dodaje na vrhu kolone i teče kroz punila prema dnu.
- Protustrujni kontakt.
- Kontaktom plina sa aminom dolazi do apsorpcije H_2S i ostalih onečišćivača iz plina u otopinu amina.
- Očišćeni plinovi s vrha kolone (rafinatna faza) odlaze u spremnik, a otopina amina na regeneraciju. S vrha regeneratora desorbirani H_2S - u proces dobivanja elem. sumpora, a otopina amina s dna natrag u proces.
- Djelotvornost obrade ovisi o visini kolone za apsorpciju (broju punila), vremenu zadržavanja faza, tlaku i temperaturi.

OBRADA UNP-a

Vrste procesa:

1. **Oksidacijsko slađenje:** u ovom procesu se sumpor u obliku merkaptana pretvara procesom oksidacije u disulfid koji ostaje u proizvodu. Ukupna količina sumpora nije smanjena, već je promijenjena njegova struktura.
2. **Ekstrakcijska oksidacija:** sumpor u obliku merkaptana se uklanja uz pomoću ekstrakcijskog sredstva (lužnate otopine) koja se regenerira oksidacijom u struji zraka. Nastali disulfidi se izdvajaju iz proizvoda pa se ukupna količina sumpora smanjuje.
3. **Obrada otopinom amina**

Industrijski procesi:

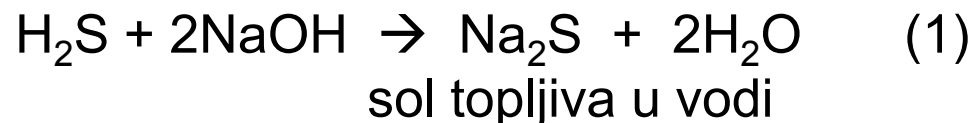
1. **Tehnologija koja koristi kontakt faza kapljevito-kapljevito**
 - Merox (UOP), Merichem
2. **Tehnologija nepokretnog sloja katalizatora**
 - Minalk, Kerox, Mericat

OBRADA UNP-a

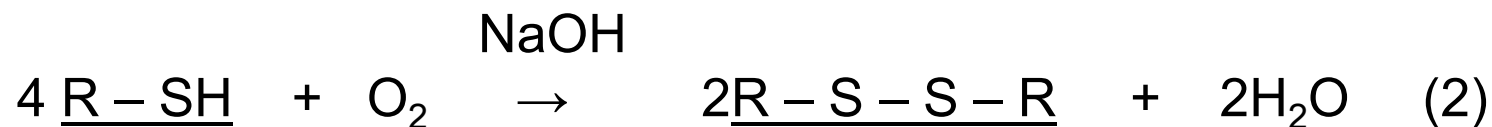
OKSIDACIJA MERKAPTANA

1. Oksidacijsko slađenje – pretvorba merkaptanskog sumpora u manje škodljive disulfide (nisu korozivni).

a). Predpranje s otopinom NaOH



b). Oksidacija u koloni za slađenje (ispunjena otopinom NaOH). Prije kolone dodaje se zrak i katalizator. Rafinirani UNP koji sadrži disulfide – u spremnik.



alkil-merkaptan

disulfid (topljiv u ugljikovodicima)

OBRADA UNP-a

2. U procesu ekstrakcije – nastali disulfidi se uklanjaju i time se smanjuje ukupni sadržaj sumpora u proizvodu.
 - U ovom procesu sirovina (UNP, laki benzin) nakon kolone za predpranje odlazi u ekstrakcijsku kolonu – merkaptani se ekstrahiraju pomoću protustrujnog toka NaOH.
 - Rafinirani UNP – s vrha ekstraktora – u spremnik
 - Otopina NaOH s ekstrahiranim merkaptanima – s dna ekstraktora u oksidator – oksidacija merkaptana u disulfide (jed. 2).
 - Nakon uklanjanja disulfida, otopina NaOH ponovno se vraća u proces.

CLAUSOV PROCES

- Cilj procesa je pretvorba sumporovodika u elementarni sumpor koji se može skladištiti i prodati, uz smanjenje štetnih emisija u okoliš.
- Proces omogućava iskorištenje od 94 do 98%, a uz ugradnju dodatne jedinice čak i do 99.9%.
- **Standardne sirovine:**
 - Kiseli plinovi iz postrojenja za apsorpciju koji sadrže H₂S (89 do 94%), vodu (oko 5%) i ugljikov dioksid (do 5%).
 - Efluenti iz postrojenja za stripiranje (pranje vodom) koji sadrže amonijak, H₂S i vodu.
 - Procesi hidrodeshulfurizacije i hidrokrekiranja.

CLAUSOV PROCES

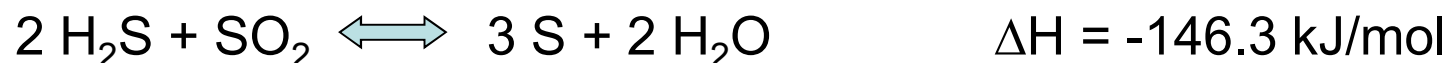
Reakcije:

- Reakcije se odvijaju u dva stupnja:

1. Termička faza (u peći – bez katalizatora):



2. Claus reakcija (u reaktorima – na katalizatoru Al_2O_3):



- Ukupna reakcija je:



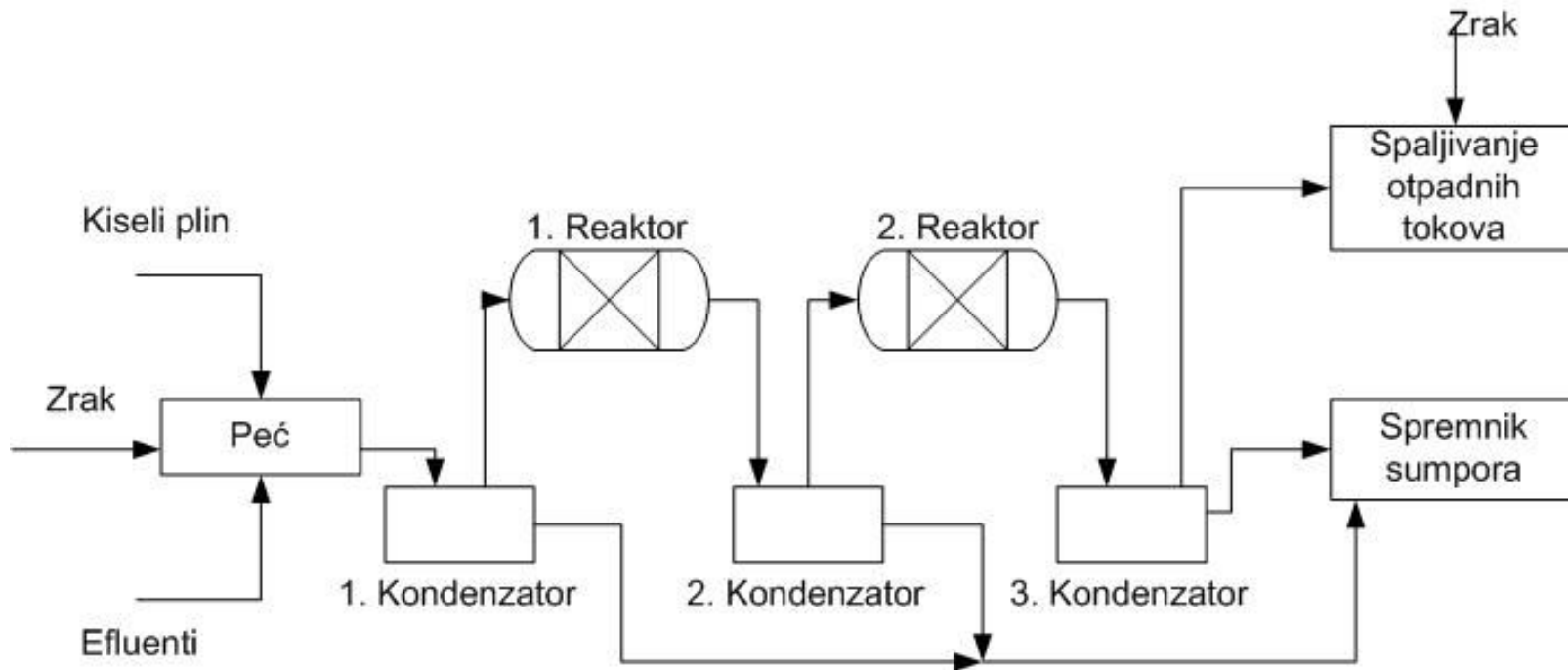
CLAUSOV PROCES

Opis procesa:

- Plinovi bogati sumporovodikom zajedno sa zrakom i kisikom odlaze u peć – reaktor (termički stupanj) pri temp. od 1300°C i atm. tlaku gdje se spaljuje 1/3 H₂S, svi ugljikovodici i amonijak.
- Dolazi do reakcija sa nastalim SO₂ i stvara se elementarni sumpor (60% sumpora nastaje u termičkom stupnju)
- Iz peći ohlađena smjesa ulazi u 1. reaktor gdje pri temp. od 320°C u prisutnosti katalizatora dolazi do konverzije preostalog H₂S u sumpor.
- U drugom reaktoru, pri istim uvjetima, reakcije se nastavljaju do iskoristivosti od 99%.
- Nakon peći i svakog reaktora nalazi se kondenzator iz kojeg sumpor odlazi u spremnike u tekućem stanju, dok se otpadni plinovi odvođe na spaljivanje zrakom.

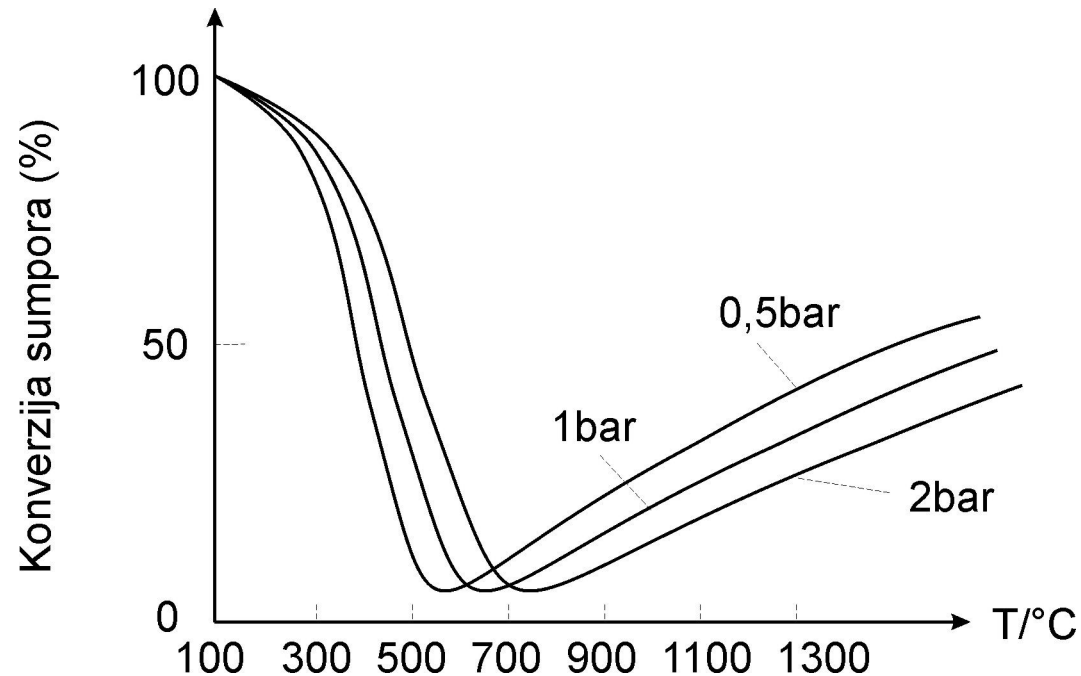
CLAUSOV PROCES

Shema Claus procesa:



CLAUSOV PROCES

- Termodinamička studija ukazuje da do potpune konverzije u reaktoru, na katalizatoru, dolazi pri atm. tlaku i oko 200°C. Daljnjim povećanjem temp. dolazi do smanjenja konverzije do 550°C, nakon čega opet dolazi do rasta konverzije.



CLAUSOV PROCES

- Nakon što se sumpor u kondenzatoru prevede u tekuću fazu, on se skladišti (metalni spremnici). Temperatura skladištenja se održava u području optimalnih vrijednosti viskoznosti (125 do 135°C)
- Sumpor se transportira u tekućoj fazi, također na povišenim temperaturama.
- U rjeđim slučajevima sumpor je potrebno prevesti u kruto stanje i na taj način transportirati. Međutim, u ovom obliku sumpor ima razmrvljeni oblik, sa visokim udjelom vlage i predstavlja ekološki problem pri transportu i upotrebi.

HIDRODESULFURIZACIJA

Hidrodesulfurizacija - blagi hidrokreking u kojem se uz prisustvo katalizatora razgrađuju i uklanjaju sumporni dušikovi i kisikovi spojevi iz naftnih derivata.

- Hidrodesulfurizacijom se povećava kemijska stabilnost benzina, doraduju se srednji i teški destilati radi uklanjanja S, poboljšanja C.B., poboljšanja stabilnosti, boje, te općenito ekološke podobnosti goriva.
- Vodik potreban za proces dobiva se u procesu katalitičkog reformiranja.

Različite metode obrade vodikom razlikuju se u potrošnji vodika:

H_2 za hidrodesulfurizaciju → do $20 \text{ m}^3/\text{m}^3$ sirovine.

H_2 za hidrokreking → iznad $180 \text{ m}^3/\text{m}^3$ sirovine

HIDRODESULFURIZACIJA

Sirovine

Procesom HDS obrađuju se frakcije u širokom području vrelišta:

- benzini - sirovine za katalitički reforming
- benzini s procesa krekiranja
- dizelska goriva, mlazna goriva
- vakuum destilati - sirovine za katalitički krekning

Katalizator

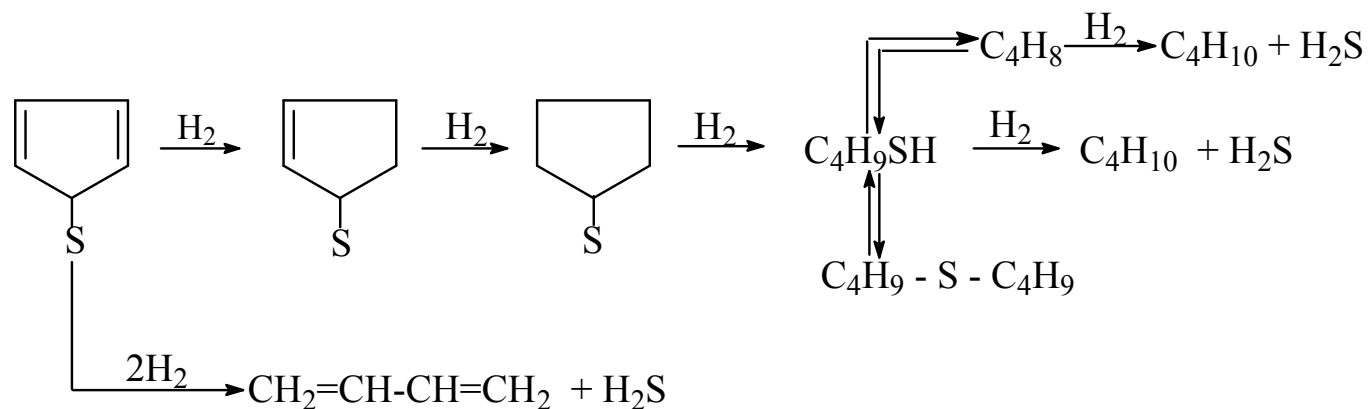
- Uobičajeno se koriste Co i Mo oksidi kao smjese: (MoO_3 i CoMoO_4) na nosaču ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Katalizator sadrži 3-4% Co i 7-10%Mo.
- Katalitička aktivnost (radi prisustva vodika) dugo se održava - ponekad godinama nije potrebna regeneracija.
- Regeneracija - "in situ" - spaljivanjem koksa u struji zraka (konc. kisika do 1% vol.) na temperaturi od 550°C .

HIDRODESULFURIZACIJA

Reakcije

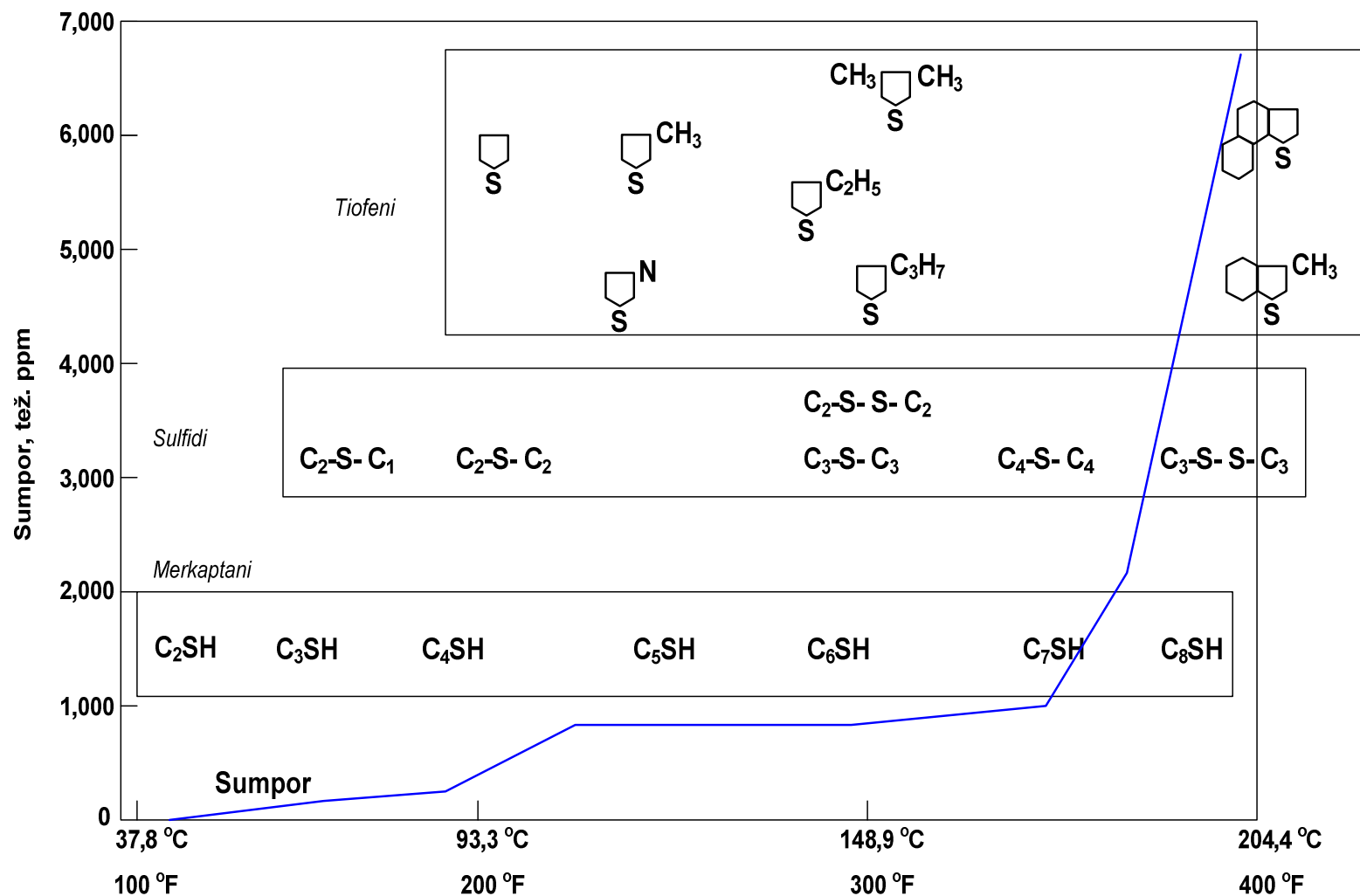
Spojevi sumpora

Spoj	Reakcija	ΔH (KJ/mol)
Merkaptani	$C_2H_5-SH + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2S$	- 71.2
Sulfidi	$C_2H_5-S-C_2H_5 + 2H_2 \rightarrow 2C_2H_6 + H_2S$	-113.3
Tiofan	$C_4H_8S + 2 H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$	- 113.1
Tiofen	$C_4H_4S + 4 H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$	- 280.7
Dibenzotiofen	$C_{12}H_8S + 2 H_2 \rightarrow C_{12}H_{10} + H_2S$	- 46.1



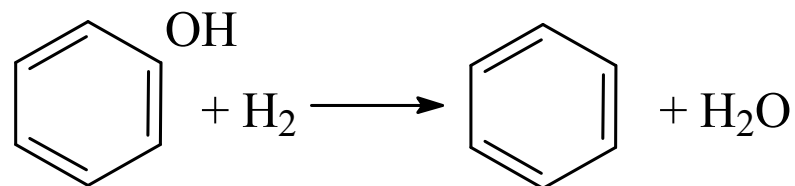
HIDRODESULFURIZACIJA

Raspodjela sumpora u sirovini za HDS (FCC benzin):

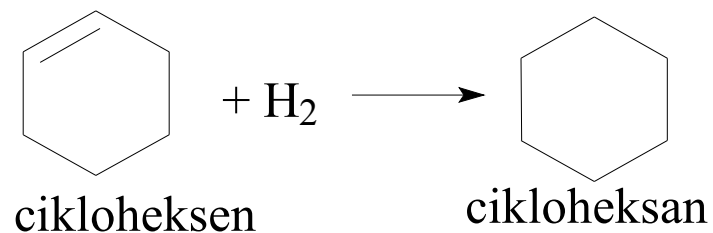
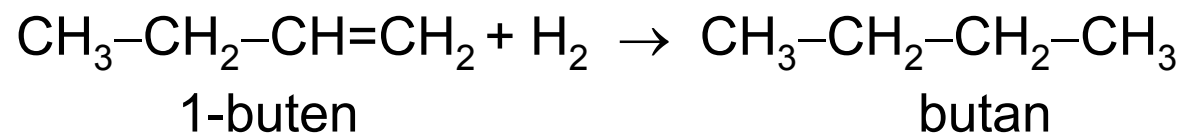


HIDRODESULFURIZACIJA

Spojevi kisika

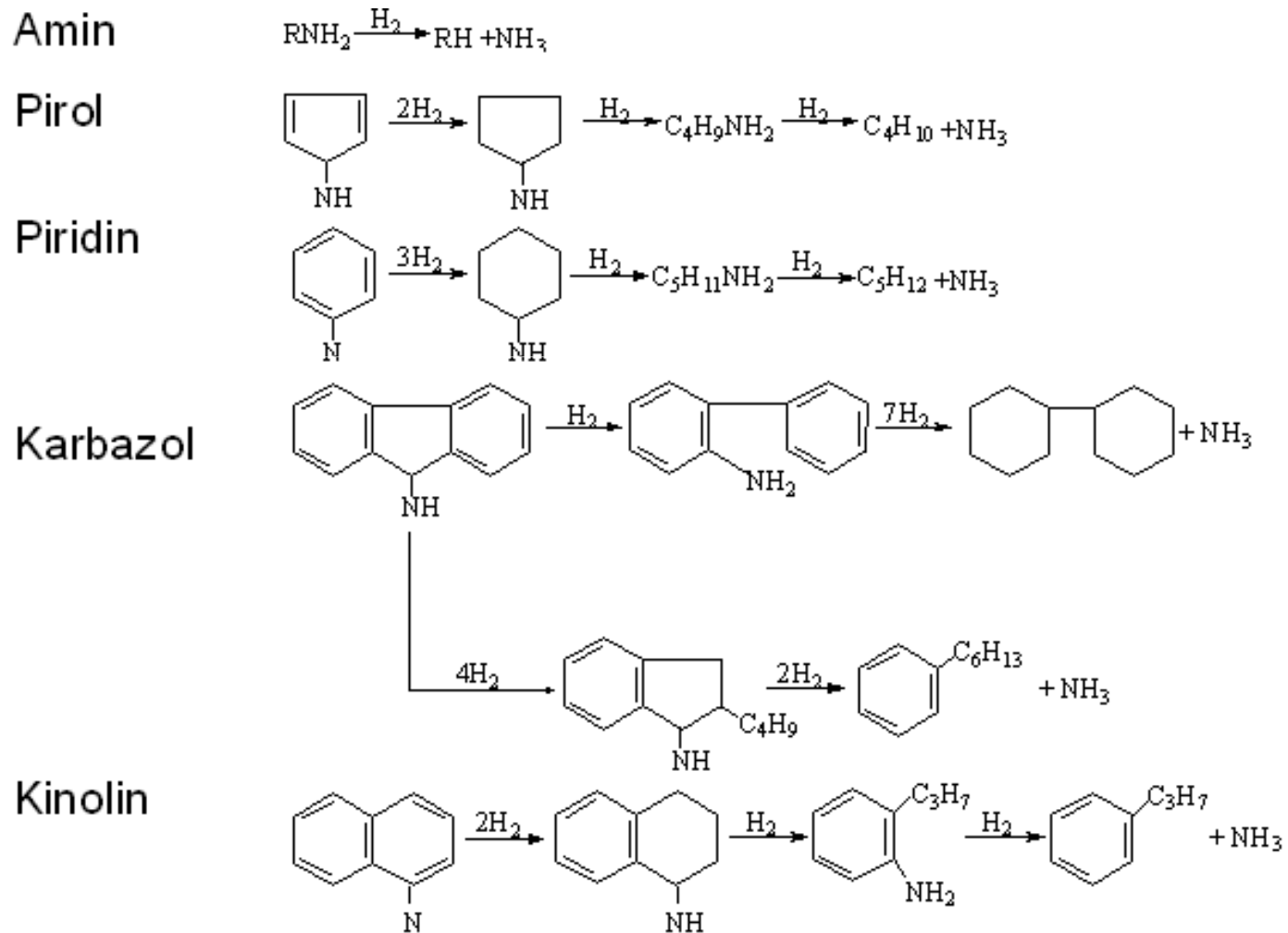


Olefini - zasićenje



HIDRODESULFURIZACIJA

Spojevi dušika



HIDRODESULFURIZACIJA

Procesni parametri

Temperatura (280-420 °C)

- Ispod 280 °C - premala brzina reakcija, iznad 420 °C - neželjene reakcije - stvaranje lakih produkata (plinova) i koksa. Ako se hidrodesulfuriziraju "lakše" frakcije (benzin) temperatura je niža. Teže sirovine (ostaci) zahtjevaju visoke temperature. Postepeni gubitak aktivnosti katal. nadoknađuje se povišenjem temperature.

Tlak (15-175 bara), najčešće 20-70 bara

- Ovisi o vrsti sirovine: "Lakše" sirovine - niži tlakovi, "teže" sirovine - viši tlakovi:
 - benzin - 15 do 25 bara
 - dizelsko gorivo - 35 do 70 bara
 - vakuum ostatak -120 do 175 bara
- Ako su tlakovi viši - vijek trajanja aktiviranog katalizatora duži.

HIDRODESULFURIZACIJA

Omjer vodik / sirovina

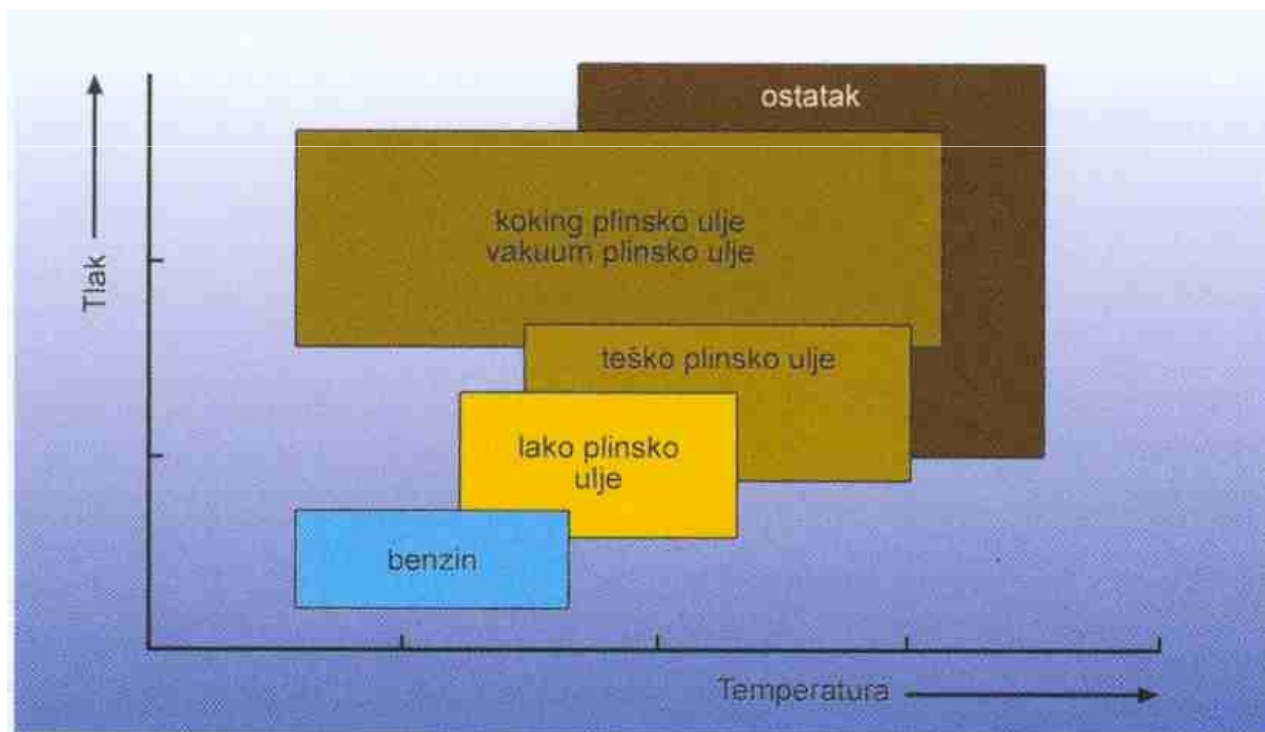
- Količina vodika ovisi o vrsti sirovine - “teže” sirovine - zahtjevaju više vodika. Ovaj omjer kreće se od 5 do 350 m³/m³ sirovine, a vol. udjeli vodika u plinu trebaju biti od 40 do 70% da bi se odvijale reakcije hidrodessulfurizacije.

Prostorna brzina (0,1 - 12 h⁻¹)

- Ovisi o vrsti sirovine. Što je sirovina “teža” potrebna je manja prostorna brzina. U slučaju hidrodessulfurizacije vakuum ostatka ona je u području 0,1 - 0,5 h⁻¹.

HIDRODESULFURIZACIJA

Ovisnost procesnih parametara tlaka i temperature o vrsti sirovine:



HIDRODESULFURIZACIJA

Opis procesa:

Sirovina i vodik (svježi + recikl.) → zagrijavanje (izmj. topl. + peć)

Zagrijana smjesa se uvodi u reaktor gdje se odvijaju reakcije procesa na katalizatoru (Co-Mo oksidi / γ -Al₂O₃).

Iz reaktora produkti odlaze u 1. separator (visokotlačni) gdje se odvaja reciklirani H₂, nakon čega smjesa odlazi u 2. separator (niskotlačni) gdje se odvajaju H₂S, NH₃, C₁-C₄.

- Tekući produkt iz 2. separatora odlazi u striper kolonu u kojoj se pomoću vodene pare uklanjaju komponente nižeg vrelišta.
- Tekući rafinirani produkt s dna stripera odlazi u spremnik - na namješavanje gotovih proizvoda (dizel, lož ulje, mot. benzini), ili na daljnju preradu u procesima izomerizacije, katal. reforminga, krekinga i sl.

