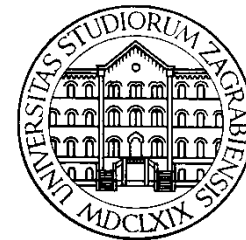




FKITMCMXIX

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu



Zaštita okoliša u preradbi nafte

Rafinerijske fugitivne emisije

Emisije i BAT za procesno postrojenje katalitičkog reformiranja benzina

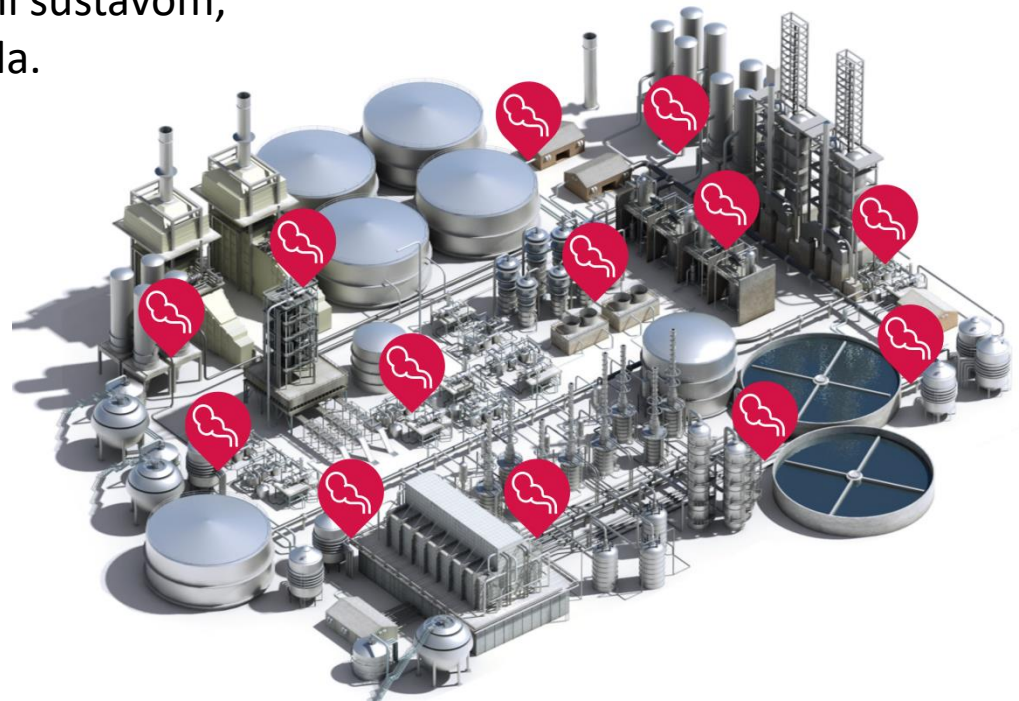
prof. dr. sc. Ante Jukić



Fugitivne emisije i LDAR program

Fugitivne emisije - *nenamjerne, nekontrolirane emisije plinova ili para iz procesne opreme.* Nisu rezultat dimnjaka, peći ili kontroliranog ispusta, nego nastaju zbog:

- curenja na **ventilima**,
- brtvenim površinama **prirubnica**,
- **pumpama** i njihovim brtvama,
- **kompresorima**,
- **spojnim elementima**,
- **poklopcima spremnika**,
- **odzračnim otvorima** koji nisu zatvoreni sustavom,
- mikro-pukotina i propusnosti materijala.



Fugitivne emisije i LDAR program

U rafinerijama su fugitivne emisije gotovo uvijek **VOC** (hlapivi ugljikovodici), ali mogu uključivati i **H₂S**, **NH₃**, **CO₂**, **vodik**, ovisno o procesu.

- Čine **20–60 %** ukupnih **VOC** emisija u rafineriji.
- Teško ih je detektirati jer su često **nevidljive i bez mirisa**.
- Predstavljaju **sigurnosni rizik** (zapaljivost, toksičnost).
- Imaju značajan **utjecaj na okoliš** i kvalitetu zraka.



LDAR = Leak Detection And Repair

(detekcija i popravak curenja)

To je **sustavni program** kojim se identificiraju, mjere i popravljaju fugitivna curenja na opremi i postrojenju.

LDAR je obvezan u rafinerijama prema EU BREF-u i predstavlja jedan od najvažnijih BAT postupaka za smanjenje VOC emisija.

1. Popis opreme

Svi elementi koji mogu curiti se popisuju / inventariziraju:

- ventili
- priрубnice
- pumpe
- kompresori
- spremnici
- mjerni priključci
- sigurnosni ventili
- ...



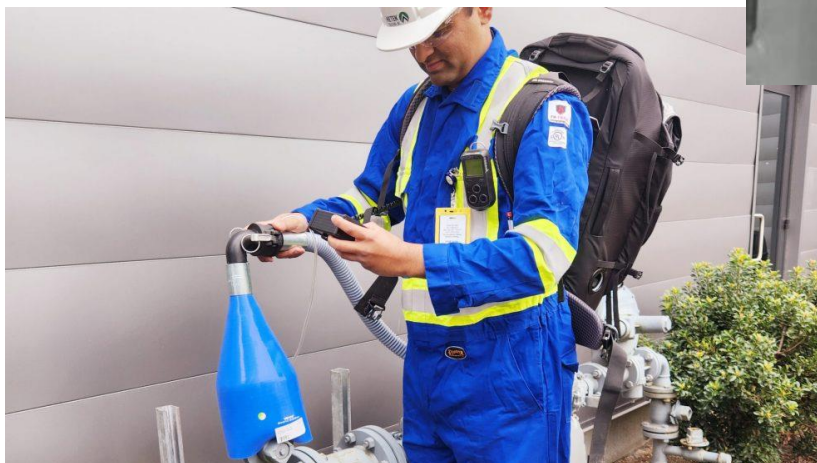
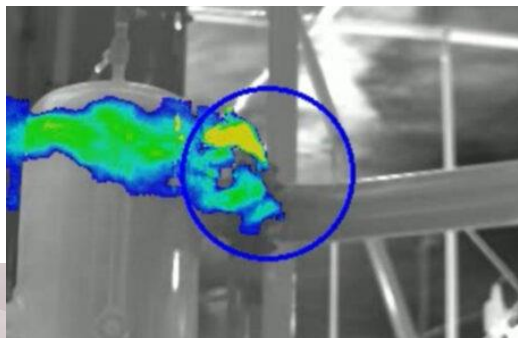
2. Redovito mjerenje

Tehničari obilaze opremu i mjere VOC koncentraciju pomoću:

- FID (*Flame Ionization Detector*)
- PID (*Photoionization Detector*)
- optičkih kamera za plinove (OGI – *Optical Gas Imaging*)

3. Klasifikacija curenja

Curenje se kategorizira prema koncentraciji (npr. 10 000 ppm).



4. **Popravak**

Za svako curenje iznad dopuštenog praga:

- brtva se zamijeni,
- ventil se dotegne ili zamijeni,
- pumpa se servisira,
- priрубnica se ponovno zabrtvi.

5. **Ponovno mjerenje**

Nakon popravka provjerava se je li curenje uklonjeno.

6. **Dokumentacija i praćenje**

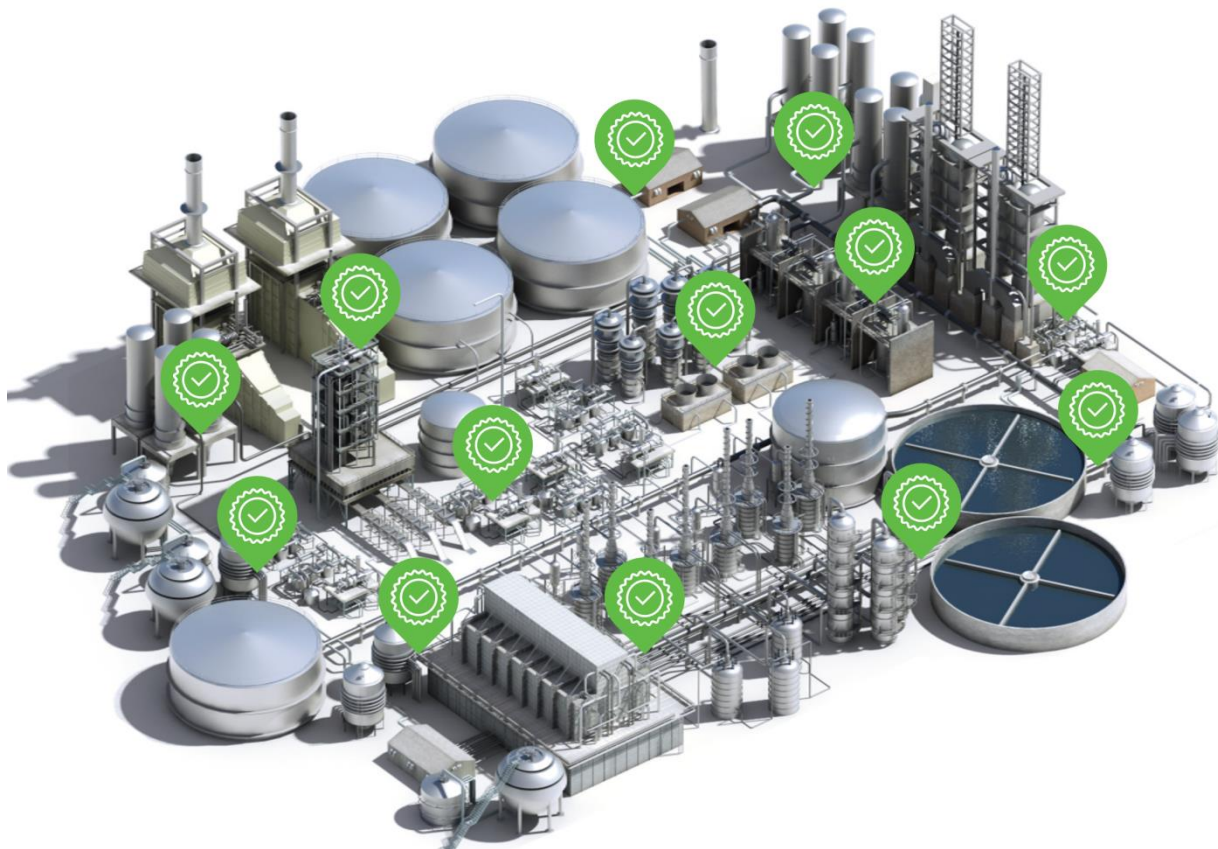
O svemu se vode zapisi radi:

- regulatornih zahtjeva,
- praćenja trendova,
- planiranja održavanja.



Što LDAR postiže?

- **Smanjuje fugalivne emisije VOC za 70 - 90 %**
- Smanjuje gubitke proizvoda (ekonomska korist)
- Povećava sigurnost (manje zapaljivih oblaka)
- Poboljšava radnu atmosferu i smanjuje izloženost radnika
- Omogućuje usklađenost s BAT i regulatornim zahtjevima



Primjer iz prakse: LDAR u rafinerijskom postrojenju (stvarni scenarij)

Situacija

U postrojenju za hidrodiesulfurizaciju benzina (HDS) primijećeno je povećanje ukupnih VOC emisija u godišnjem izvješću. Sumnja pada na fugalivne emisije iz opreme, jer dimnjaci i procesne peći imaju stabilne emisije. Rafinerija pokreće LDAR kampanju.

Korak 1: Identifikacija opreme

LDAR tim popisuje sve potencijalne izvore curenja u HDS jedinici:

- 320 ventila
- 85 prirubnica
- 12 pumpi
- 3 kompresora
- 2 reaktora s odzračnim linijama
- 1 separator plina
- 1 sustav recirkulacije vodika

Ukupno: **423 točke za LDAR mjerenje.**

Korak 2: Mjerenje VOC emisija (FID/PID)

Tehničar obilazi opremu s **FID detektorom**. Na jednoj pumpi (pumpa P-204) očitava: **12 500 ppm VOC** na brtvi osovine.

Prag za intervenciju prema LDAR programu: **> 500 ppm**

- curenje je **25 puta iznad dopuštenog.**

Korak 3: Analiza uzroka

Pregledom se utvrđuje: brtva osovine je istrošena, pumpa radi s povećanim vibracijama, temperatura fluida je viša od projektirane (što povećava hlapivost / volatilnost).

Korak 4: Popravak

Održavanje provodi: zamjenu brtve - balansiranje pumpe - korekciju procesa (smanjenje temperature ulaza). Vrijeme zastoja: 2 sata.

Korak 5: Ponovno mjerenje

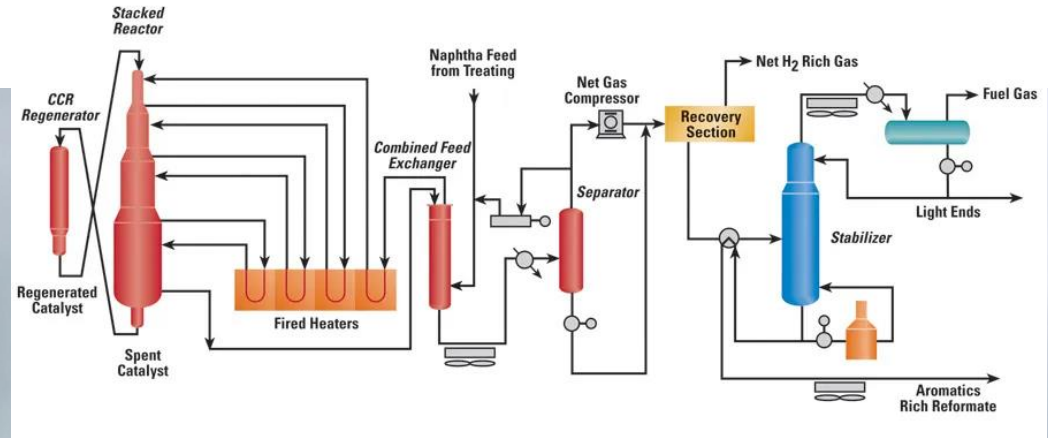
Nakon popravka FID pokazuje: **< 50 ppm VOC** (ispod praga detekcije za curenje)

Curenje je uklonjeno.

Korak 6: Rezultati i koristi

- Smanjenje emisija - procijenjeno smanjenje VOC emisija iz jedne pumpe:
prije popravka: **1,2 kg VOC/h**; nakon popravka: **0,02 kg VOC/h**
Godišnja ušteda (ako pumpa radi 8000 h/god): **9,5 tona VOC manje godišnje**
- Ekonomska korist - VOC koji su curili bili su dio vrijednog benzinskog frakcijskog toka.
Procijenjena vrijednost izgubljenog produkta: c.a. **18 000 € godišnje**
- Sigurnosna korist - smanjen je rizik od: stvaranja zapaljivog oblaka, izloženosti radnika, korozije i oštećenja opreme.
- Regulatorna usklađenost - rafinerija ispunjava zahtjeve: EU BREF za rafinerije, IPPC dozvole, interne SHE standarde

Katalitičko reformiranje benzina – emisije i BAT



1. Glavne emisije

1.1. Ugljikovodici (HC)

Nastaju zbog isparavanja i fugitivnih emisija iz opreme.

Tipične koncentracije u ispuhu grijača/reformera: ***10–150 mg/Nm³**
(ovisno o održavanju i sustavu za kontrolu isparavanja).

1.2. Ugljikov monoksid (CO)

Nastaje pri nepotpunom izgaranju goriva u procesnim pećima.

Tipične koncentracije: **50–300 mg/Nm³**.

1.3. Dušikovi oksidi (NO_x)

Glavni izvor su procesne peći.

Tipične koncentracije: **100–400 mg/Nm³** (ovisno o tipu plamenika i NO_x-kontrola).

1.4. Sumporovi oksidi (SO_x)

Ovise o sadržaju sumpora u gorivu koje se koristi za grijanje.

Tipične koncentracije: **10–200 mg/Nm³**

(ako se koristi plin niskog udjela sumpora, vrijednosti su na donjoj granici).

1.5. Čestice (PM)

Vrlo niske, jer se obično koristi plinovito gorivo.

1.6. Vodik (H₂) – ne kao onečišćivač, kao emisijski procesni suproizvod

Katalitičko reformiranje proizvodi velike količine vodika (visoki tlak).

U slučaju ispuštanja („venting”), koncentracije su visoke, ali se obično hvata i koristi u rafineriji.

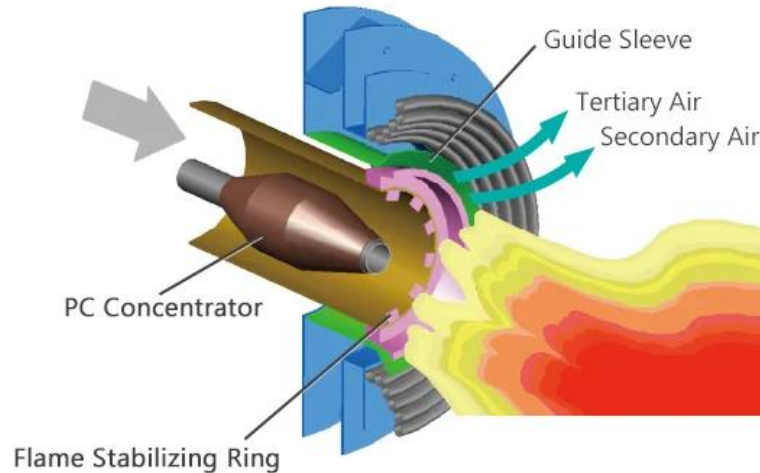
*Fugitivne emisije (ventili, prirubnice, pumpe, kompresori) se u BREF-u uglavnom kvantificiraju preko **broja curenja i gubitaka VOC** (npr. kg/h ili % opreme s curenjem), a ne preko mg/Nm³.

2.BAT tehnike za smanjenje emisija

2.1. NO_x (dušikovi oksidi)

- **Low-NO_x plamenici**

- smanjuju vršne temperature plamena i kontroliraju zonu izgaranja, čime se ograničava toplinski NO_x.



- **Optimizacija omjera zrak/gorivo**

- precizna regulacija zraka smanjuje stvaranje NO_x i CO; previše zraka povećava NO_x, premalo povećava CO.

- **Recirkulacija dimnih plinova (FGR)**

- vraćanje dijela dimnih plinova u komoru za izgaranje snižava temperaturu plamena i koncentraciju kisika.

- **Modernizacija peći i poboljšanje izolacije**

- stabilnije izgaranje i manja potreba za viškom zraka → niži NO_x.

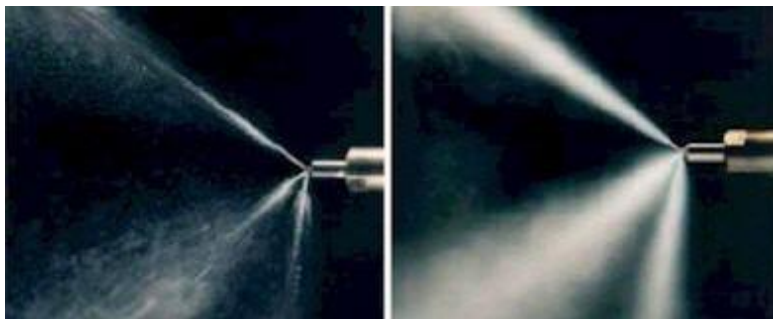
BAT tehnike za smanjenje emisija

2.2. SO₂ (sumporovi oksidi)

- **Korištenje goriva s niskim sadržajem sumpora**
 - izravno smanjuje količinu sumpora koji se oksidira u SO₂ u pećima.
- **Desulfurizacija goriva (npr. plina iz rafinerije)**
 - uklanjanje H₂S i organskih sumporovih spojeva prije izgaranja.
- **Zatvoreni sustavi za regeneraciju katalizatora**
 - sprječavaju ispuštanje sumpornih spojeva iz regeneratora u atmosferu.

2.3. CO (ugljikov monoksid)

- **Optimizacija izgaranja (kontrola kisika)**
 - osigurava potpuno izgaranje goriva i smanjuje nastanak CO.
- **Redovito održavanje plamenika**
 - sprječava neravnomjerno izgaranje i stvaranje CO zbog loše atomizacije goriva.



- **Sustavi za nadzor CO u dimnim plinovima**
 - omogućuju automatsku korekciju zraka i stabilizaciju izgaranja.

BAT tehnike za smanjenje emisija

2.4. VOC (hlapivi organski spojevi)

- **LDAR program (*Leak Detection and Repair*)**

- sustavno otkrivanje i popravak curenja na ventilima, priрубnicama, pumpama i kompresorima smanjuje fugitivne VOC emisije.

- Zatvoreni sustavi odzračivanja („closed vent systems“)

- VOC se ne ispuštaju u atmosferu, već se vode u baklju, spaljivanje ili rekuperaciju.

- Plutajući krovovi na spremnicima

- smanjuju „breathing“ i „working“ gubitke VOC iz spremnika reformat-benzina.

- Rekuperacija / obnova para (VRU – *Vapor Recovery Unit*)

- VOC se kondenziraju ili adsorbiraju (npr. na aktivnom ugljenu) i vraćaju u proces.

2.5. PM (prašina i čestice)

- **Korištenje plinovitog goriva umjesto tekućeg**

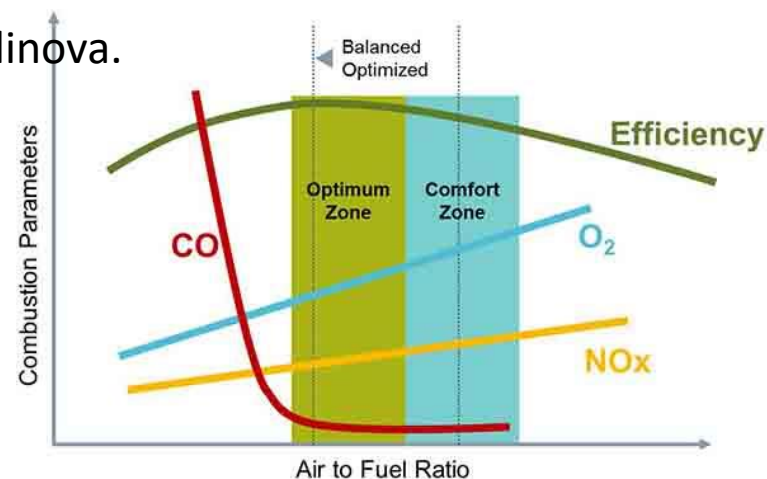
- plinovita goriva gotovo ne stvaraju čestice pri izgaranju.

- **Filtri i cikloni na regeneratorima katalizatora**

- uklanjaju čestice katalizatora i prašinu iz ispušnih plinova.

- **Optimizacija izgaranja**

- sprječava stvaranje čađe i neizgorenih čestica.



BAT tehnike za smanjenje emisija

2.6. Emisije iz regeneracije katalizatora (CO, NO_x, PM)

- **Spalionice/oksidatori za regenerator**

- oksidiraju CO u CO₂ i smanjuju VOC i PM iz regeneratora.

- **Selektivna katalitička redukcija (SCR)**

- smanjuje NO_x u ispušnim plinovima regeneratora pomoću amonijaka ili uree.

- **Cikloni i vrećasti filtri**

- uklanjaju čestice katalizatora iz plinova regeneratora.



2.7. Emisije iz baklji (flare)

- **Sustavi za minimizaciju bakljanja**

- smanjuju količinu plina koji se spaljuje u baklji (zatvoreni sustavi, rekuperacija plina).

- **Parni ili zračni sustavi za poboljšanje izgaranja**

- osiguravaju potpuno izgaranje VOC i smanjuju dimljenje.

- **Kontinuirani monitoring baklje**

- omogućuje optimizaciju rada i smanjenje emisija CO, VOC i čađe.

BAT tehnike za smanjenje emisija

2.8. Emisije iz otpadnih voda (H_2S , NH_3 , VOC)

- **Striperi (ispiraći) za amonijak i sulfide**

- uklanjaju hlapive spojeve iz vode prije biološkog tretmana.

- **Zatvoreni sustavi na aeracijskim bazenima**

- sprječavaju hlapljenje / volatilizaciju VOC i H_2S u atmosferu.

- **Biofiltri i adsorberi na ventilaciji pročistača**

- uklanjaju mirise, VOC i sumporove spojeve iz zraka.

2.9. Fugitivne emisije iz kompresora i pumpi

- **Suhe plinske brtve (*dry gas seals*)**

- značajno smanjuju curenje plina iz kompresora.

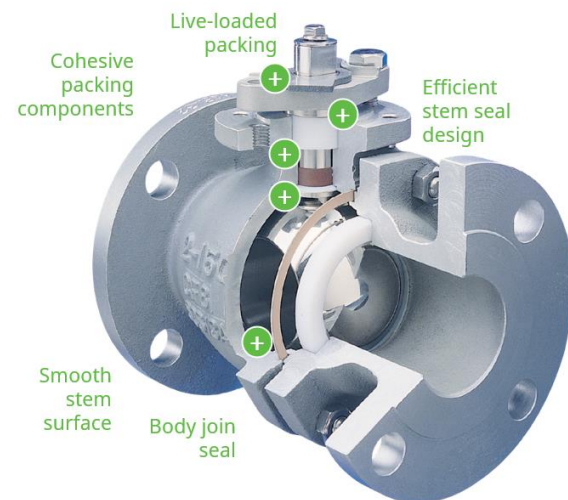
- **Dvostruke mehaničke brtve na pumpama**

- smanjuju emisije VOC iz pumpi s tekućim ugljikovodicima.

- **Minimizacija broja prirubnica i spojeva**

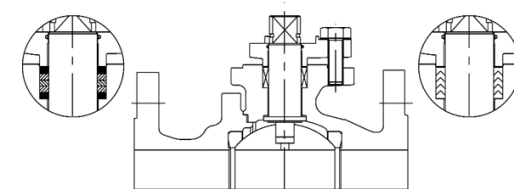
- smanjuje potencijalna mjesta curenja.

DESIGN FEATURES

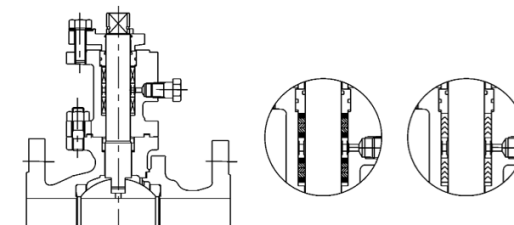


STEM SEAL DESIGN

Standard Seal



Secondary Seal



3. Opis izvora emisija unutar postrojenja katalitičkog reformiranja

3.1. Procesne peći / grijači

Uloga u procesu: zagrijavanje mješavine benzinske frakcije i vodika prije ulaska u reaktor (tipično 480 - 520 °C) - peći s cijevnim snopovima kroz koje prolazi procesni fluid.

Glavne emisije: NO_x ; SO_2 ; CO ; **VOC**; **PM** (minimalno kod plinovitog goriva)

Tipične BAT mjere:

- *Low-NO_x* plamenici, optimiranje omjera zrak (kisik) / gorivo, recirkulacija dimnih plinova.
- Gorivo s niskim sadržajem sumpora.
- Redovito održavanje plamenika i nadzor CO/NO_x u dimnim plinovima.

3.2. Reaktori s katalizatorom

Uloga: višestupanjski reaktori s Pt ili Pt-Re katalizatorom na nosaču (zeolit, aluminijev oksid).

Reakcije: dehidrogenacija, izomerizacija, aromatizacija...

Izvori emisija

Normalan rad:

- praktički nema kontinuiranih dimnih plinova; sve plinovite struje idu na separatore i frakcioniranje.

Regeneracija katalizatora (ovisno o dizajnu reformera):

- spaljivanje koksa s katalizatora → **CO**, **CO₂**, **NO_x**, **tragovi PM** (prah katalizatora).
- kod kontinuiranog katalitičkog reformera (CCR) postoji gotovo stalna regeneracijska petlja; dimni plin iz regeneratora se obično vodi u **incinerator** s naknadnom obradom (npr. cikloni, filtri).

Povremeni ispusti/ventiranje: tijekom inertizacije, hlađenja ili pražnjenja reaktora.

BAT mjere:

- Zatvoreni sustavi regeneracije s **hvatanjem i obradom ispušnih plinova** (spalionica, filtri).
- Minimiziranje ventiranja, korištenje baklji ili rekuperacija vodika tamo gdje je moguće.

3.3. Separatori plinovite i tekuće faze

Uloga: visokotlačni i niskotlačni separatori za razdvajanje **H₂-bogatog plina** i reformata; plin ide na **kompresor** za recirkulaciju vodika, tekućina na destilaciju.

Izvori emisija:

Fugitivne VOC emisije iz brtvi, ventila, prirubnica, manometara, odzraka, sigurnosnih ventila; najčešće su to **C₁–C₄, BTX, ostali lakši aromati i parafini**.

Sigurnosni ventil / relief ventil: u slučaju pretlaka, struje idu prema **baklji**; u tom slučaju baklja je izvor **CO, NO_x, VOC** (ako je loš rad baklje).

BAT mjere:

- LDAR program (detekcija i popravak curenja) s periodičkim mjerenjima VOC.
- Spajanje sigurnosnih ventila na sustav baklji, a ne na slobodne ventilacijske ispuste.
- Zatvoreni odzračni sustavi gdje je moguće.

3.4. Kompresori

Uloga: **kompresor recirkulacijskog vodika** - održavanje željenog parcijalnog tlaka H₂ u reaktorima.

Ponekad zasebni kompresori za plinske frakcije.

Izvori emisija: fugitivne emisije VOC i H₂ kroz brtve osovina i pomoćne sustave.

Ako je H₂-bogati plin onečišćen (npr. tragovi H₂S, CO, ugljikovodika), te emisije se pojavljuju kao **niske, ali vrlo koncentrirane** lokalne fugitivne emisije.

BAT mjere:

- Suhi plinski brtveni sustavi (*dry gas seals*), brtve s minimalnim curenjem.
- Odvod '*seal gas*' struje u zatvorene sustave, npr. u baklju ili natrag u gorivi plin, a ne izravno u atmosferu.

3.5. Spremnici, pumpe i cjevovodi reformata

Uloga: privremeno skladištenje reformat-benzina (visoko oktanski benzin, bogat aromatima).

Transport reformat-benzina do namještavanja / *blending* sekcije.

Izvori emisija:

Emisije iz spremnika:

- “*breathing*” i “*working*” gubici VOC iz spremnika s reformat-benzinom;
- difuzne emisije kroz krovne brtve, odzračne cijevi.

Pumpe i cjevovodi: fugitivne emisije iz brtvi pumpi, ventila, prirubnica.

BAT mjere:

- Plutajući krovovi s dobrim brtvama, unutarnji plivajući krovovi, VOC-rekuperacija ili spaljivanje.
- Mehaničke brtve pumpi niskog curenja, LDAR, minimizacija broja prirubnica/spojeva.

3.6. Otpadne vode i emisije na pročištaču vode

Emisije iz reformera imaju i **vodnu komponentu**.

Izvori:

Kondenzati iz separacije plina/tekućine.

Tragovi **fenola, amonijaka, sulfida, otopljenih aromata** u otpadnoj vodi koja ide na rafinerijski sustav za pročišćavanje voda.

Emisije u zrak povezane s otpadnom vodom - striperi amonijaka / sulfida, aeracijski bazeni: mogu emitirati **NH₃, H₂S, VOC (posebno BTX)** na površini bazena ili u ispusnoj ventilaciji.