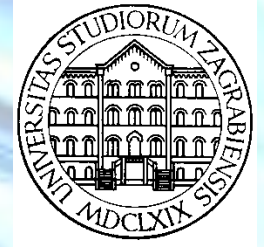




Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije  
Sveučilište u Zagrebu

Preddiplomski studij **KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

Kolegij: Procesi preradbe nafte



# Uvod u preradu sirove nafte: Rafinerije nafte i rafinerijski procesi, hidrodesulfurizacija

**Prof. dr. sc. Ante Jukić**

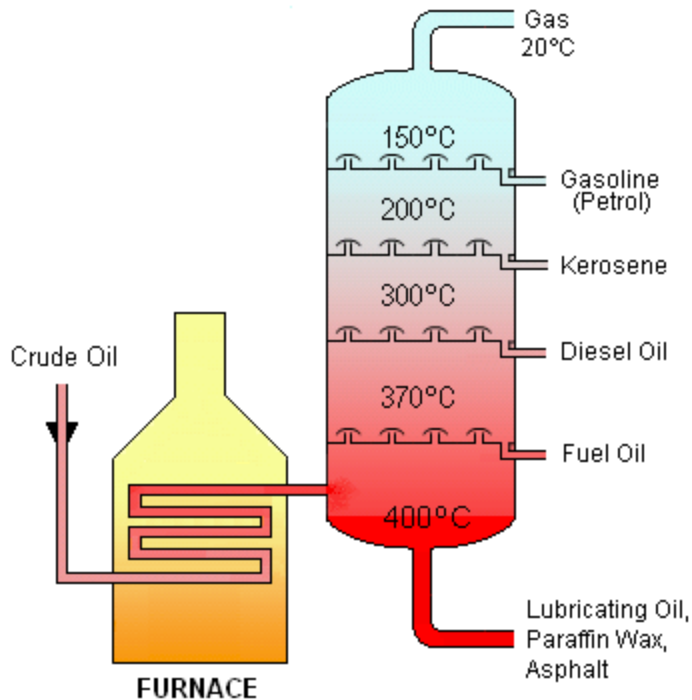
Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju / Savska cesta 16 / [ajukic@fkit.unizg.hr](mailto:ajukic@fkit.unizg.hr)



# Rafinerije nafte i proizvodnja motornih goriva

Današnji rafinerijski procesi i tehnologije se smatraju konvencionalnima, a napori rafinerija usmjereni su prema investicijama u poboljšane tehnologije i procese koji štede energiju i smanjuju ekološki otisak rafinerije. U isto vrijeme rafinerije zadovoljavaju sve strože specifikacije za naftne proizvode.

Rafinerije s osnovnim procesnim jedinicama tipično proizvode široki raspon proizvoda koji uključuju: UNP, benzin, dizel, mlazno gorivo, petrokemijske sirovine, loživa ulja, maziva ulja, voskove, bitumen, koks, sumpor.



Utjecaji na razvoj rafinerija:

- Tržište naftnih proizvoda
- Kvaliteta proizvoda
- Raspoloživost, kvaliteta i cijena nafte
- Zaštita okoliša

# Rafinerijske procesne jedinice

- **Atmosferska destilacija:** destilacija sirove nafte na frakcije užeg raspona vrelišta koje se dalje obrađuju raznim fizikalno-kemijskim procesima
- **Vakuumska destilacija:** daljnja destilacija ostatka s dna kolone za atmosfersku destilaciju
- **Hidrodesulfurizacija (HDS):** upotrebljava vodik za odsumporavanje primarnog benzina dobivenog iz kolone za atmosfersku destilaciju ili neke druge procesne jedinice unutar rafinerije
- **Katalitičko reformiranje:** procesom reformiranja desulfurizirane molekule primarnog benzina prevode se u molekule s višim oktanskim brojem čime se dobiva reformat-benzin koji je sastavnica motornog benzina
- **Alkilacija:** prevodi izobutan i butilene u alkilat-benzin koji je visoko oktanska komponenta motornog benzina
- **Izomerizacija:** prevodi ravnolančne molekule kao što je pentan u razgranate molekule s većim oktanskim brojem koje se potom namješavaju u motorni benzin; ravnolančani butan prevodi se u izobutan koji se potom koristi u procesu alkilacije
- **Hidroobradba:** upotrebom vodika provodi se odsumporavanje nekih procesnih destilata; na primjer plinskog ulja iz kolone za atmosfersku destilaciju (dizelsko gorivo)
- **Merox proces i slične procesne jedinice:** provodi se odsumporavanje UNP-a, kerozina i mlaznog goriva katalitičkom oksidacijom nepoželjnih merkaptana pri čemu nastaju organski disulfidi
- **Aminski postupak čišćenja plinova, Clausov proces i pročišćavanje otpadnih plinova:** sumporovodik iz hidroobradbi se odvaja i prevodi u elementarni sumpor
- **Katalitičko krekiranje u vrtložnom (fluidiziranom) sloju katalizatora (FCC):** pretvorba težih naftnih destilacijskih frakcija s višim vrelištem u lakše destilacijske frakcije s nižim vrelištem koje imaju veću vrijednost; proizvodnja olefina i aromatskih ugljikovodika kao petrokemijskih sirovina
- **Hidrokrekiranje:** teže naftne destilacijske frakcije iz destilacijskih kolona za atmosfersku i vakuumsku destilaciju uz upotrebu vodika prevode se u lake destilacijske frakcije koje imaju veću vrijednost
- **Jedinica za lom viskoznosti:** teška ostatna ulja iz vakuumske destilacijske kolone toplinskim krekiranjem se prevode u lake naftne proizvode sa smanjenom viskoznosti i većom vrijednosti
- **Komorno (odgođeno) koksiranje i koksiranje u vrtložnom (fluidiziranom) sloju:** vrlo teška ostatna ulja se krekiranjem prevode u naftni koks, ali i suproizvode kao što su benzin i dizel

# Pomoćna rafinerijska postrojenja

- **Parno reformiranje:** proizvodnja vodika iz prirodnog plina koji se upotrebljava u procesima obradbe vodikom i procesu hidrokrekiranja
- **Jedinica za stripiranje zakiseljene vode:** upotrebom vodene pare uklanja se sumporovodik iz različitih tokova otpadnih voda koji se zatim prevodi u elementarni sumpor (Clausov proces)
- Rashladni tornjevi, generatori pare, instrumentacijski sustavi za pneumatski pokretane kontrolne ventile, električne (transformatorske) stanice...
- Prikupljanje i obrada otpadnih voda (separatori – odvajači, flotacija zrakom, obrada polielektrolitima – koagulacija, bioobradba uz aktivni mulj)
- Spremnici pod tlakom za ukapljeni naftni plin
- Spremnici za skladištenje sirove nafte i gotovih naftnih proizvoda - uglavnom vertikalne, cilindrične posude sa nekim od sustava za kontrolu emisija para te su okruženi barijerom za zadržavanje kapljevine u slučaju curenja



# Rafinerijski proizvodi

Primarni krajnji proizvodi dobiveni rafinacijom nafte mogu se svrstati u četiri kategorije:

## 1. Laki destilati

- ukapljeni naftni plin (UNP)
- benzin
- kerozin
- mlazno gorivo i ostala zrakoplovna goriva

## 2. Srednji destilati

- dizelsko gorivo
- loživo ulje za kućanstva
- druga laka loživa ulja

## 3. Teški destilati

- Teška loživa ulja
- Ostatna teška loživa ulja

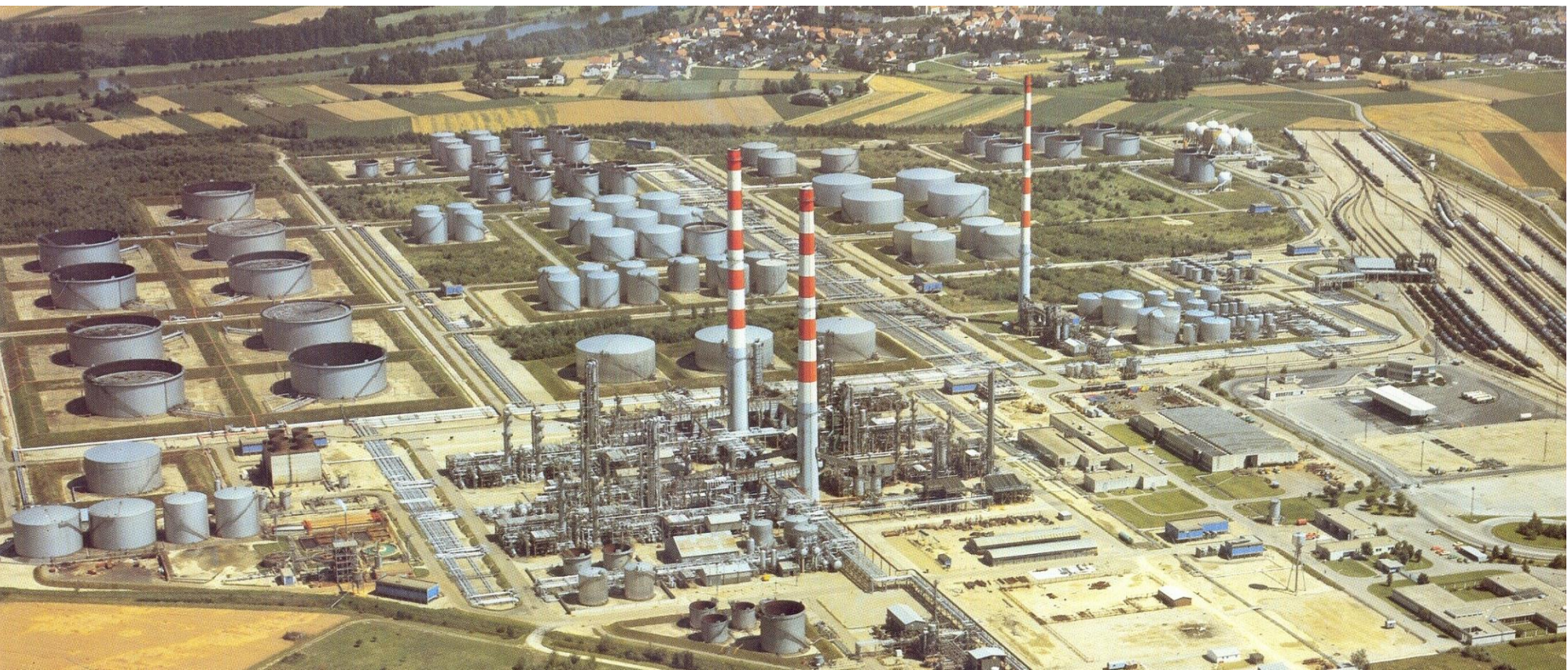
## 4. Ostali

Mnogi od ovih proizvoda ne proizvode se u svim rafinerijama.

- specijalni benzini (speciality petroleum naphthas)
- specijalni otapala
- elementalni sumpor, a ponekad i sulfatna kiselina
- petrokemijske sirovine
- bitumeni i katran
- naftni koks
- maziva ulja
- voskovi (parafini) i masti
- transformatorska i specijalna ulja (omekšivači, za kabele...)
- čađa

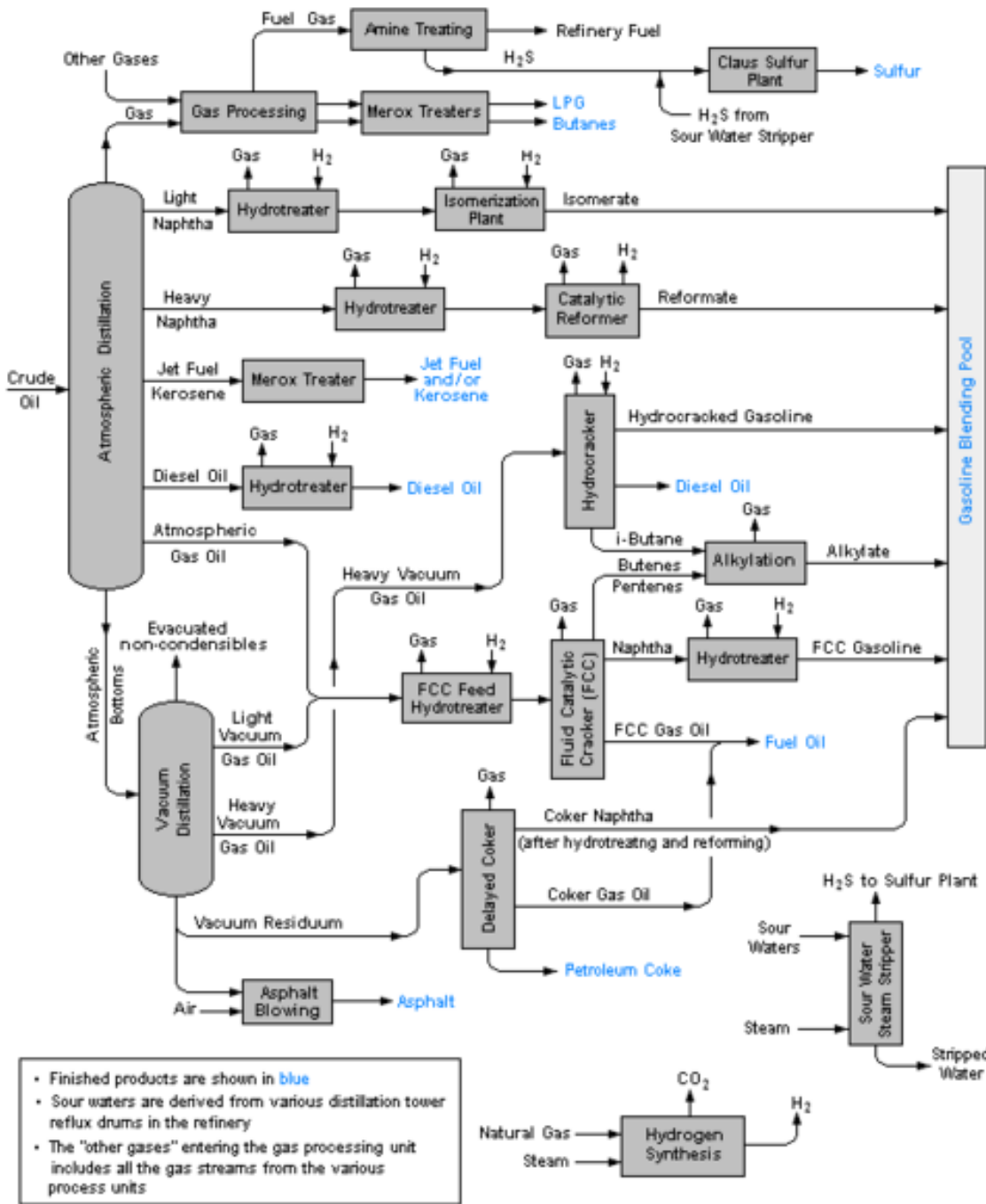
## Tipovi i konfiguracije rafinerija nafte

Konfiguracija rafinerije ovisi o postavljenim zahtjevima za kvalitetu sirove nafte i (vrsti i udjelu) proizvedenih goriva, sigurnosnim zahtjevima, ekonomičnosti, te utjecaju na okoliš koji su često postavljeni već pri projektiranju i dizajnu rafinerije. Ne postoje dvije potpuno iste rafinerije, ali se rafinerije mogu svrstati u srodne grupe prema dostupnosti pojedinih tehnologija.



## Razvitak rafinerijskih konfiguracija i pripadajući proizvodi

Konfiguracija i procesne tehnologije	Proizvodi i iscrpak (vol. %)				Napomene
	Plin	Benzin	Dizel	Loživo ulje	
<b>Destilacijska (Topping)</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Destilacija sirove nafte</li> </ul>	2	32	30	37	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kvaliteta i količina proizvoda izrazito je ovisna o kvaliteti sirove nafte</li> <li>- Motorni benzin ima niski oktanski broj</li> </ul>
<b>Jednostavna (Hydroskimming)</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Destilacija sirove nafte</li> <li>• Obradba vodikom</li> <li>• Reformiranje</li> </ul>	3	28	30	37	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kvaliteta i količina proizvoda izrazito je ovisna o kvaliteti sirove nafte</li> <li>- Pruža mogućnost unaprjeđivanja kvalitete goriva, posebno motornog benzina</li> <li>- Uklanjanje sumpora</li> </ul>
<b>Konverzijske</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Destilacija sirove nafte</li> <li>• Obradba vodikom</li> <li>• Reformiranje</li> <li>• FCC</li> <li>• Neke napredne procesne jedinice</li> </ul>	3	49	30	17	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fleksibilnost u proizvodnji konačnih proizvoda</li> <li>- Proizvodi visoke kvalitete</li> </ul>
<b>Kompleksne – duboko konverzijske</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Destilacija sirove nafte</li> <li>• Obradba vodikom</li> <li>• Reformiranje</li> <li>• FCC</li> <li>• Veliki broj naprednih procesnih jedinica</li> </ul>	3	47	43	4	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dodatkom procesne jedinice za koksiranje (toplinsko kreiranje) smanjuje se proizvodnja loživog ulja koje ima nisku tržišnu vrijednost</li> </ul>



Rafinerije se sastoje od niza zasebnih procesnih jedinica s raznim svrhama i namjenama koje se po potrebi integriraju u jedinstvenu cjelinu kako bi se zadovoljili zahtjevi za pojedini proizvod.



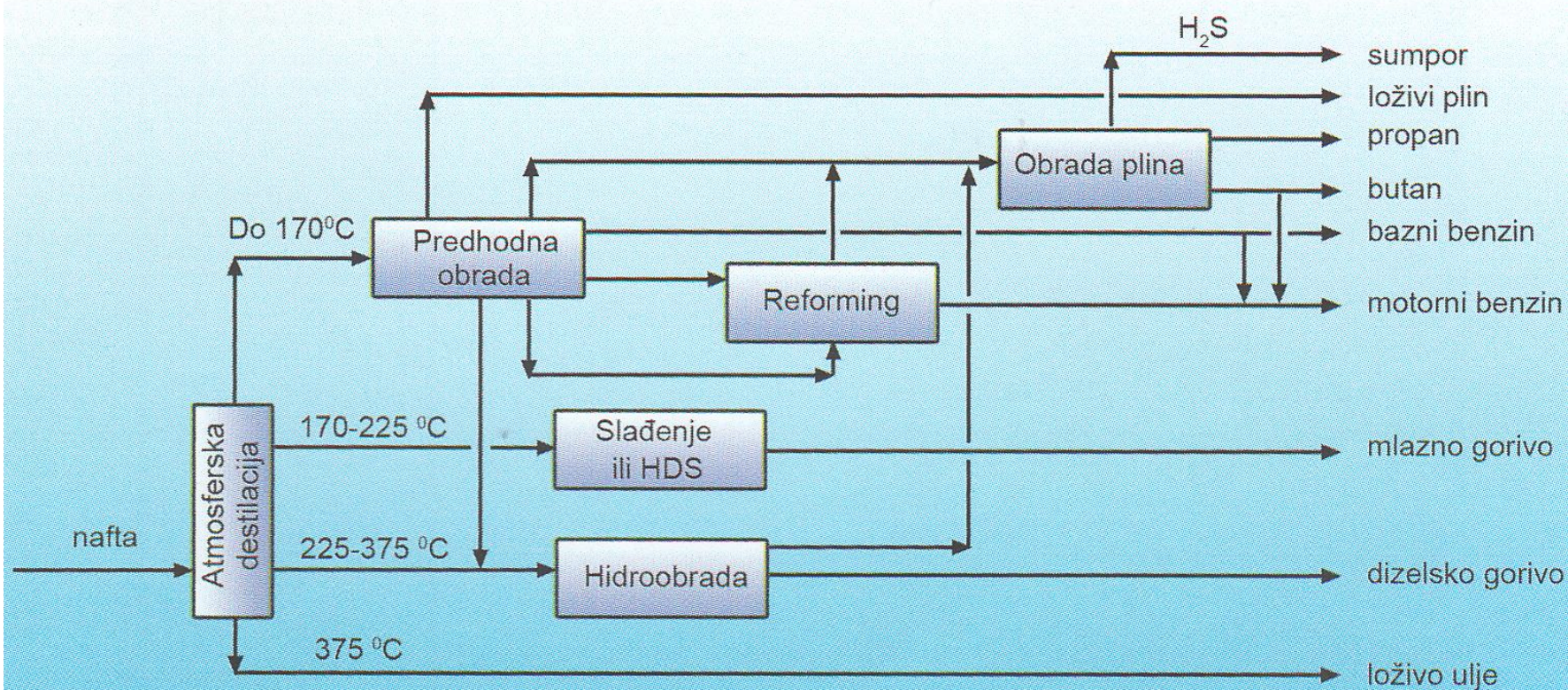


## JEDNOSTAVNA (HYDROSKIMMING) RAFINERIJA

Jednostavna ili hydroskimming rafinerija najjednostavniji je tip rafinerije koja u svom sastavu ima sljedeće procese:

- Atmosferska destilacija
- Obrada plinova
- Obrada benzina (slađenje ili hidrododesulfurizacija)
- Katalitičko reformiranje
- Hidrododesulfurizacija plinskih ulja

Proizvodi	% m/m
Loživi plin	1,8
Propan/butan (UNP)	1,6
Bazni benzin	2,0
Motorni benzin	15,9
Mlazno gorivo	9,8
Dizelsko gorivo	25,3
Ulje za loženje	43,3



## KOMPLEKSNA RAFINERIJA

Kompleksna rafinerija ima u svom sastavu konverzijske procese koji omogućuju veću proizvodnju viševrijednih bijelih derivata iz atmosferskog ostatka koji kod jednostavnih rafinerija završi u ulju za loženje.

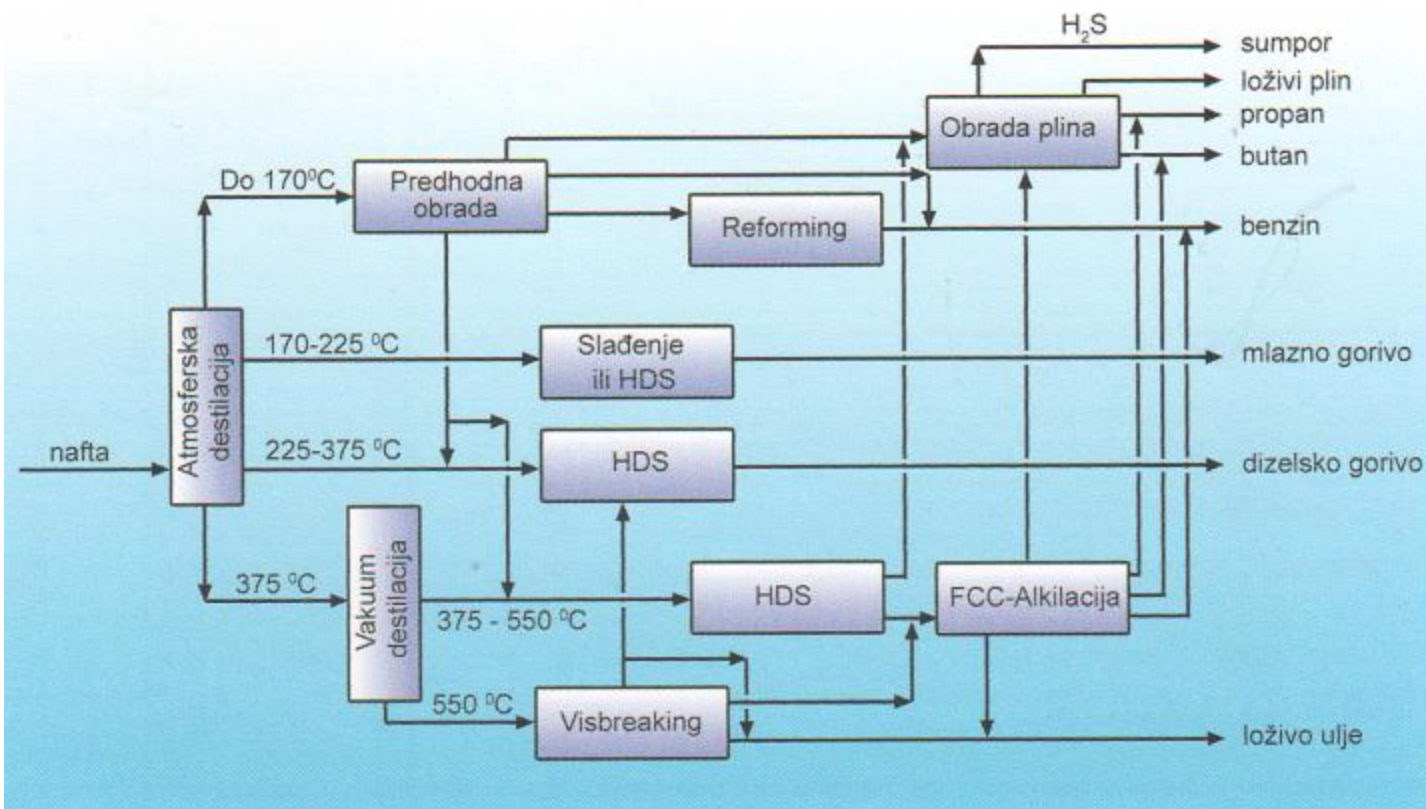
U svom sastavu ima procese koje ima i jednostavna rafinerija:

- atmosferska destilacija
- obrada plinova
- hidrodosulfurizacija (benzina, petroleja, plinskog ulja)
- katalitičko reformiranje

A također i procese za konverziju ostatka atmosferske destilacije u lake visokovrijedne proizvode:

- vakuumska destilacija
- hidrodosulfurizacija vakuumskih plinskih ulja
- katalitičko kreiranje (FCC) s alkilacijom (ili hidrokreiranje / izomerizacija)
- lom viskoznosti (visbreaking)

# Kompleksna rafinerija s katalitičkim krekiranjem i alkilacijom



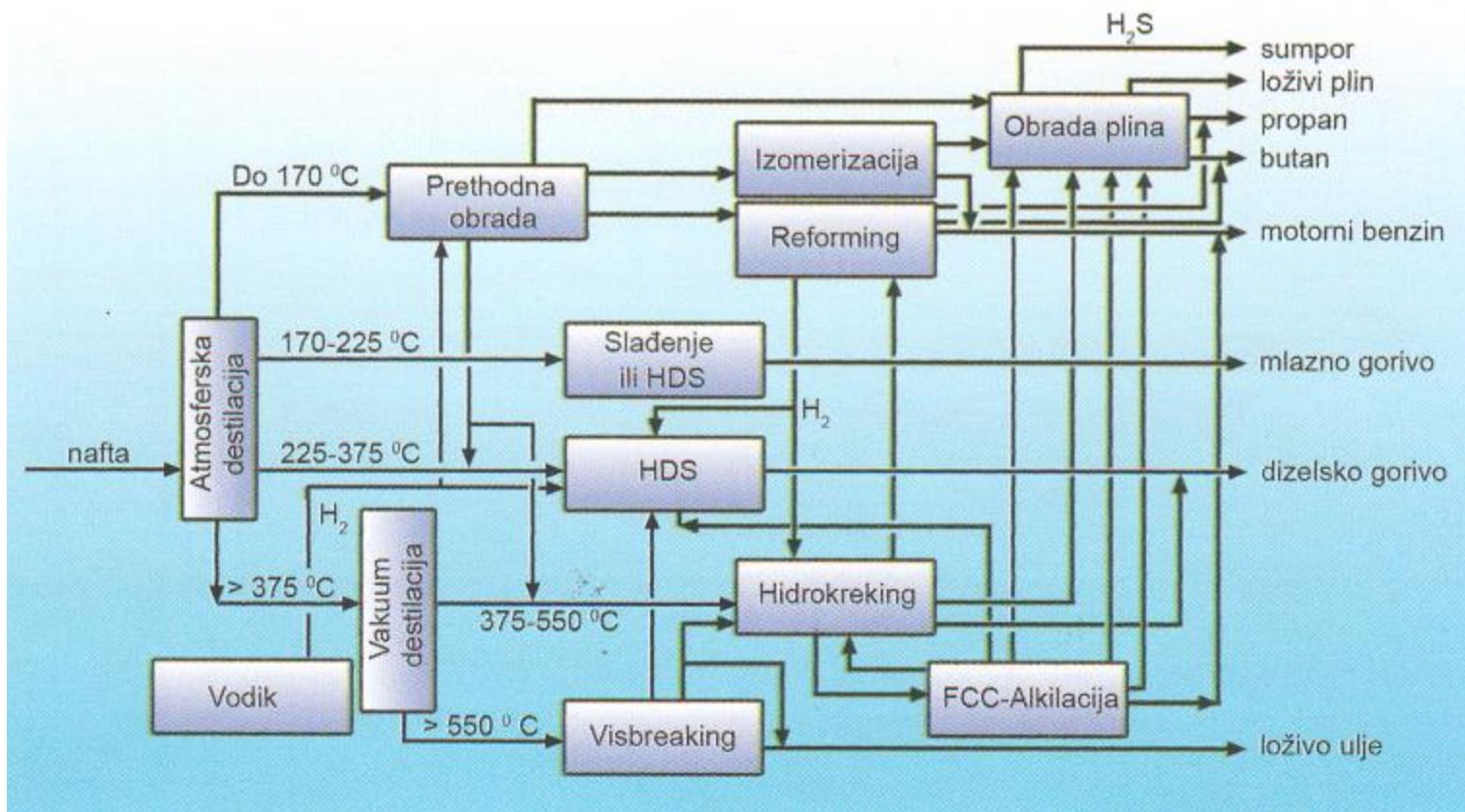
Proizvodi	% m/m
Loživi plin	4,4
Propan/butan (UNP)	2,9
Motorni benzin	36,2
Mlazno gorivo	9,6
Dizelsko gorivo	27,2
Ulje za loženje	18,8
Sumpor	0,9

Kompleksna rafinerija  
FCC

Proizvodi	% m/m
Loživi plin	1,8
Propan/butan (UNP)	1,6
Bazni benzin	2,0
Motorni benzin	15,9
Mlazno gorivo	9,8
Dizelsko gorivo	25,3
Ulje za loženje	43,3

Jednostavna rafinerija

# Kompleksna rafinerija s hidrokrekiranjem i katalitičkim krekiranjem (FCC)



Proizvodi	% m/m
Loživi plin	4,4
Propan/butan (UNP)	2,9
Motorni benzin	36,2
Mlazno gorivo	9,6
Dizelsko gorivo	27,2
Ulje za loženje	18,8
Sumpor	0,9

Kompleksna rafinerija  
FCC

Proizvodi	% m/m
Loživi plin	3,1
Propan/butan (UNP)	2,9
Motorni benzin	26,6
Mlazno gorivo	9,6
Dizelsko gorivo	40,3
Ulje za loženje	16,3
Sumpor	1,2

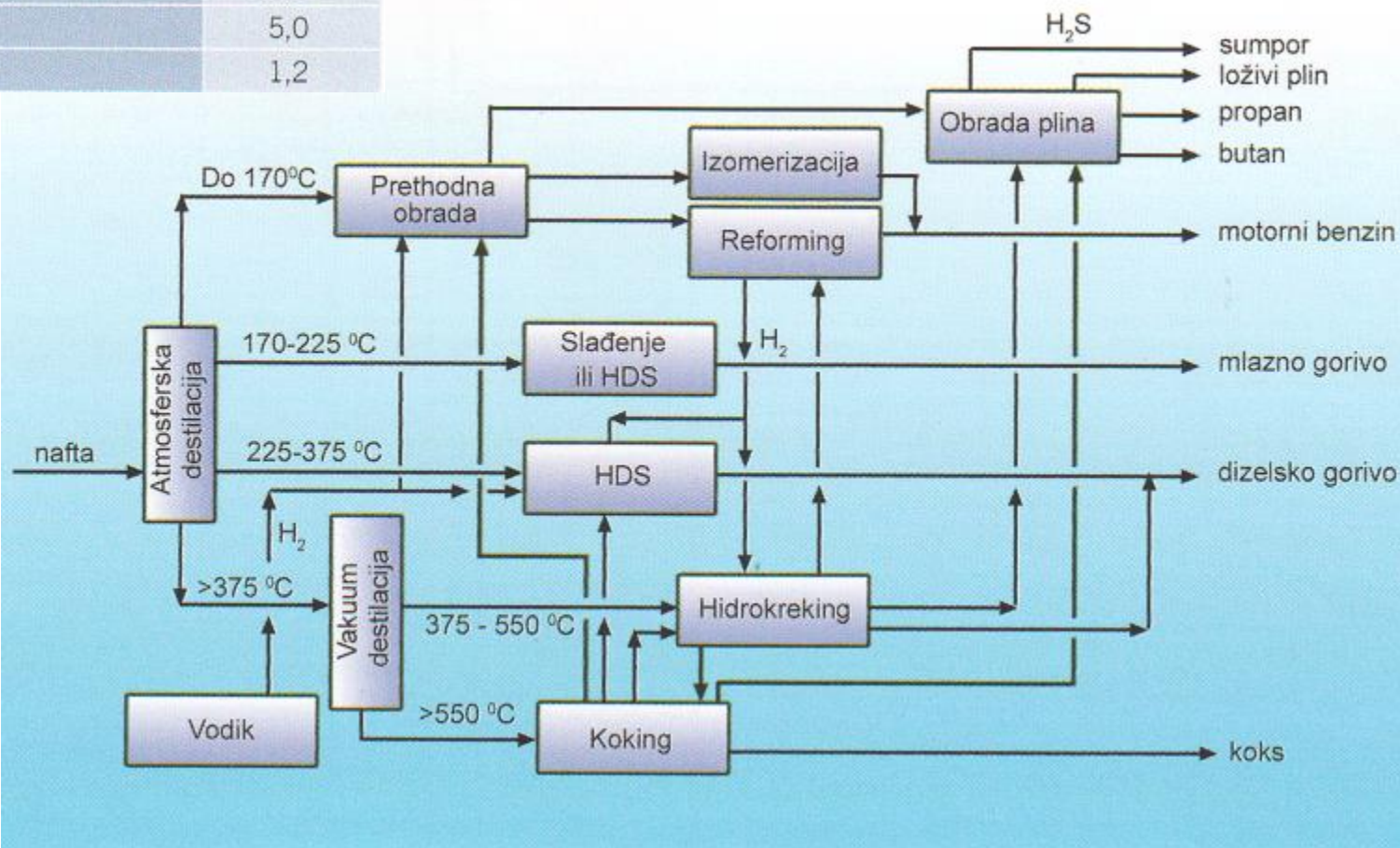
Kompleksna rafinerija  
FCC / BHK

## RAFINERIJE DUBOKE KONVERZIJE

Rafinerija duboke konverzije s toplinskim krekiranjem (koksiranjem / koking)

Proizvodi	% m/m
Loživi plin	4,6
Propan/butan (UNP)	3,1
Motorni benzin	25,7
Mlazno gorivo	9,6
Dizelsko gorivo	50,8
Koks	5,0
Sumpor	1,2

- ne proizvodi se loživo ulje već koks – gorivo za termoelektrane koje imaju odsumporavanje dimnih plinova jer je sadržaj sumpora u koksu visok (> 3,5 mas. %)
- proizvodi se velika količina dizelskog goriva

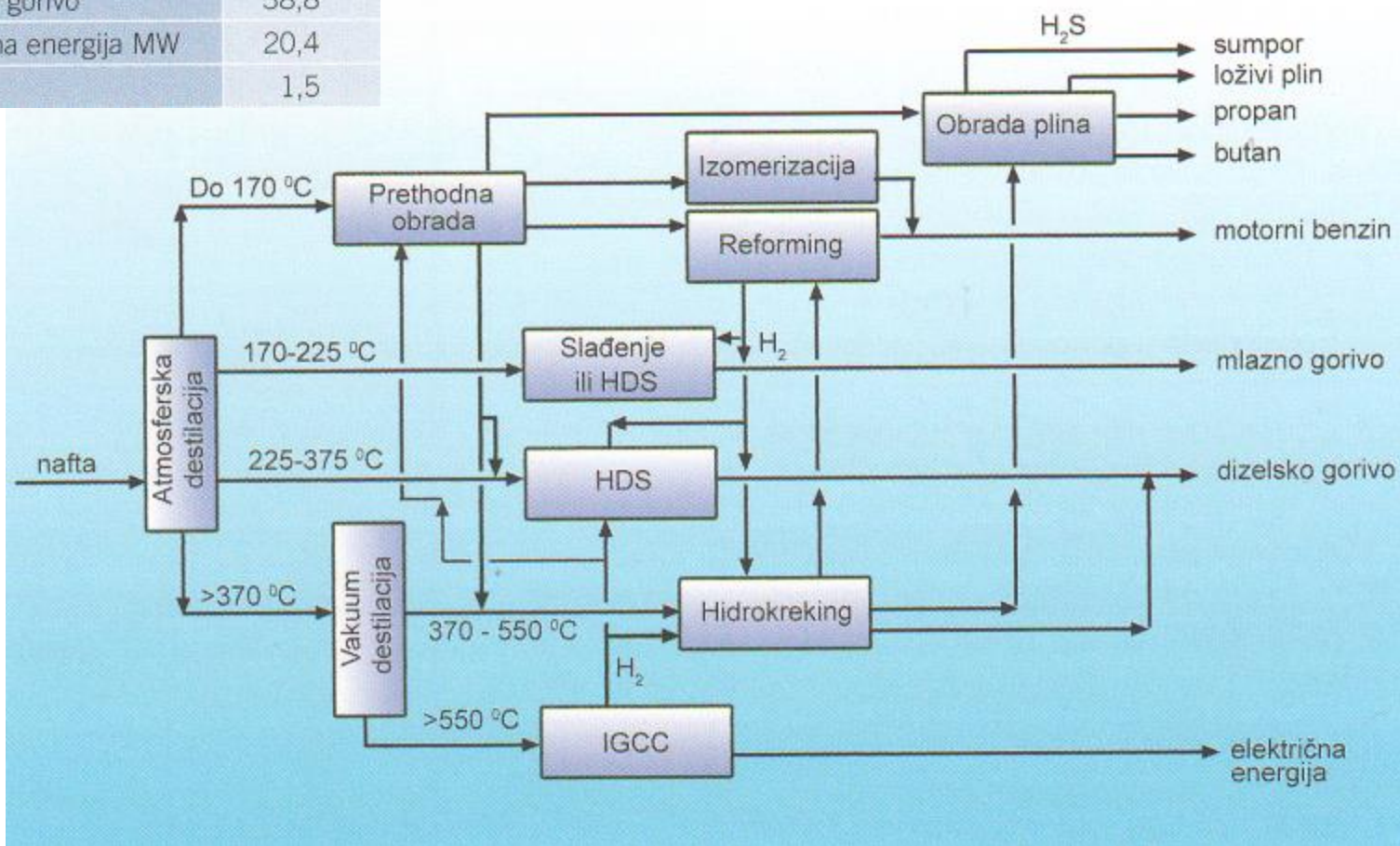


# RAFINERIJE DUBOKE KONVERZIJE

## Rafinerija duboke konverzije s kogeneracijom (IGCC)

- ne proizvodi se loživo ulje niti koks nego električna energija

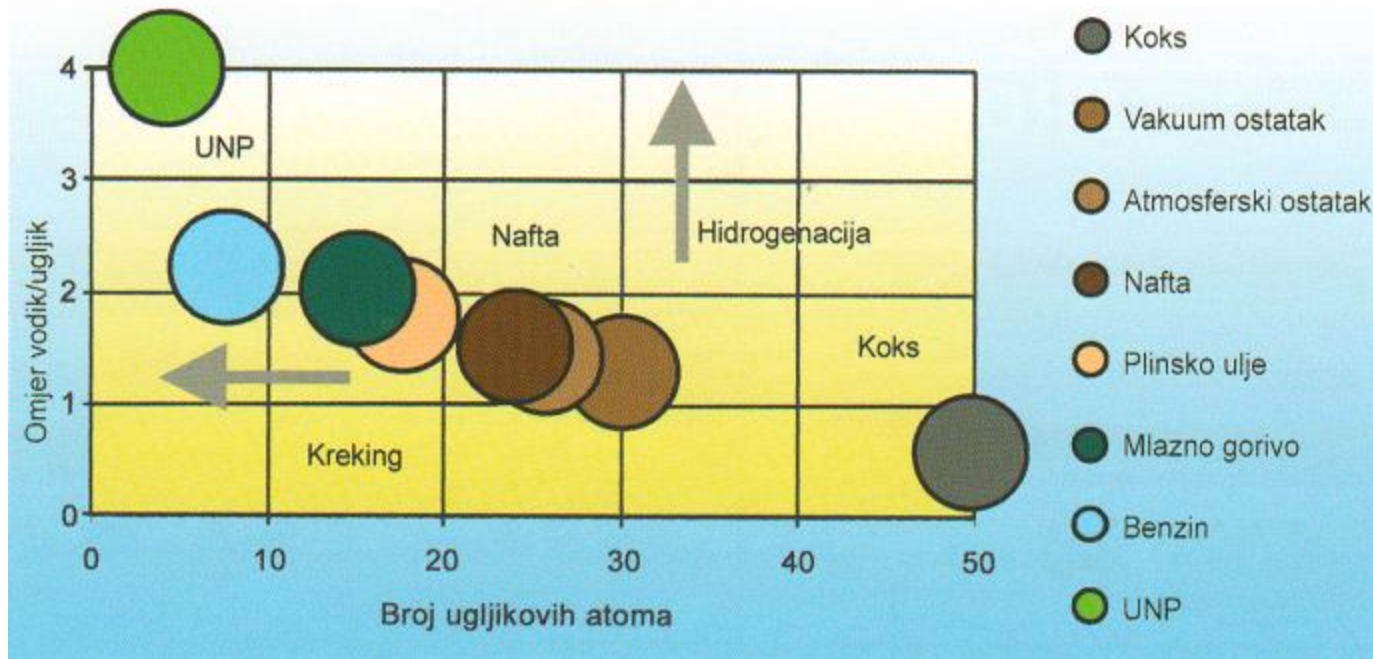
Proizvodi	% m/m
Loživi plin	4,5
Propan/butan (UNP)	2,8
Motorni benzin	22,4
Mlazno gorivo	9,6
Dizelsko gorivo	38,8
Električna energija MW	20,4
Sumpor	1,5



# Rafinerijske procesne jedinice

Primarni zadaci rafinerijske preradbe:

- preradba teških ulja cijepanjem (krekiranjem) velikih molekula u manje
- preraspodjela omjera vodik/ugljik
- uklanjanje nepoželjnih komponenti i spojeva



Procesi zastupljeni u preradbi nafte:

- **Fizikalno-separacijski** (destilacija, apsorpcija, adsorpcija, kristalizacija, ekstrakcija otapalima)
- **Kemijsko-konverzijski**

## Primjena vodika u rafinerijama nafte

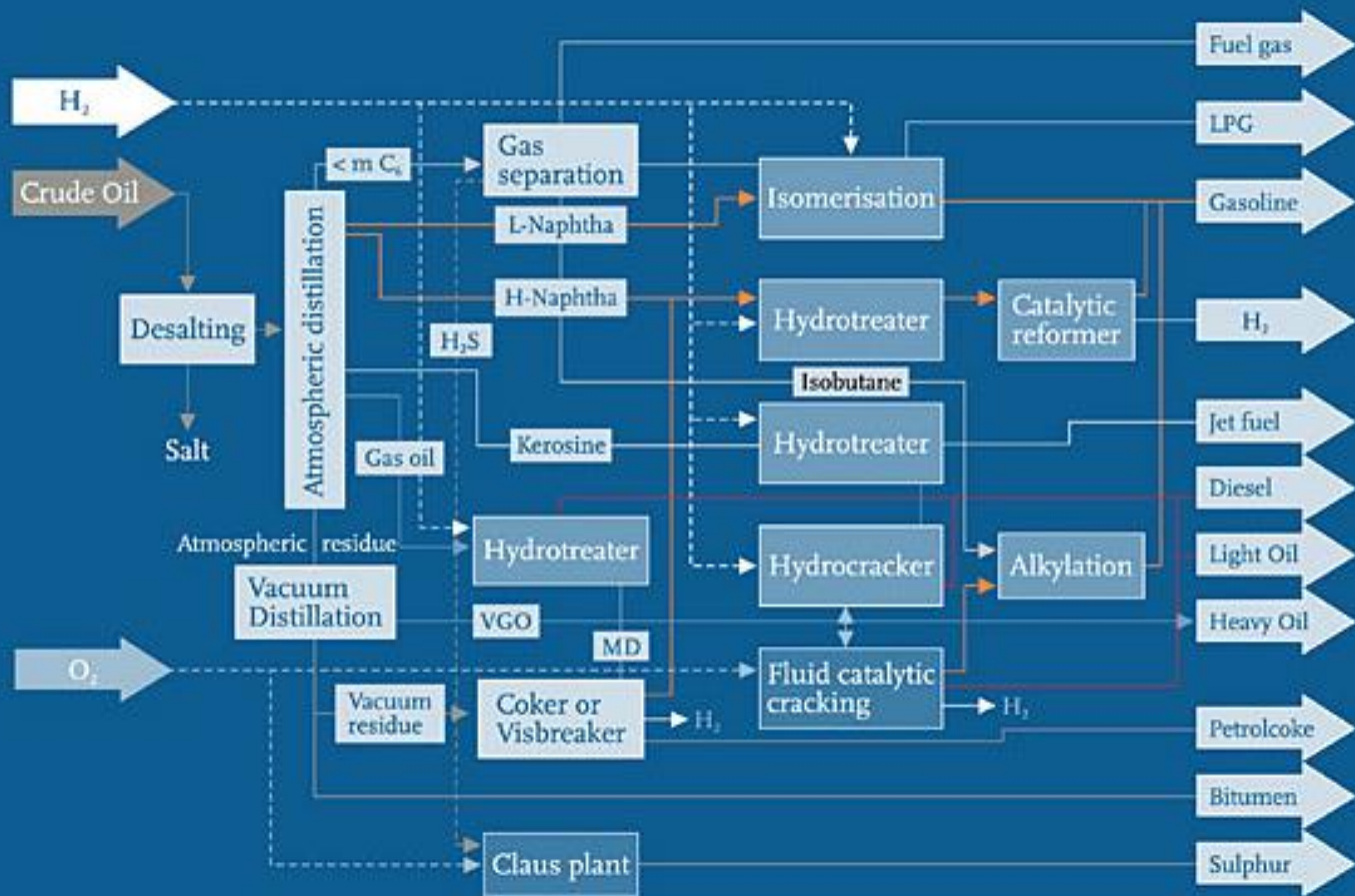
Potražnja za vodikom raste kao posljedica strožih zakona vezanih uz zaštitu okoliša i klimatske promjene, dublje obrade rafinerijskih ostataka te povećane potražnje dizelskog goriva u odnosu na motorni benzin

U rafinerijama se upotrebljavaju razni procesi obrade vodikom:

- **Hidrodesulfurizacija** - spojevi koji sadrže sumpor hidrogenacijom se prevode u sumporovodik,  $H_2S$  koji se potom odvaja i Clausovim procesom prevodi u elementarni sumpor
- **Hidroizomerizacija** - ravnolančani parafini prevode se u izo-parafine kako bi se poboljšala svojstva proizvoda (oktanski broj)
- **Dearomatizacija**: aromati se hidrogenacijom prevode u cikloparafine ili alkene
- **Hidrokreiranje**: dugolančani ugljikovodici se kreiraju (cijepaju) u kraće ugljikovodike koji se nalaze u području benzinske / dizelske frakcije



# Tehnološka shema rafinerijske preradbe s označenim procesima koji uključuju vodik

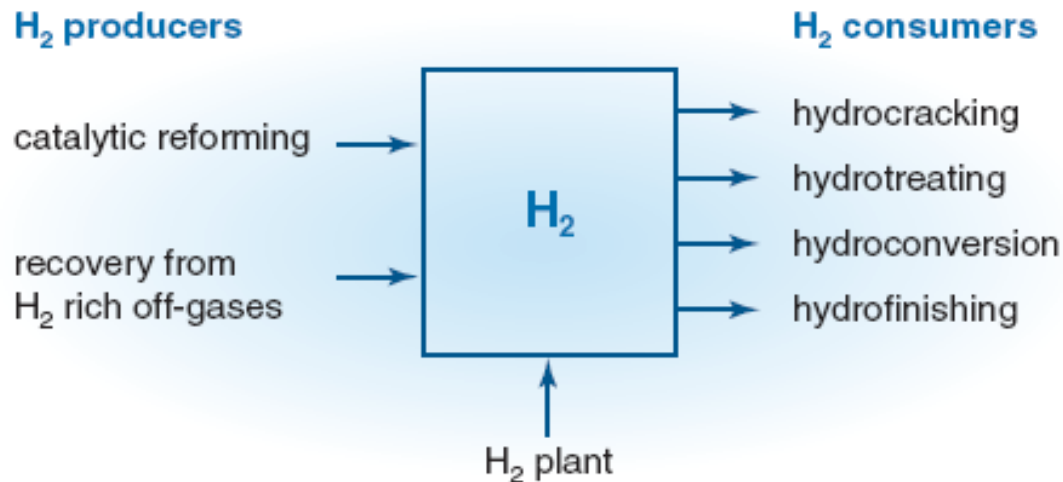


# Primjena vodika u rafinerijama nafte

Količina utrošenog vodika u modernoj rafineriji znatno premašuje količinu vodika koja se proizvodi katalitičkim reformiranjem (platforming) - stoga je potrebno proizvesti dodatne količine vodika iz drugih izvora.

## Glavni procesi proizvodnje vodika:

- Parno reformiranje metana ili drugih lakših ugljikovodika
- Oporaba iz rafinerijskih plinova bogatih vodikom (refinery off-gases)
- Oporaba iz sinteznog plina ( $H_2 + CO$ )
- Uplinjavanje rafinerijskih ostataka



Shematski prikaz rafinerijske bilance vodika

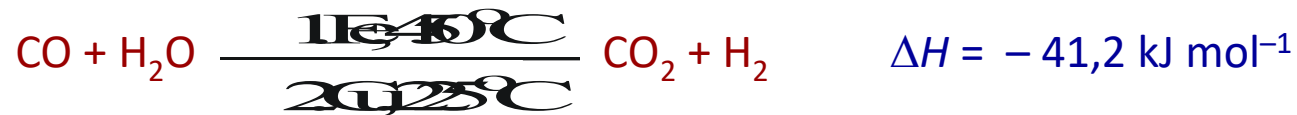
## Parno reformiranje metana - proizvodnja vodika

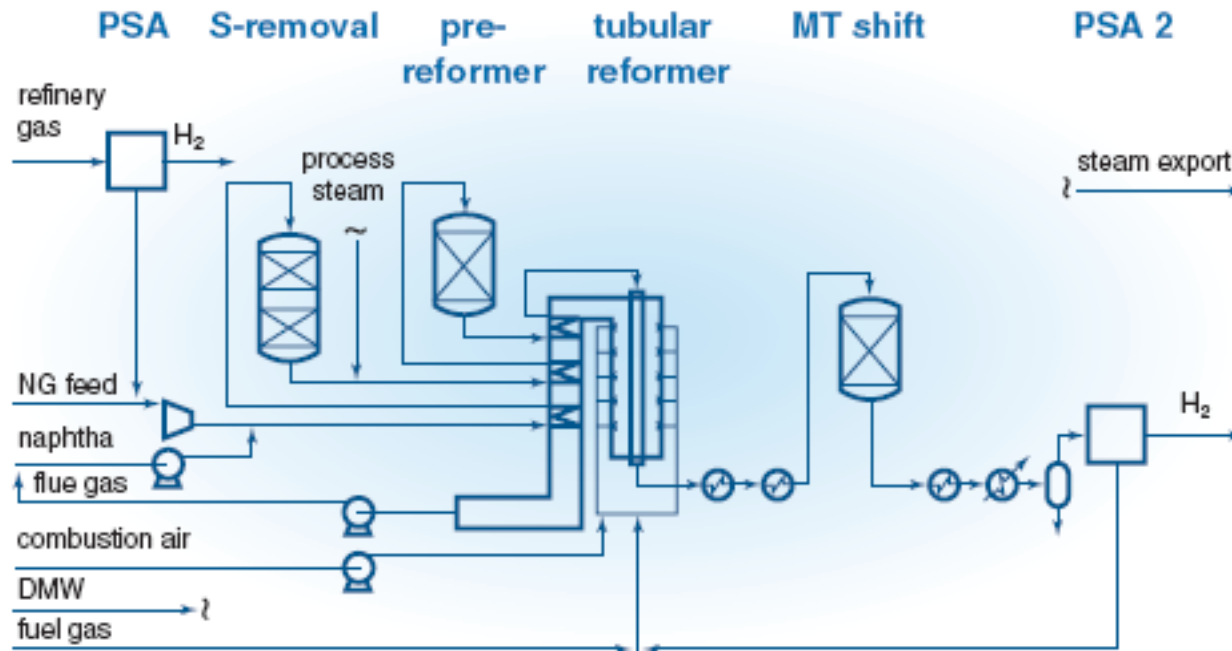
Dobivanje sinteznog plina endotermnom reakcijom metana s vodom:



Ni- katalizator

Reakcija u prethodno opisanom procesu nastalog CO,  
uz dobivanje dodatne količine vodika:





## Process lay-out of a typical multi feedstock H<sub>2</sub>-plant (Haldor Topsoe).

A typical *process lay-out* of a feedstock flexible hydrogen plant operating at 25 bar on refinery gas, natural gas and naphtha. Refinery gas, containing large amounts of hydrogen, is sent to a **PSA unit** where pure hydrogen is extracted. The off-gas from the PSA, containing non-converted methane, is compressed and used as feed in the hydrogen plant. In this way, low grade refinery gas is used as feed to a hydrogen plant and thereby substituting more expensive natural gas or naphtha. PSA off-gas is mixed with natural gas or vaporized naphtha, and the gas mixture is preheated, **desulfurized** (over **CoMo-catalyst and ZnO**), mixed with process steam and further heated before entering the adiabatic prereformer. Typical inlet temperatures are in the range 450–550 °C, depending on feedstock and the steam to carbon ratio. The prereformed gas is then heated to 650 °C before entering the **tubular reformer** where final conversion to equilibrium of methane into hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide takes place at 850–950 °C, depending on lay-out. The reformed gas is cooled by producing steam before entering the **shift converter**, typically containing a **medium temperature shift (MTS)** (210–330 °C). Over the **copper-based shift catalyst**, more hydrogen is produced by the conversion of carbon monoxide and steam to carbon dioxide and hydrogen. The shifted gas is cooled to ambient temperature before entering the **second PSA unit**. The off-gas from this PSA unit is used as fuel in the tubular reformer supplemented with fuel gas.

# Hidrodosulfurizacija - proces odsumporavanja naftnih frakcija

**Hidrodosulfurizacija** (hydrodesulfurization, HDS) – katalitički kemijski proces za uklanjanje sumpora iz prirodnog plina i naftnih produkata kao što su benzin, dizel, avionsko gorivo i loživa ulja.

Svrha uklanjanja sumpora:

- (1) Smanjenje emisija sumporovog dioksida u atmosferu do kojeg dolazi izgaranjem goriva koje sadrži sumpor i sprječavanje nastanka kiselih kiša
- (2) Sumpor je čak i u malim koncentracijama jak katalitički otrov za plemenite metale poput Pt i Ru koji se upotrebljavaju u procesu katalitičkog reformiranja benzina

U rafinerijskoj industriji hidrodosulfurizacija se često ubraja u procese hidroobradbe.

Hidrodosulfurizacija (odsumporavanje vodikom) vrsta je blagoga hidrokrekiranja gdje se uz djelotvorne katalizatore razgrađuju i uklanjaju ponajprije sumporovi, a istodobno i dušikovi i kisikovi spojevi, a hidrogenacijom zasićuju dvostruke veze alkena i djelomice aromata.

Pritom se također smanjuje i udjel nazočnih metala.

Nakon završetka procesa proizvodi sadrže samo zahtijevani udjel sumpora, koji se po potrebi može smanjiti i do  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ .

# Hidrodeshulfurizacija - proces odsumporavanja naftnih frakcija

Postupkom hidrodeshulfurizacije obrađuju se sljedeće sirovine:

- a) *benzin*, priprema za katalitičko reformiranje kao i FCC-benzin (smanjenje udjela spojeva S, N, O i metala, a svi su katalitički otrovi),
- b) *mlazno gorivo*, smanjenje udjela S-spojeva ( $S < 0,1 \%$ ),
- c) *pirolitički benzin*, povećava se kemijska stabilnost, zasićivanjem dvostrukih veza,
- d) *dizelsko gorivo* i *petrolej*, smanjenje udjela S-spojeva,
- e) *vakuumski destilati*, smanjenje udjela S-spojeva, posebice kada je to sirovina namijenjena katalitičkom krekiranju,
- f) *mineralno bazno ulje*, uklanjanje sumporovih, dušikovih i nezasićenih spojeva, poboljšanje trajnosti i boje proizvoda,
- g) *destilacijski ostatci*, smanjenje udjela S-spojeva u loživim uljima.

## Kemijski mehanizam reakcije

**Hidrogenacija** - kemijska reakcija s vodikom čiji je krajnji rezultat adicija vodika.

**Hidrogenoliza** – vrsta reakcije hidrogenacije kod koje dolazi do cijepanja C-X kemijske veze, gdje je C atom ugljika, a X sumporov (S), dušikov (N) ili kisikov (O) atom

– reakcijom nastaju C-H i H-X kemijske veze.

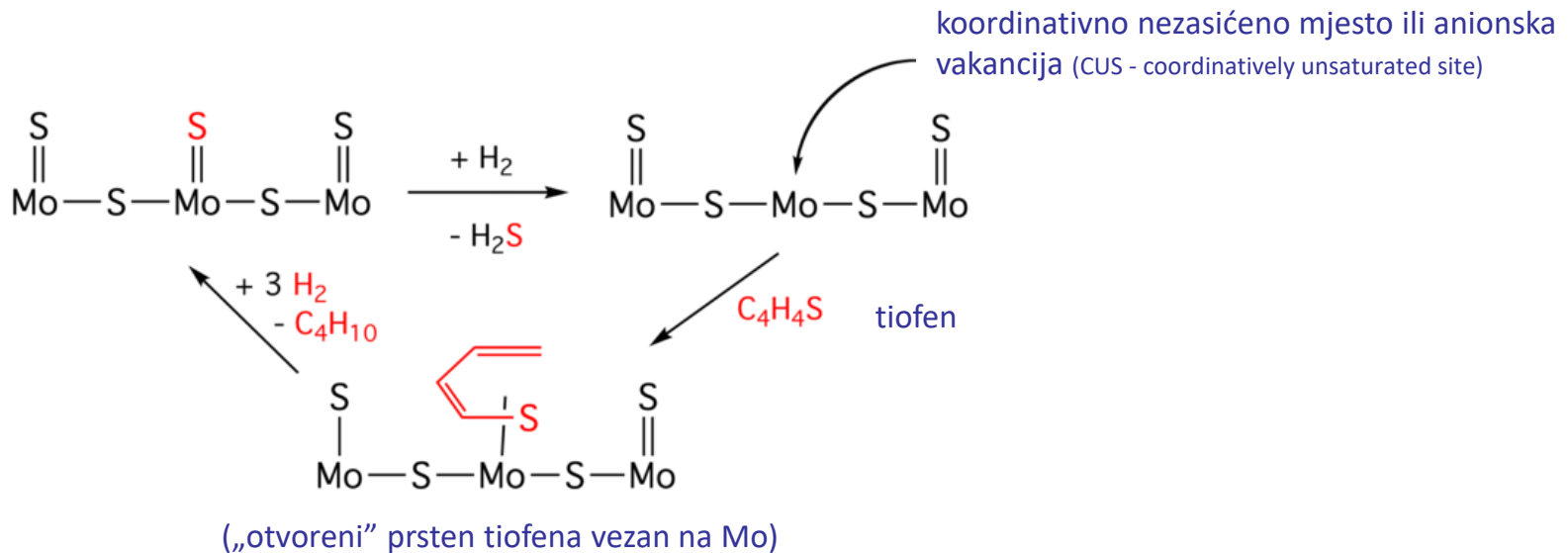
Hidrodesulfurizacijom etantiola nastaju etan i sumporovodik:



Vrsta spoja	Reakcija	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
Merkaptani	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-SH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}$	- 71,2
Sulfidi	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{2\text{H}_2} 2 \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}$	- 113,3
Tiofen	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S} + 4 \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$	- 280,7
Dibenzotiofen	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S} + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$	- 46,1

## Katalizatori i reakcijski mehanizam hidrodosulfurizacije

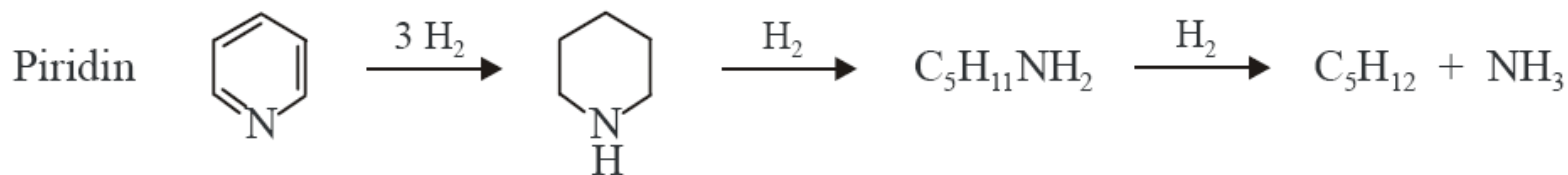
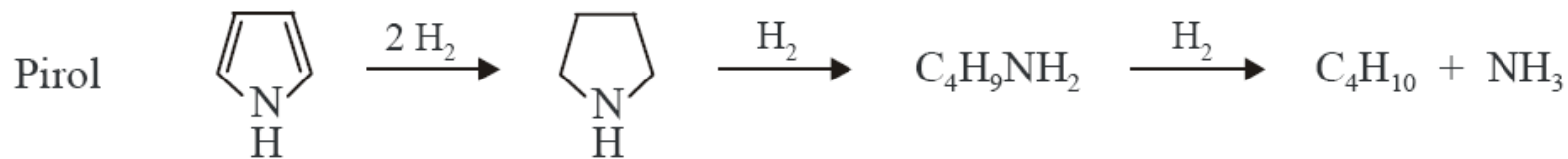
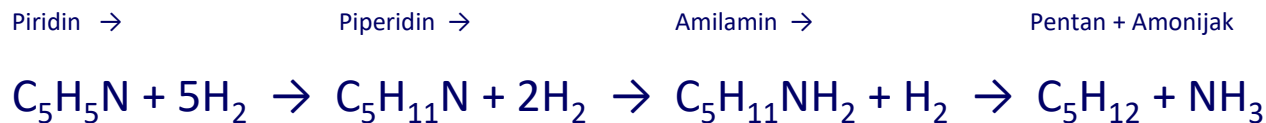
- osnovni katalizator za HDS temelji se na molibdenovu disulfidu ( $\text{MoS}_2$ ) zajedno s malim količinama drugih metala (vrlo aktivni Ru, Co-Mo)
- 3-4 % Co i 7-10 % Mo na nosaču  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- niz reakcija gdje se događa cijepanje C-S veze i hidrogenacija C=C veze
- vodik obavlja više uloga – kreira anionske vakancije uklanjanjem vezanog sumpora (sulfida), omogućuje hidrogenaciju i hidrogenolizu:



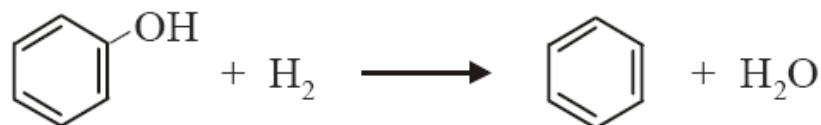
- **Ni-W** katalizator – hidrogenitrifikacija (hydrodenitrication, HDN)
- tipični nosač katalizatora – aluminijev oksid – vrlo često nosač nije potpuno inertan već sudjeluje u katalizi



## Hidrogenitrifikacija – uklanjanje dušika iz naftnih frakcija

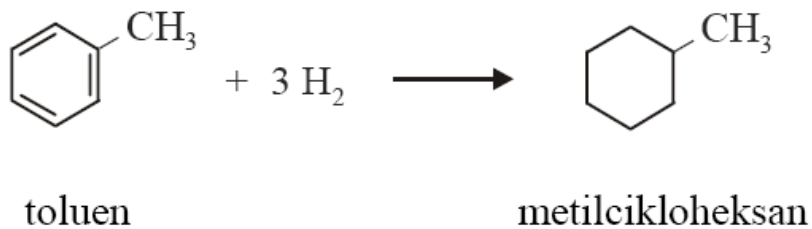
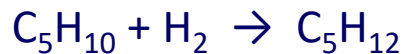


## Kisikovi spojevi



## Hidrogenacija nezasićenih spojeva - zasićenje olefina, dijelom i aromata

Pent~~en~~ + Vodik → Pent~~an~~ (Olefini → Alkani)



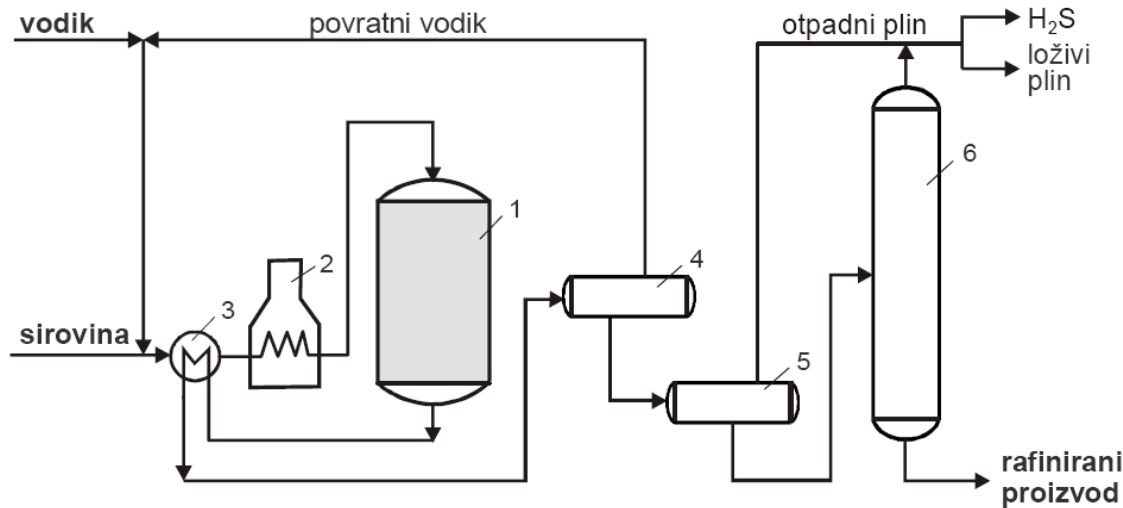
# Tehnološka shema tipičnog rafinerijskog procesa hidrodesulfurizacije

- reaktor sa stalnim slojem katalizatora  
(aluminijev oksid impregniran s Co-Mo ili za visoke sadržaje dušika NiMo / CoMo kombinacija)
- temperatura reakcije u rasponu od 300 do 400 °C
- tlak vodika u rasponu od 15-175 bar, najčešće oko 70 bar, ovisno o vrsti sirovine:  
benzin 15-25 bar, plinsko ulje 35-70 bar, vakuumski destilat 120-175 bar
- omjer  $H_2$  / sirovina u rasponu je 50-350  $m^3$  vodika po  $m^3$  sirovine - "teže" sirovine zahtijevaju više vodika

## Procesni uvjeti hidrodesulfurizacije u ovisnosti o vrsti sirovine

Sirovina		Procesni uvjeti			Proizvod Sumpor / $mg\ kg^{-1}$
Vrsta	$t_v / ^\circ C$	Tlak / bar	Temperatura / $^\circ C$	Prostorna brzina / $h^{-1}$	
Benzin	70...170	15...25	330...370	5...8	1...5
Petrolej	160...240	35...70	330...370	4...6	50...100
Lako plinsko ulje	240...300	35...70	330...370	4...6	1000...2000
Teško plinsko ulje	300...380	70...120	350...400	2...4	1000...3000
Vakuumsko plinsko ulje	350...550	120...175	350...400	1...3	2000...4000

# Tehnološka shema tipičnog rafinerijskog procesa hidrodesulfurizacije



## Shematski prikaz procesa hidrodesulfurizacije naftnih proizvoda:

- 1 – reaktor, 2 – peć, 3 – izmjenjivač toplote, 4 – visokotlačni odjeljivač,  
5 – niskotlačni odjeljivač, 6 – stripirajuća kolona

Proces hidrodesulfurizacije odvija se redosljedom: reakcijska smjesa, sirovina i vodik (i povratni H<sub>2</sub>) pod tlakom, miješaju se i predzagrijevaju u izmjenjivaču toplote (3), a zatim u peći (2) zagrijevaju na radnu temperaturu 300–400 °C, te ulaze u reaktor (1) sa stalnim slojem katalizatora, Co-Mo-oksidi /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (engl. *Unifining process*).

Proizvodi reakcije odvođe se u visokotlačni odjeljivač (4) gdje se odvaja nereagirani H<sub>2</sub>, potom se u niskotlačnom odjeljivaču (5) odvajaju H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> i plinoviti ugljikovodici (C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>).

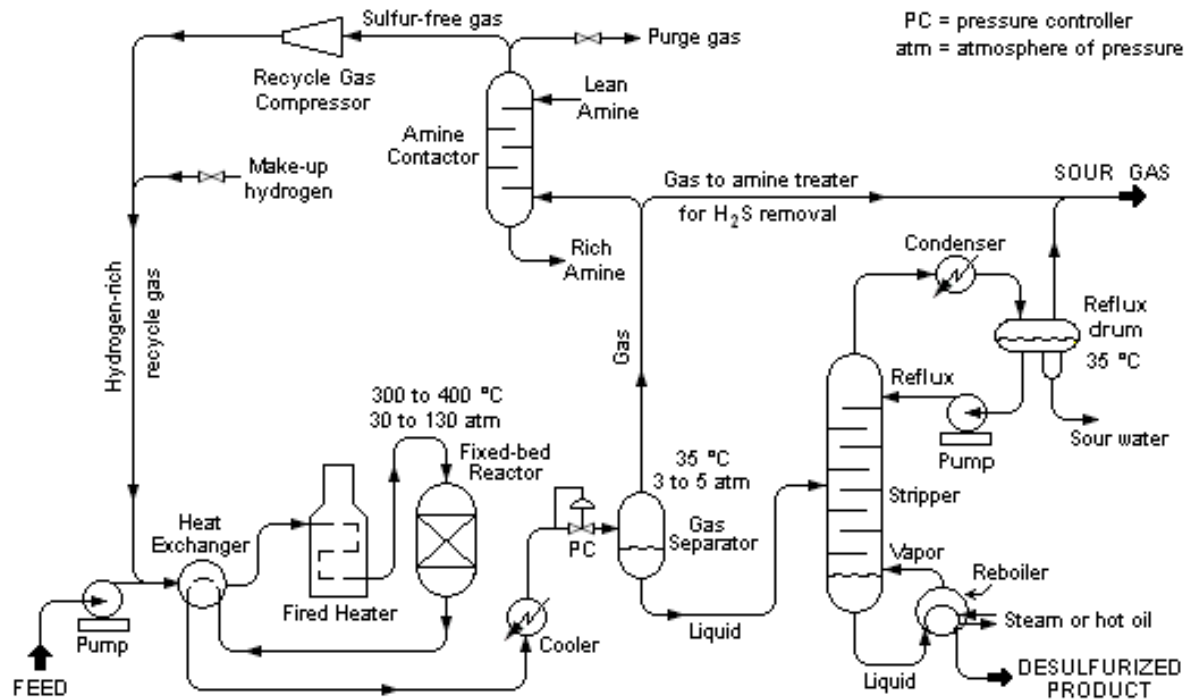
U desorpcijskoj, stripirajućoj koloni (6) tekućim se proizvodima uklanjaju niskohlapljivi sastojci (s pomoću vodene pare). Rafinirani proizvod se s dna kolone (6) odvođi u spremnik.

Otpadni plin obrađuje se aminskom otopinom i služi kao loživi plin procesnih peći, a oslobođeni H<sub>2</sub>S prevodi se u elementarni sumpor (Klausov proces).

Pri hidrodesulfurizaciji lakog plinskog ulja, na vrhu reaktora nalazi se i sloj katalizatora na temelju Ni-Mo na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nosaču, koji katalizira reakciju hidrogenacije prisutnih olefina, a djelomice i aromata.

Ukoliko sirovina sadrži veću koncentraciju aromatskih ugljikovodika tada katalizator može sadržavati i djelotvornije Pt i Pd katalizatore reakcije hidrogenacije. Na taj se način povećava i trajnost osnovnog katalizatora, budući se značajno smanjuju reakcije nastajanja koksa.

# Tehnološka shema tipičnog rafinerijskog procesa hidrodeshulfurizacije



## Opis procesa

The liquid feed (at the bottom left in the diagram) is pumped up to the required elevated pressure and is joined by a stream of hydrogen-rich recycle gas. The resulting liquid-gas mixture is preheated by flowing through a heat exchanger. The preheated feed then flows through a fired heater where the feed mixture is totally vaporized and heated to the required elevated temperature before entering the reactor and flowing through a fixed-bed of catalyst where the hydrodesulfurization reaction takes place.

The hot reaction products are partially cooled by flowing through the heat exchanger where the reactor feed was preheated and then flows through a water-cooled heat exchanger before it flows through the pressure controller (PC) and undergoes a pressure reduction down to about 3 to 5 atmospheres. The resulting mixture of liquid and gas enters the gas separator vessel at about 35 °C and 3 to 5 atmospheres of absolute pressure.

Most of the hydrogen-rich gas from the gas separator vessel is recycle gas, which is routed through an amine contactor for removal of the reaction product H<sub>2</sub>S that it contains. The H<sub>2</sub>S-free hydrogen-rich gas is then recycled back for reuse in the reactor section. Any excess gas from the gas separator vessel joins the sour gas from the stripping of the reaction product liquid.

The liquid from the gas separator vessel is routed through a reboiled stripper distillation tower.

The bottoms product from the stripper is the final desulfurized liquid product from hydrodesulfurization unit.

The overhead sour gas from the stripper contains hydrogen, methane, ethane, hydrogen sulfide, propane, and, perhaps, some butane and heavier components. That sour gas is sent to the refinery's central gas processing plant for removal of the hydrogen sulfide in the refinery's main amine gas treating unit and through a series of distillation towers for recovery of propane, butane and pentane or heavier components. The residual hydrogen, methane, ethane, and some propane is used as refinery fuel gas.

The hydrogen sulfide removed and recovered by the amine gas treating unit is subsequently converted to elemental sulfur in a Claus process unit or to sulfuric acid in a wet sulfuric acid process or in the conventional Contact Process.

Note that the above description assumes that the HDS unit feed contains no olefins. If the feed does contain olefins (for example, the feed is a naphtha derived from a refinery fluid catalytic cracker (FCC) unit), then the overhead gas from the HDS stripper may also contain some ethene, propene, butenes and pentenes, or heavier components.

It should also be noted that the amine solution to and from the recycle gas contactor comes from and is returned to the refinery's main amine gas treating unit.

# Postrojenje za odsumporavanje lakog plinskog ulja i kerozina procesom hidrodesulfurizacije



## **RAFINERIJA NAFTE RIJEKA**

### Opis postrojenja

**Hidroobrada benzina (Unifining)** - Unifining 1 i 2 je proces selektivne katalitičke hidrogenacije sumpornih, dušikovih i kisikovih spojeva benzinske frakcije C70-170, kod umjereno visokih temperatura i tlakova, u cilju uklanjanja katalitičkih otrova iz šarže za Platforming.

### **Hidrodosulfurizacija 2**

- postrojenje može raditi u 2 različita moda rada – kao hidrodosulfurizacija lakih plinskih ulja (HDS mod) i kao hidrodosulfurizacija vakuum plinskih ulja (3. mod). Hidrodosulfurizacija je katalitički proces namijenjen smanjenju sadržaja sumpora u lakom plinskom ulju, odnosno proizvodnji niskosumpornih plinskih ulja za namješavanje dizelskog motornog goriva. Hidrodosulfurizacijom vakuum plinskih ulja dobije se sirovina za postrojenje FCC.

### **Hidrodosulfurizacija 1**

Postrojenje Desulfurizacije služi za hidrodosulfurizaciju plinskog ulja lakog za proizvodnju dizela ili hidrodosulfurizaciju petroleja za proizvodnju Mlaznog goriva.

### **Hidrokreking i hidrodosulfurizacija**

- Hidrokreking i hidrodosulfurizacija - proces hidrokrekinga smjese teških plinskih ulja.

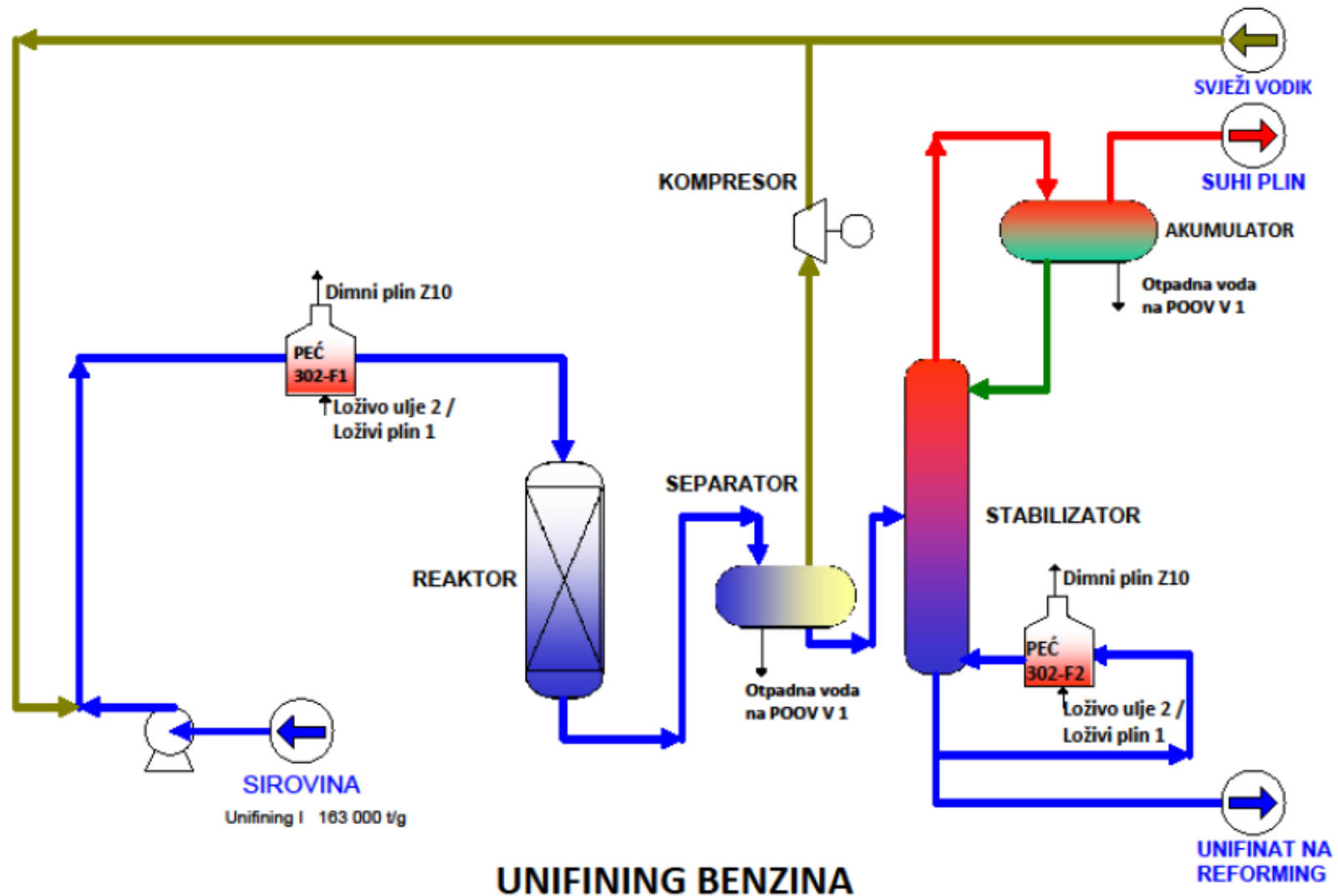
Glavni proizvodi postrojenja Hidrokreking/Hidrodosulfurizacija su suhi plin, laki benzin, teški benzin, desulfurizirano plinsko ulje i nekonvertirani ostatak tzv. UCO koji se dalje obrađuje na FCC postrojenju.



## RAFINERIJA NAFTE RIJEKA

Opis postrojenja / **Hidrobrada benzina (Unifining)** - Unifining 1 i 2 je proces selektivne katalitičke hidrogenacije sumpornih, dušikovih i kisikovih spojeva benzinske frakcije C70-170, kod umjereno visokih temperatura i tlakova, u cilju uklanjanja katalitičkih otrova iz šarže za Platforming.

### HIDROBRADA BENZINA – UNIFINING 1

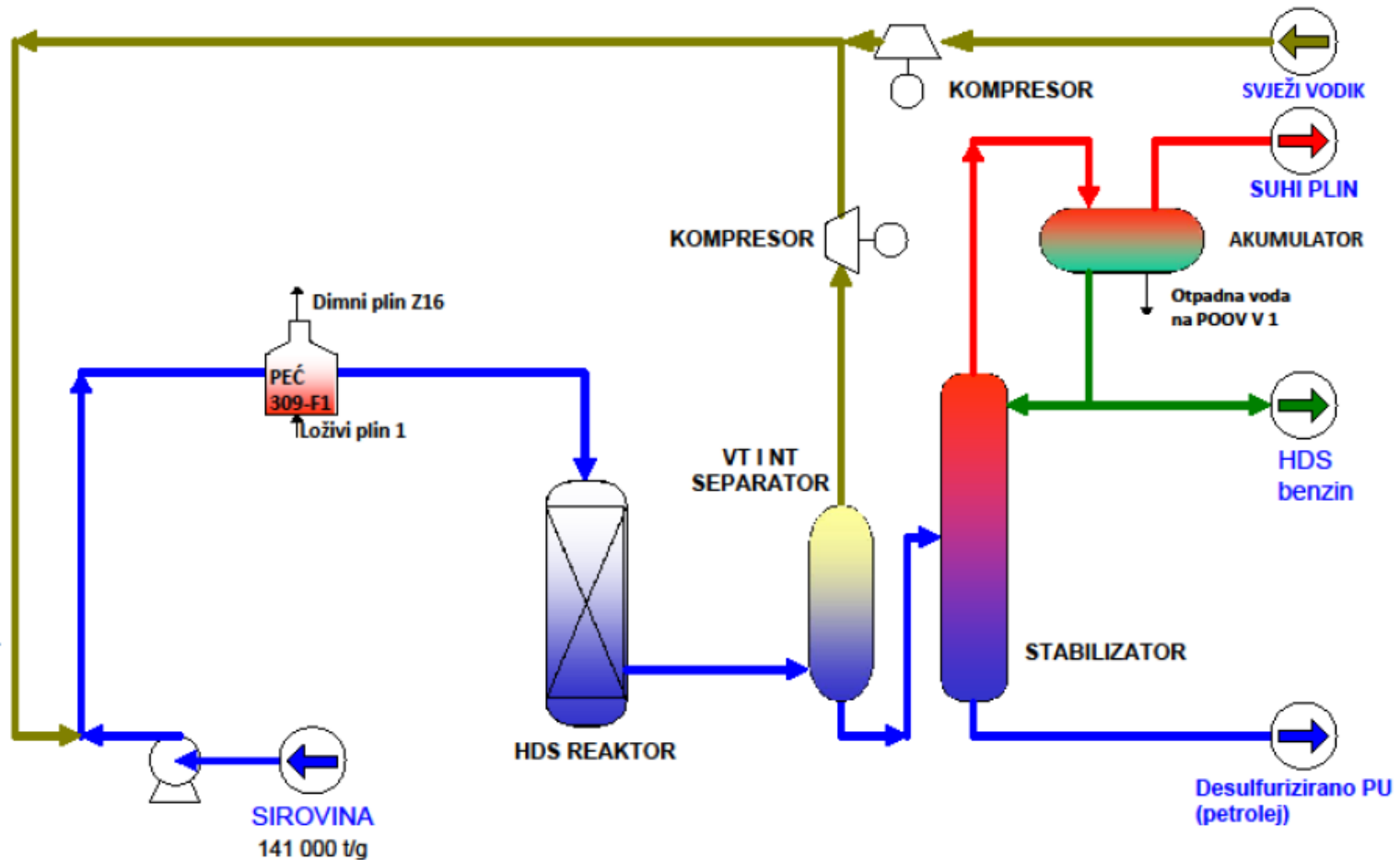


# RAFINERIJA NAFTE RIJEKA

## Opis postrojenja / Hidrodesulfurizacija 1

Postrojenje Desulfurizacije služi za hidrodesulfurizaciju plinskog ulja lakog za proizvodnju dizela ili hidrodesulfurizaciju petroleja za proizvodnju Mlaznog goriva.

HIDRODESULFURIZACIJA – PETROLEJ / PLINSKO ULJE LAKO



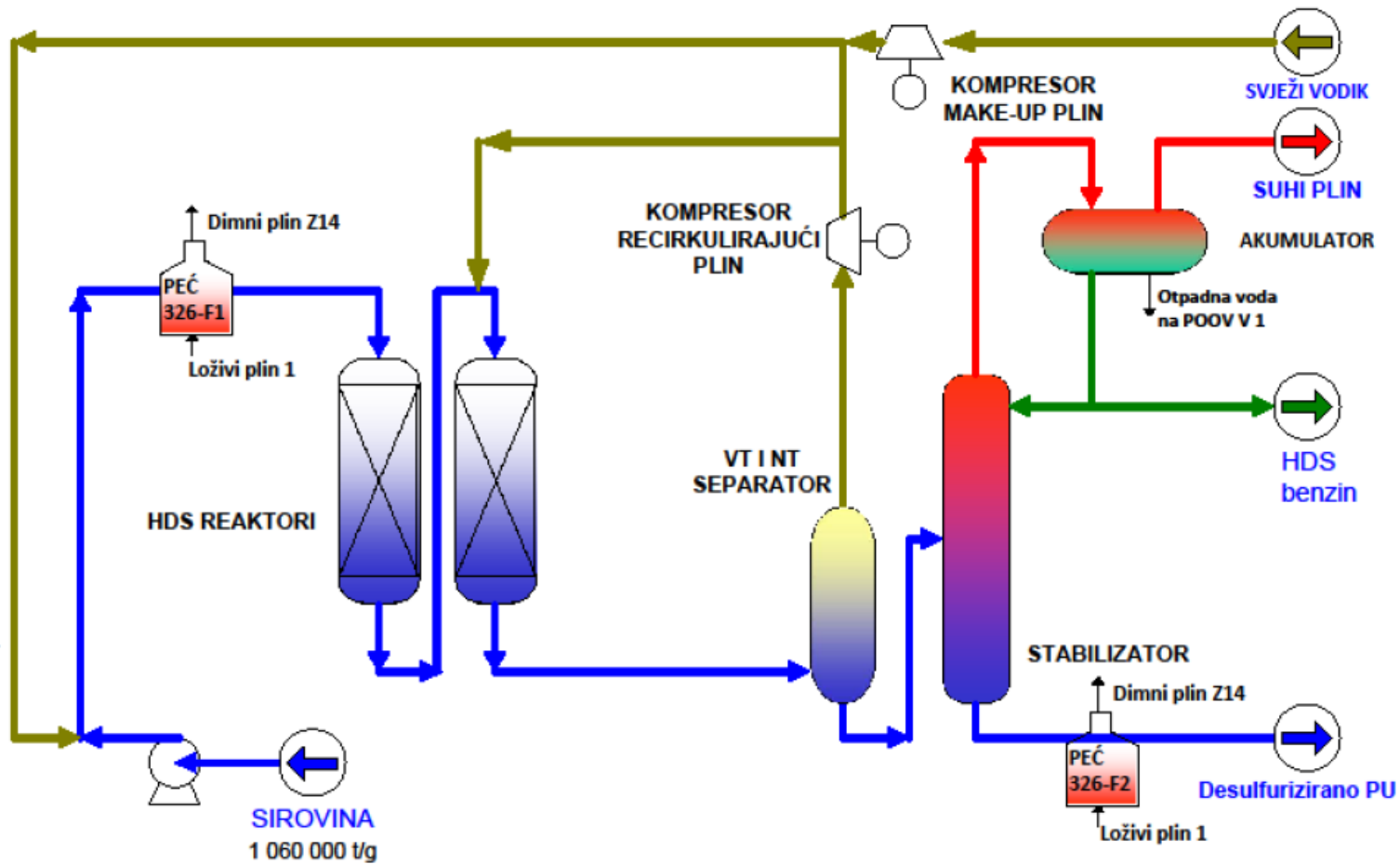
HIDRODESULFURIZACIJA  
309 HDS 1

# RAFINERIJA NAFTE RIJEKA

## Opis postrojenja / Hidrokreking i hidrodesulfurizacija

- Hidrokreking i hidrodesulfurizacija - proces hidrokrekinga smjese teških plinskih ulja.

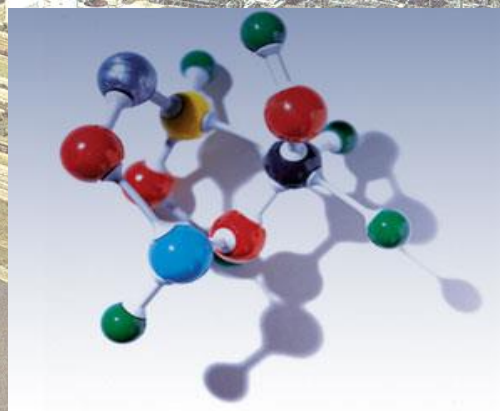
Glavni proizvodi postrojenja Hidrokreking/Hidrodesulfurizacija su suhi plin, laki benzin, teški benzin, desulfurizirano plinsko ulje i nekonvertirani ostatak tzv. UCO koji se dalje obrađuje na FCC postrojenju.



HIDRODESULFURIZACIJA  
HDS/BHK

# Industrial catalysis

- about 90 % of all chemical processes use catalysts
- 15 - 20 % of GNP in industrially developed countries depends on catalysts
- essential for environmental protection, fuel upgrading and supply of chemicals
- many types of catalysts: metals, alloys, oxides, sulfides, zeolites etc.



# Refinery

- catalysis is more important than ever:

## high crude oil prices - small profit margin

(economic environment, EU refinig overcapacity, technology, maintenance, volume of products...)

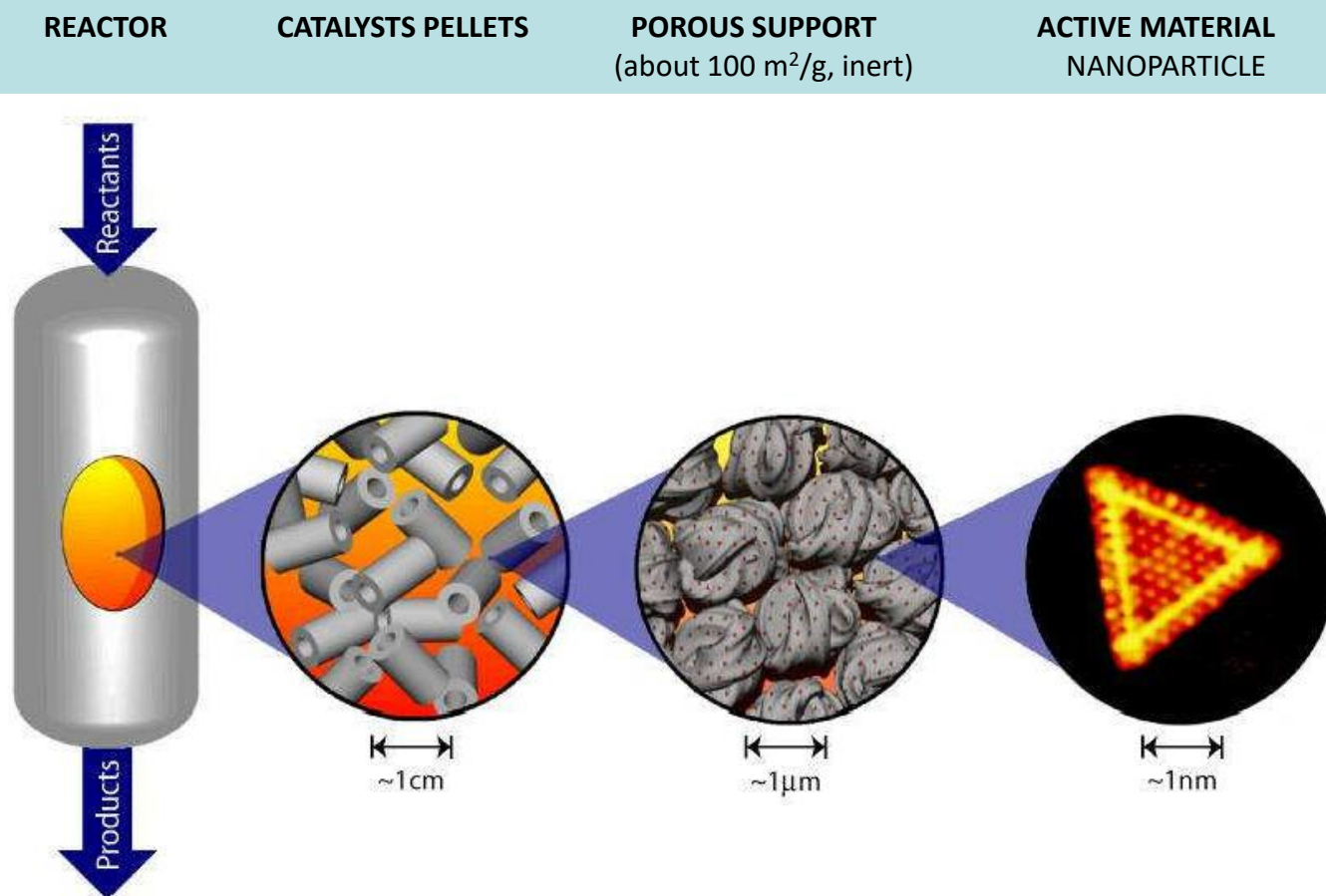
- industrial catalysts are at the heart of refining processes and determine the way they will evolve in the future
- from the standpoint of value, refinig catalysts account for about 33 % of the world market, coming just after environmental protection catalysts (40 %)
- refinery of the 21<sup>st</sup> century – high-performance non-poluting processes
- more active, selective and stable catalysts with lower production cost



Neste Oil reference margin  
(USD/bbl)

# Nanocatalysis

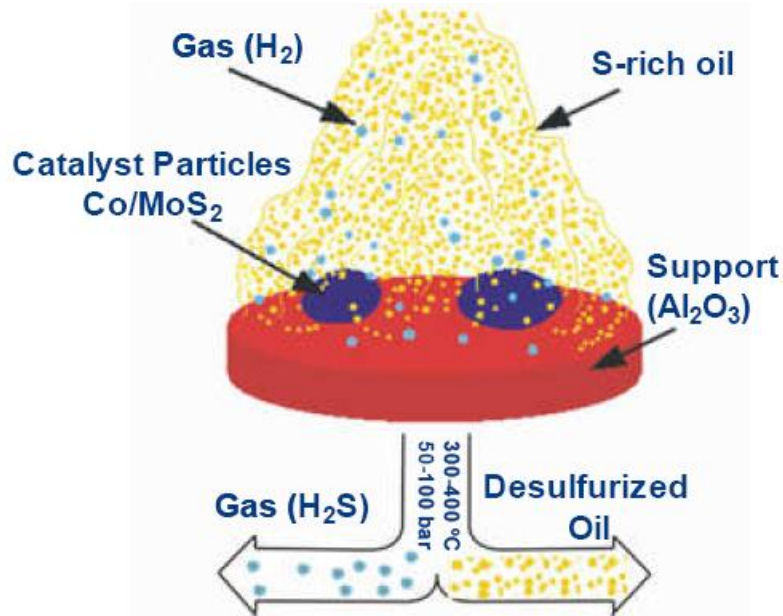
- it is expected to revolutionize the way catalysts are developed and prepared
- ability to design and characterize new nano-materials and predict their catalytic capabilities
- nanoparticles have a large surface to volume ratio



*The structure of a heterogeneous catalyst illustrating the length scales and complexity involved in a heterogeneous catalyst*

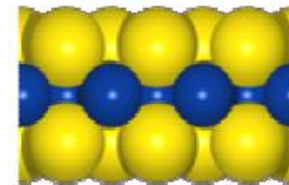
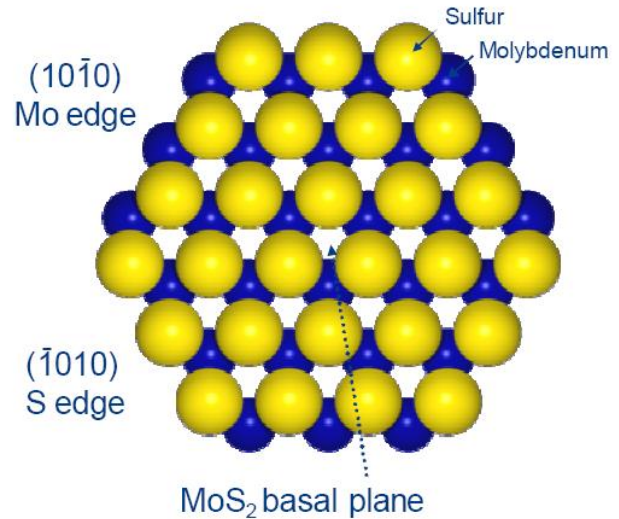
# HydroDeSulfurization Process (HDS)

Regulatory push sulphur in diesel requires more hydrotreating

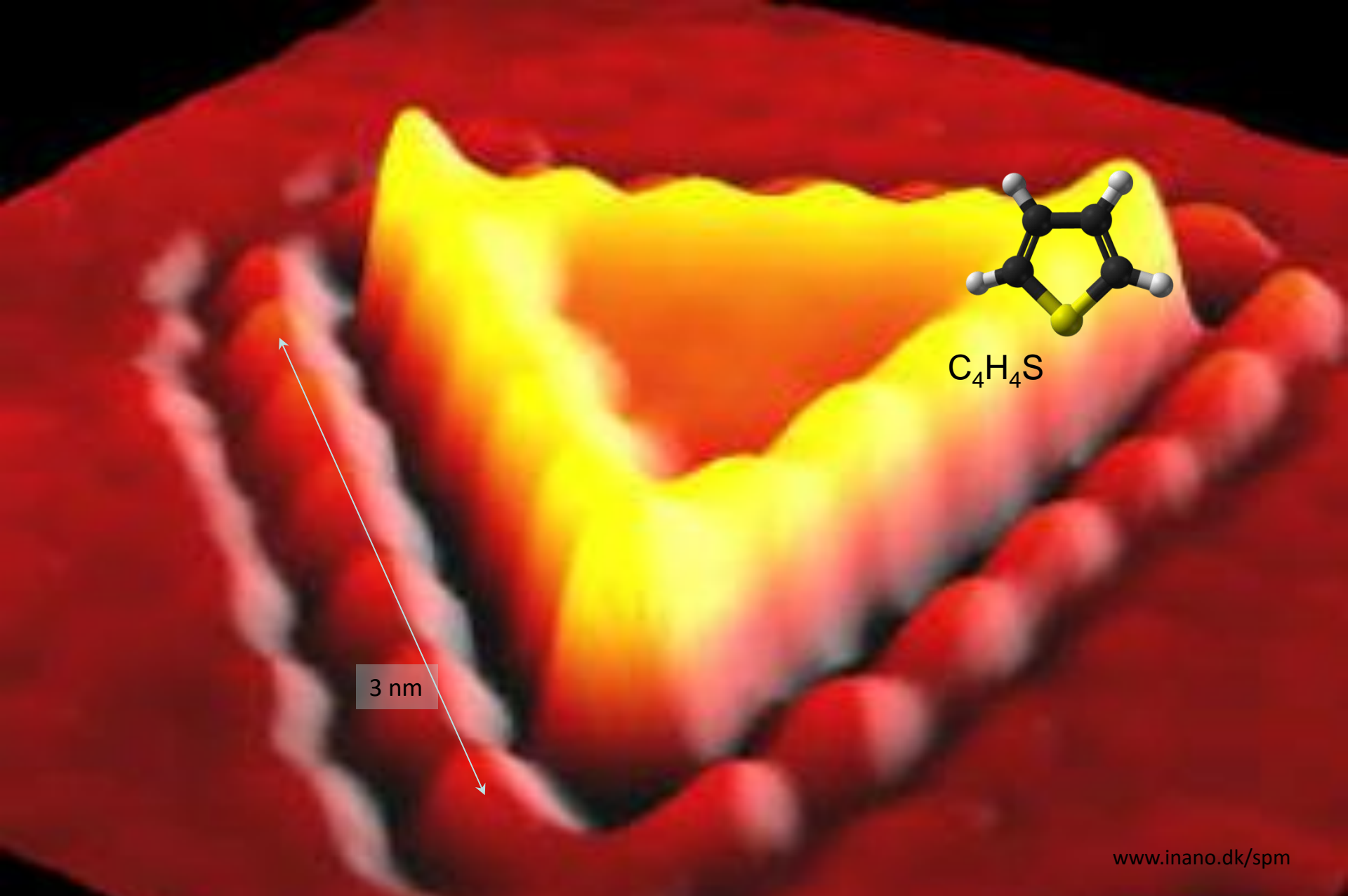


*In-situ* EXAFS measurements:  
single-layer MoS<sub>2</sub>-like, ~10-20 Å at 400 °C

## Nano-clusters of MoS<sub>2</sub>



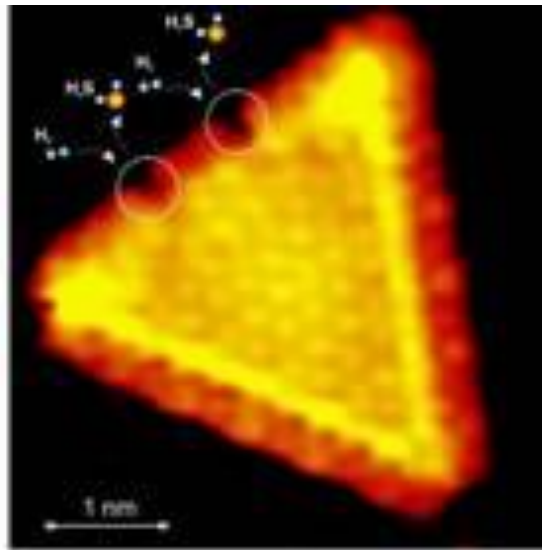
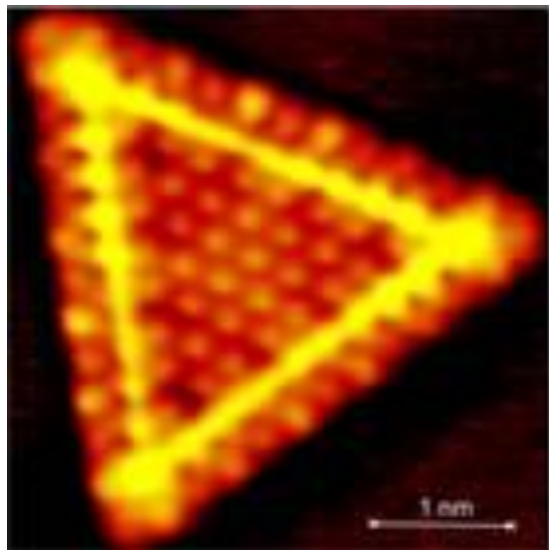
Mo-edge  
(0%)



[www.inano.dk/spm](http://www.inano.dk/spm)

Thiophene adsorption on  $MoS_2$  nanoclusters





Left: Atom-resolved STM image of an MoS<sub>2</sub> nanocluster which is active as catalyst for removal of S from crude oil.

The cluster is 3 nm wide and consists of 78 Mo atoms and 204 S atoms.

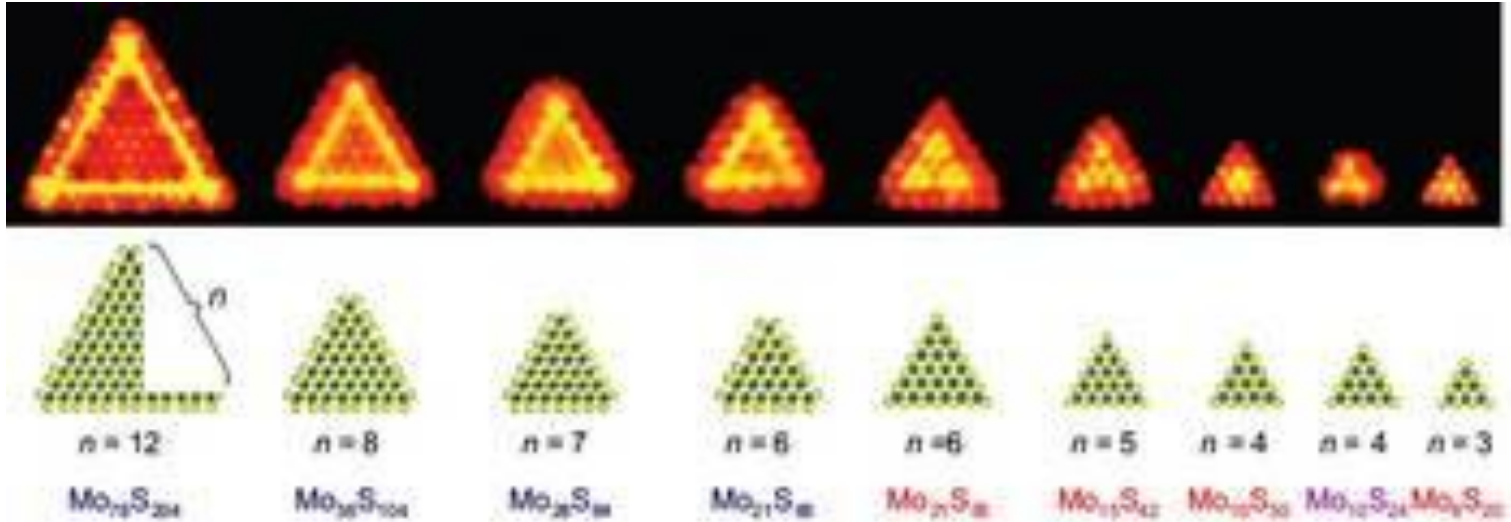
Right: An STM image of the MoS<sub>2</sub> particle in its catalytically active state. Circles indicate single S atoms that have been removed by reaction with hydrogen gas.

The illustration shows an atom-resolved STM image of a triangular ~3 nm wide MoS<sub>2</sub> particle supported on a Au support. **Only the edges of the nanoparticles are reactive.** The STM studies have revealed the exact atomic structure of the edges, and have shown that sulfur vacancies form on these edges. Using the STM it has been possible directly followed the first step of a hydrodesulfurization reaction occurring on the edges of the triangular MoS<sub>2</sub> nanoclusters, which showed that the sulfur vacancies on the edges have the ability to bond S-bearing molecules and subsequently cleave C-S bonds in a catalytic process.

Additionally, the studies have revealed the surprising catalytic importance of so-called metallic brim states of MoS<sub>2</sub>, which are one-dimensional edge states present only on the edges of MoS<sub>2</sub>.

The metallic character of the brim states present adjacent to the cluster edges can catalyze the hydrogenation and then C-S scission of sterically hindered molecules, and **by optimizing the effect of the brim states it has been possible to make the hydrotreating catalyst more active.**

This is an example on how nanotechnology discoveries performed under controlled laboratory conditions can successfully assist the development of real technical catalysts operating in industrial plants.



## A sequence of STM images of MoS<sub>2</sub> nanoparticles with a varying size

The control of nanoparticle size in Mo(Co, Ni)S<sub>2</sub>-based catalyst may also offer new opportunities to optimize the catalytic reactivity; the structure (and in particular the edge structure and therefore the reactivity) changes as the size of the MoS<sub>2</sub> nanoparticles.

Current efforts are aimed at elucidating the optimum nanoparticles size for hydrotreating reaction of severely sterically hindered molecules.