

Primjena najbolje raspoloživih tehnika u procesu kreiranja

Knežević, Monika

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:784011>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Monika Knežević

ZAVRŠNI RAD

Sisak, srpanj 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Monika Knežević

Primjena najbolje raspoloživih tehnika
u procesu kreiranja

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: Doc. dr. sc. Tamara Holjevac Grgurić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Doc. dr. sc. Tahir Sofilić – predsjednik

Doc. dr. sc. Tamara Holjevac Grgurić – član

Doc. dr. sc. Ivan Brnardić – član

Izv. prof. dr.sc. Stjepan Kožuh – zamjenski član

Sisak, srpanj 2015.

ZAHVALA

Zahvaljujem svima koji su svojim prijedlozima i savjetima pridonijeli izradi ovog rada, a posebno svojoj mentorici doc.dr.sc. Tamari Holjevac Grgurić na uloženom vremenu, pomoći i strpljenju. Zahvaljujem se svim nastavnicima Fakulteta na suradnji i stečenim znanjima. Također, velika hvala mojoj obitelji i prijateljima na pruženoj podršci i razumijevanju.

SAŽETAK

Nafta je najvažniji energent današnjice, koji se tehnološki složenim rafinerijskim procesima prerađuje u uporabne tržišne proizvode. S obzirom na sve veće zahtjeve tržišta za kvalitetnijim i ekološki prihvatljivim proizvodima, s manjim sadržajem sumpora te strože regulative o smanjenju emisija u okoliš, rafinerije prolaze znatne promjene i restrukturiranja te se prilagođavaju provedbi najbolje raspoloživih tehnika, NRT, u skladu s preporukama Direktive 2010/75/EU Europskog parlamenta i Vijeća o industrijskim emisijama, s ciljem smanjenja štetnih emisija iz rafinerijskih proizvodnih procesa. Ključne NRT tehnike obuhvaćaju povećanje energetske učinkovitosti rafinerija, smanjenje emisija u zrak (sumpornih oksida, dušikovih oksida, hlapivih organskih spojeva, čestica, itd.) te emisija u vodu i tlo.

U ovom radu dan je prikaz procesa odvajanja, preradbe i obradbe sirove nafte, s posebnim osvrtom na proces katalitičkog krekiranja u fluidiziranom sloju, FCC, te primjeni odgovarajućih NRT tehnika.

Ključne riječi: preradba nafte, katalitičko krekiranje, najbolje raspoložive tehnike

BEST AVAILABLE TECHNIQUES FOR THE REFINING OF MINERAL OIL AND GAS – CRACKING

ABSTRACT

The crude oil is today the most important energy resource, that is processed and transformed to the commercial products in different refining facilities. Refining industry undergone considerable changes because of higher Global market demands for the low-sulphur and environmentally friendly products, as well as stricter ecological regulations, according to Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council on industrial emissions. Best Available Techniques for the Refining of Mineral Oil and Gas, BAT, cover environmental management systems, higher energy efficiency, minimization of emissions to air (sulphur oxides, nitrogen oxides, volatile organic compounds, particles, etc.), water and soil.

In this paper, different process techniques for the separation and conversion of crude oil are presented, but special emphasis is given to BAT for the fluid catalytic cracking process, FCC.

Keywords: Refining of Mineral Oil, Catalytic Cracking, Best Available Techniques

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Nafta	2
3. Procesi prerade sirove nafte	8
3.1. Procesi kreiranja	9
3.1.1. Katalitičko kreiranje	10
4. Emisije u rafinerijama	13
4.1. Emisije pri procesu katalitičkog kreiranja	15
5. Primjena najboljih raspoloživih tehnika (NRT) na proces katalitičkog kreiranja u fluidiziranom sloju	17
5.1. Hidroobradba sirovine	17
5.2. Izbor katalizatora	19
5.3. Tehnike za smanjenje emisija dušikovih oksida	19
5.3.1. Primarne tehnike	19
5.3.2. Sekundarne tehnike	21
5.4. Tehnike za smanjenje emisije čestica	23
5.4.1. Primarne tehnike	23
5.4.2. Sekundarne tehnike	23
5.5. Tehnike za smanjenje emisija sumpornih oksida	25
5.5.1. Primarne tehnike	26
5.5.2. Sekundarne tehnike	26
5.6. Tehnike za smanjenje emisija ugljik(II)-oksida	27
5.7. Tehnike za smanjenje emisija u vodu i tlo	28
6. Zaključak	29
7. Literatura	30

1. UVOD

Rafinerije su kompleksna industrijska postrojenja za preradbu sirove nafte s ciljem dobivanja komercijalnih proizvoda visoke kvalitete: goriva (benzinska, dizelska, turbinska i mlazna), loživih ulja, mineralnih mazivih ulja, naftnog koksa, bitumena, parafinskog voska, ukapljenog naftnog plina te sirovina za petrokemijsku industriju. S obzirom na velike količine sirovina, međuproizvoda i proizvoda, rafinerije su veliki potrošači energije i vode te jedan od najvećih industrijskih zagađivača okoliša. Zahtjevi tržišta za što kvalitetnijim proizvodima i sve strože regulative o emisijama u okoliš nameću rafinerijama potrebu za modernizacijom i restrukturiranjem u skladu s preporukama Direktive 2010/75/EU Europskog parlamenta i Vijeća o industrijskim emisijama, koja definira objedinjeni pristup kontroli utjecaja industrijskih emisija u zrak, vodu i tlo, i referentnog dokumenta o najboljim raspoloživim tehnikama za rafiniranje mineralnih ulja i plina, RDNRT, od 9. listopada 2014. Referentni dokumenti omogućuju provedbu i poštivanje sustava gospodarenja i upravljanja okolišem s ciljem primjene optimalnih i održivih tehnologija, kontrole kvalitete ulaznih sirovina, povećanja energetske učinkovitosti, smanjenja štetnih emisija, smanjenja otpada i povećanja udjela obnovljivih izvora energije. RDNRT dokument za rafinerije također sadrži i elemente iz drugih IPPC dokumenata (RDNRT dokumenti o skladištenju, o monitoringu, o hlađenju u industriji te o uređajima za loženje).

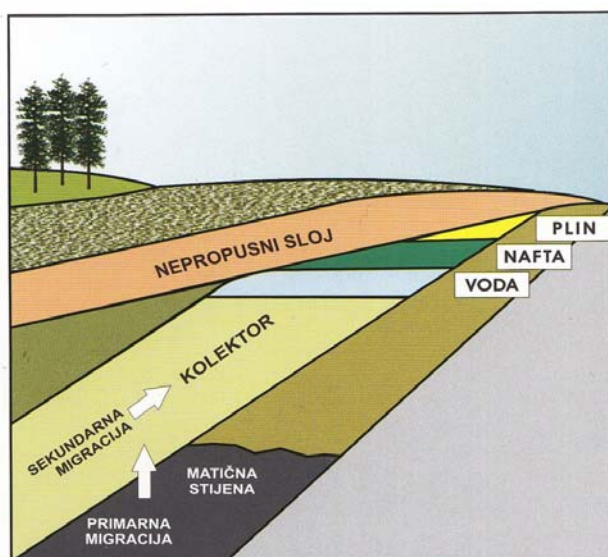
Glavna onečišćenja iz rafinerije čine emisije u zrak, tlo i vodu. Na svakih milion tona prerađene sirove nafte rafinerije ispuštaju 20-820 tisuća tona ugljik(II)-oksida, 60-700 tona dušikovih oksida, NO_x , 10-3000 tona čestica, 30-6000 tona sumpornih oksida, SO_x te 50-6000 tona hlapivih organskih spojeva, HOS. Također se stvara 0.1-5 miliona tona otpadne vode te 10-2000 tona otpada. Emisije unutar svake pojedine rafinerije ovise o njenoj konfiguraciji, procesnim jedinicama i načinu njihove integracije u cjelinu, ali također i o različitim zakonodavnim okvirima. Stoga, referentni dokument definira smjernice i okvir za primjenu tehnologija, izgradnju, rad i održavanje procesnih jedinica i mora se prilagoditi svakoj pojedinoj lokaciji. Primjena NRT tehnika kod rafinerija, prvenstveno se odnosi na izdavanje okolišnih dozvola za nove procesne jedinice ili cijela postrojenja, ili za ishođenje dozvola za postojeća postrojenja. Provedba NRT-a može biti vrlo teška s obzirom na tehničku složenost rafinerijskih procesa. Implementacija NRT tehnika u rafinerijama najvažnija je u smislu povećanja energetske učinkovitosti, smanjenja emisije NO_x , SO_x , čestica, hlapivih organskih spojeva te onečišćenja voda. Povećanjem energetske učinkovitosti rafinerijskih procesa smanjuju se emisije svih štetnih tvari koje nastaju izgaranjem, što je moguće ostvariti proširenjem integracije i regeneracije topline u cijeloj rafineriji. S obzirom da se na tržištu sve teže dolazi do niskosumporne nafte i sve se više prerađuje teža nafta, gospodarenje sumporom predstavlja veliki izazov za rafinerije. Najveći izvori emisija sumpornih oksida, SO_x , u rafineriji su goriva koja sadrže sumporne spojeve, zatim regeneratori u procesu katalitičkog kreiranja, jedinice za proizvodnju bitumena, koksiranje, kalcinaciju, jedinice za obradu aminom, za izdvajanje elementarnog sumpora, baklje, itd. Proizvodi preradbe nafte također sadrže sumporne spojeve u određenoj koncentraciji, što također doprinosi emisijama SO_x , pri njihovoj komercijalnoj uporabi. Nadalje, važno je primijeniti tehnike i za smanjenje emisija dušikovih oksida, NO_x , čestica i hlapivih organskih spojeva, HOS-a, koje uglavnom nastaju u kotlovima, plinskim turbinama, pećima te procesnim jedinicama za katalitičko kreiranje, koksiranje, itd.

U ovom radu dan je prikaz osnovnih procesa preradbe sirove nafte i emisija u zrak, vodu i tlo, koje nastaju pri različitim rafinerijskim procesima. Poseban naglasak stavljen je na primjenu NRT tehnika na proces katalitičkog kreiranja u fluidiziranom sloju, FCC (engl. *Fluid Catalytic Cracking*), kao jednog od značajnijih izvora emisija u rafineriji.

2. NAFTA

Nafta je smjesa različitih ugljikovodika te manjih koncentracija sumporovih, dušikovih, kisikovih organskih spojeva te teških metala. Postoje dvije teorije o postanku nafte: organska i anorganska teorija. Danas je općeprihvaćena organska teorija postanka nafte te se nafta često naziva i „fosilom u tekućem stanju“. [1-3]

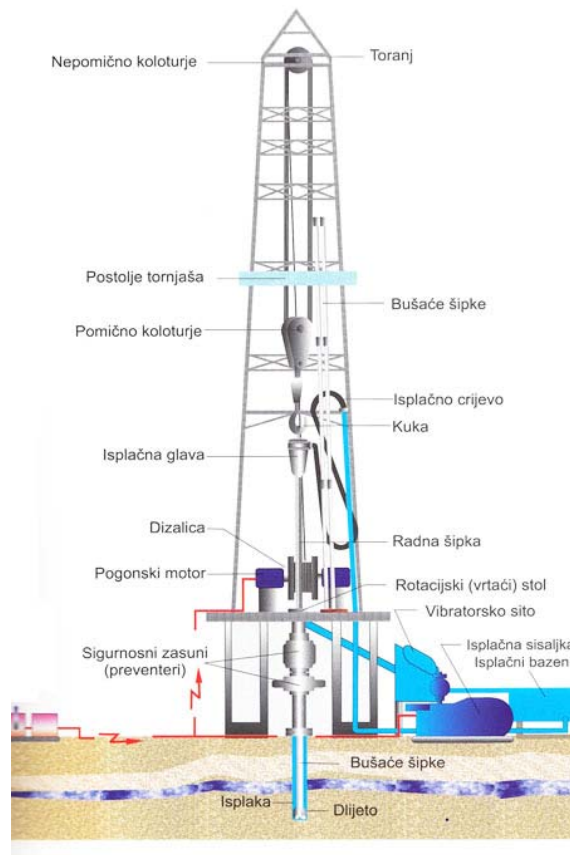
Organska teorija postanka nafte podrazumijeva nastajanje nafte od ostataka organskih tvari biljnog i životinjskog podrijetla. Goleme količine organizama koji su živjeli u zatvorenim morima i jezerima, ugibale su i padale na tlo. U uvjetima bez kisika te uz povišenu temperaturu i tlak, djelovanjem bakterija, tijekom dugog vremenskog razdoblja i složenih kemijskih procesa, došlo je do stvaranja tekućih ugljikovodika, nafte. Dio tekućih ugljikovodika pod utjecajem temperature pretvorio se u plinovite ugljikovodike, prirodni plin. Pojava nafte u sedimentnim stijenama starija je više od 500 milijuna godina. Nafta i prirodni plin nastaju u matičnim stijenama. Iz matičnih stijena nafta i prirodni plin migriraju u kolektore, propusne stijene koje čine ležišta nafte, i koje su s gornje strane uglavnom prekrivene nepropusnim slojem, uslijed čega nafta ne izbija samostalno na površinu (slika 1.). [4]



Slika 1. Ležište i migracija nafte i prirodnog plina [4]

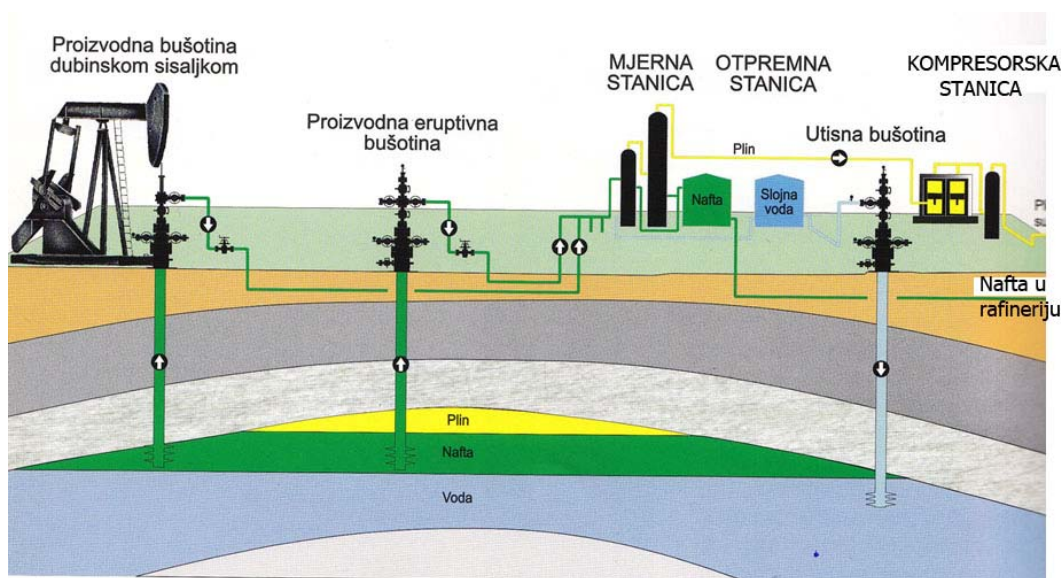
Nafta se eksploatira bušenjem ležišta te potiskivanjem do površine, gdje se sabire i odvodi cjevovodima, tankerima ili cisternama do rafinerija. S obzirom na podrijetlo i nalazište, nafta se može razlikovati po kemijskom sastavu, gustoći, vrelištu te drugim fizikalno-kemijskim svojstvima. [5, 6] Ta svojstva znatno utječu na sastav nafte, procesne čimbenike preradbe nafte i kvalitetu konačnih proizvoda. Postoje različite metode pronalaženja ležišta nafte i određivanja njegova ekonomskog potencijala. Najčešće metode koje se koriste su gravimetrija, seizmička istraživanja, magnetometrija te druge metode. Korištenjem rezultata geoloških i geofizičkih mjerenja donosi se odluka o lokaciji bušotine, dubini te tehnologiji izrade bušačkog postrojenja.

Da bi se nafta mogla vaditi iz dubina većih od 1000 m, potrebno je postaviti složeno bušaće postrojenje, što obuhvaća bušači toranj, pogonske motore, dizalice, sustav za isplaku, alate za bušenje itd. (slike 2., 3.). [4, 7, 8]



Slika 2. Shematski prikaz bušaćeg postrojenja [4]

Prosječni kemijski sastav nafte dan je tablicom 1. Nafta je uglavnom smjesa ugljikovodika, alkana, izoalkana, cikloalkana, aromata, nezasićenih ugljikovodika te hibridnih ugljikovodika u različitim udjelima. S obzirom na velike udjele ugljikovodika, nafta ima vrlo visoke vrijednosti topline izgaranja, $\sim 42 \times 10^3$ kJ/kg, no zbog velikih razlika u sastavu i tlaku para pojedinih komponenti, nafta se ne može direktno koristiti kao gorivo. Da bi se dobio proizvod s uporabnom vrijednošću, nafta se mora razdvojiti u zasebne frakcije, užeg područja vrenja, koje se potom dodatno prerađuju. [9, 10] Udio sumporovih spojeva prosječno iznosi 0.1 – 2 % mas., dušikovih 0.02 – 1.5 % mas., kisikovih do 2 % mas., dok je udio teških metala 0.01 – 0.03 % mas.



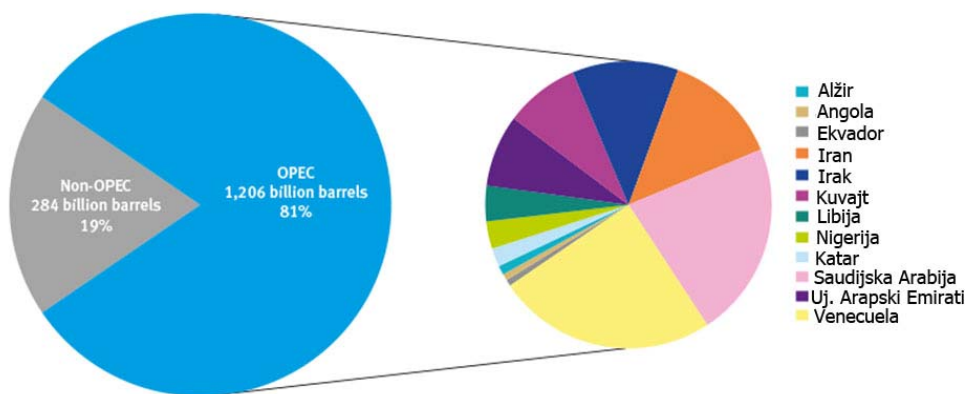
Slika 3. Proces proizvodnje nafte [4]

Tablica 1. Prosječni sastav nafte (komercijalni tip nafte: Ponca City, Oklahoma, SAD) []

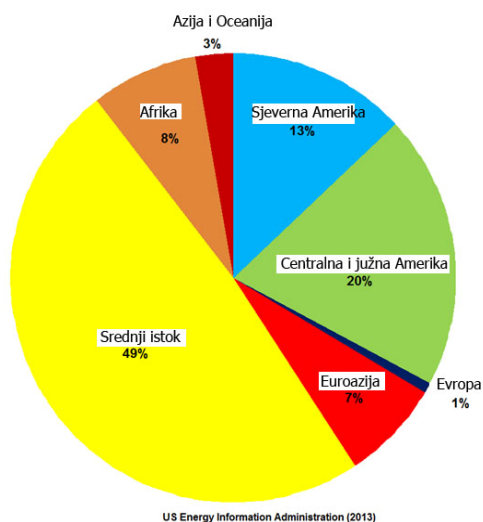
Sastav	Maseni udio (% mas.)
1. Alkani	
n-alkani	14
izoalkani	18
2. Supstituirani cikoalkani	
alkilirani ciklopentan	10
alkilirani cikloheksan	6
dicikloalkani	5
3. Aromatski i hibridni ugljikovodici	
alkilirani benzen	18
alkilirani naftalen	17
policiklički aromati	4
aromati-cikloalkani	5
fluoreni	3

Ukupne svjetske pridobive rezerve nafte, prema procjenama, iznose 191×10^{12} l (1 646 biliona barela). [11] Najveći udio svjetskih pridobivih rezervi nafte, nalaze se u Venezueli, Saudijskoj Arabiji te u Kanadi. Venezuela i Saudijska Arabija članice su OPECa, međunarodne organizacije zemalja izvoznica nafte, koja je utemeljena s ciljem ujednačavanja naftne politike zemalja članica te kontrolom tržišta i cijene nafte. Ostale zemlje članice OPECa su: Alžir, Angola,

Ekvador, Irak, Iran, Kuvajt, Libija, Nigerija, Katar i Ujedinjeni Arapski Emirati. Raspodjela svjetskih pridobivih rezervi nafte prikazana je na slici 4. Ako promotrimo raspodjelu po regijama, najveći udio pridobivih rezervi nafte nalazi se na Srednjem Istoku, u Aziji (slika 5.). [12]



Slika 4. Raspodjela svjetskih pridobivih rezervi nafte između članica OPECa [11]

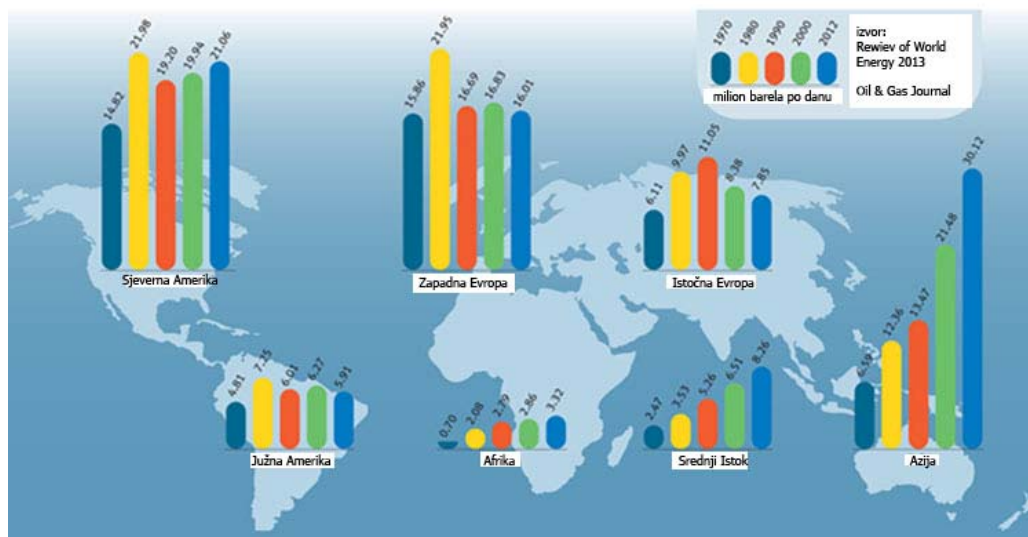


Slika 5. Raspodjela pridobivih rezervi nafte po regijama [12]

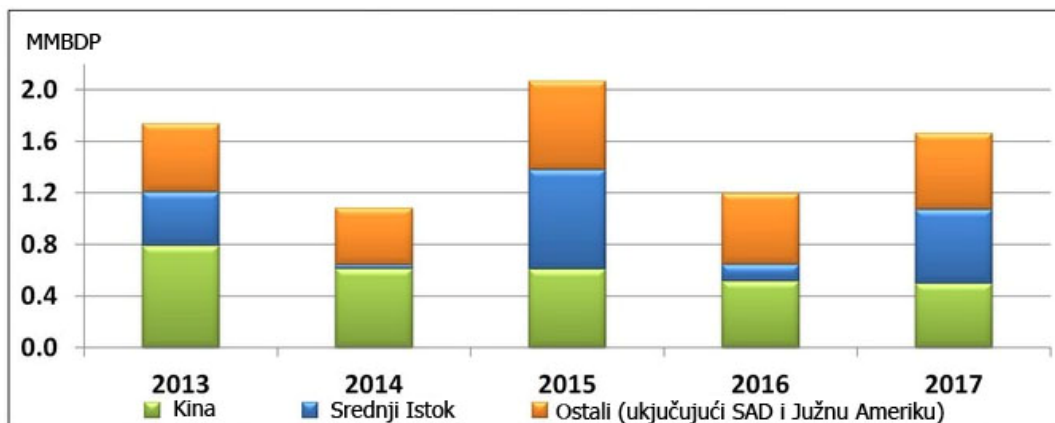
Najveći svjetski proizvođači nafte, odnosno najveći rafinerijski kapaciteti za preradbu sirove nafte, smješteni su u Sjedinjenim Američkim Državama, Saudijskoj Arabiji te Rusiji (tablica 2., slika 6.). [12, 13] Predviđeni rast rafinerijskih kapaciteta prikazan je slikom 7. [14] U Republici Hrvatskoj nalaze se dvije rafinerije za preradu sirove nafte, u Sisku i Rijeci. Prema podacima za 2013. godinu, ukupna proizvodnja iznosila je $3,27 \times 10^6$ l/dan (20000 barela/dan). [12, 15]

Tablica 2. Najveći svjetski proizvođači nafte (podatci za 2013. godinu) [12]

Zemlja	Proizvedena količina (l/dan)
SAD	$2,02 \times 10^9$
Saudijska Arabija	$1,92 \times 10^9$
Rusija	$1,76 \times 10^9$
Kina	$7,29 \times 10^8$
Kanada	$6,67 \times 10^8$
Ujedinjeni Arapski Emirati	$5,63 \times 10^8$
Iran	$5,22 \times 10^8$
Irak	$5,00 \times 10^8$
Meksiko	$4,75 \times 10^8$
Kuvajt	$4,60 \times 10^8$
Brazil	$4,41 \times 10^8$
Venezuela	$4,40 \times 10^8$

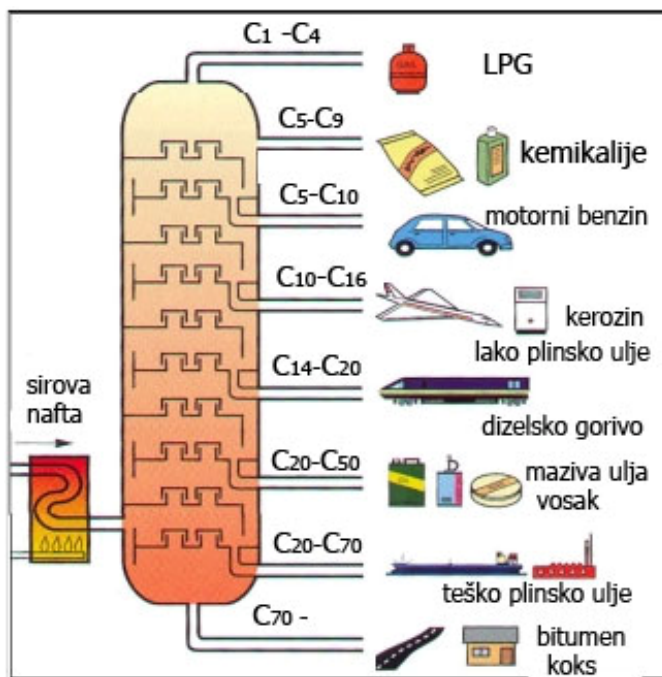


Slika 6. Rafinerijski kapaciteti u svijetu [13]



Slika 7. Predviđanje rasta rafinerijskih kapaciteta; MMBDP – miliona barela po danu (1 barel – 158,9 l) [14]

Najvažniji proizvodi koji se mogu dobiti preradbom nafte su: goriva (benzinska, dizelska, turbinska i mlazna), loživa ulja (lako i teško), mineralna maziva ulja, naftni koks, bitumen, parafinski vosak, ukapljeni naftni plin te sirovine za petrokemijsku industriju (slika 8.). [16,17, 18]



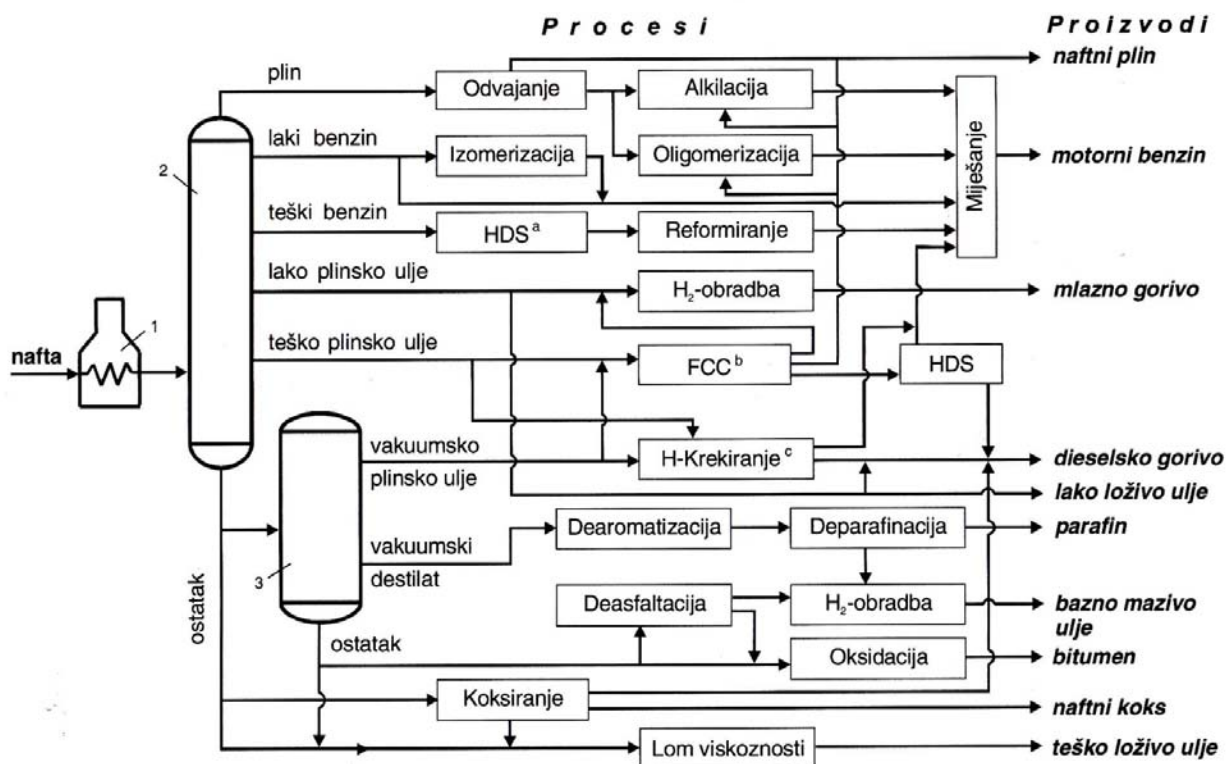
Slika 8. Proizvodi preradbe sirove nafte [16]

3. PROCESI PRERADBE SIROVE NAFTE

Preradba sirove nafte odvija se u rafinerijama, koje ovisno o procesnim jedinicama mogu biti različitih stupnja složenosti. Temeljni rafinerijski procesi i proizvodi prikazani su slikom 9. [17-20]

Procese preradbe nafte moguće je razvrstati u tri skupine:

- procesi odvajanja (separacijski procesi)
- procesi pretvorbe (konverzijski procesi)
- procesi obradbe (proces čišćenja)



Slika 9. Temeljni procesi i proizvodi preradbe nafte: 1 – peć, 2 – atmosferska destilacija, 3 – vakuumaska destilacija, a – hidrodesulfurizacija, b – katalitičko krekiranje, c – hidrokreiranje [17]

Procesi odvajanja nazivaju se još i primarnim procesima, a uključuju procese preradbe nafte kojima se komponente nafte odvajaju prema njihovim fizikalnim svojstvima, bez promjena strukture i veličine molekula ugljikovodika. Najvažniji proces odvajanja je destilacija (atmosferska, vakuumska destilacija i destilacija vodenom parom), a manje su zastupljeni procesi ekstrakcije, adsorpcije, kristalizacije, itd. [17, 21]

Procesi pretvorbe, sekundarni procesi, su procesi u kojima dolazi do promjene veličine i/ili strukture molekula ugljikovodika. U procese pretvorbe spadaju procesi cijepanja većih u manje molekule (parno krekiranje, toplinsko krekiranje, katalitičko krekiranje, hidrokrekiranje), pregradnja molekula (reformiranje, izomerizacija) te povećanje molekulne mase ugljikovodika (alkilacija, oligomerizacija i polimerizacija). [17, 22]

Procesi obradbe, odnosno procesi čišćenja, dijele se na procese obradbe vodikom (hidrodesulfurizacija, hidrogenacija), oksidaciju destilacijskih ostataka (oksidacija tiola, proizvodnja bitumena), procese pri dobivanju mineralnih baznih ulja (dearomatizacija, deparafinacija, deasfaltizacija) i kemijske metode (sulfonacija, odvajanje aromata, odvajanje izoparafina i n-parafina kompleksiranjem s ureom). [17, 23]

3.1. Procesi krekiranja

Procesi krekiranja su procesi pretvorbe koji podrazumijevaju niz postupaka razgradnje viših ugljikovodika u niže, s ciljem povećanja iscrpka na frakcijama nižeg vrelišta i veće uporabne vrijednosti te veće komercijalne isplativosti. Razlikujemo četiri osnovne vrste krekiranja, toplinsko, parno, katalitičko i hidrokrekiranje. [17, 24, 25]

Toplinsko krekiranje je postupak pri kojem se ugljikovodici cijepaju isključivo toplinskim djelovanjem, bez utjecaja katalizatora. Najzastupljeniji procesi toplinskog krekiranja su koksiranje i lom viskoznosti. Toplinsko krekiranje se uglavnom koristi za pretvorbu ostataka atmosferske i vakuumske destilacije u benzin, dizelsko gorivo te petrolejski koks. [17]

Parno krekiranje je nekatalitički postupak čiji su proizvodi osnovne sirovine za proizvodnju petrokemijskih međuproizvoda i polimera. Tijekom procesa, zasićeni se ugljikovodici, najčešće etan, propan, butan, benzin i lako plinsko ulje, prevode u nezasićene ugljikovodike etilen, propilen, buten, butadien i aromatske ugljikovodike, osnovne sirovine za petrokemijsku industriju. [17]

Proces hidrokrekiranja podrazumijeva pretvorbu naftnih ostataka s visokim udjelom aromatskih i poliaromatskih ugljikovodika u prisustvu vodika. Pri procesu hidrokrekiranja upotrebljava se difunkcionalni katalizator, kojim se istodobno kataliziraju reakcije razgradnje, hidrogenacije i izomerizacije ugljikovodika. Postupak hidrokrekiranja koristi se za pretvorbu teškog plinskog ulja u lako plinsko ulje i dizelsko gorivo, plinskih ulja u benzin te benzina u ukapljeni naftni plin. [17]

Proces **katalitičkog krekiranja** je danas najčešći i najvažniji proces krekiranja u svim novijim rafinerijama.

3.1.1. Katalitičko kreiranje

Proces katalitičkog kreiranja podrazumijeva pretvorbu teških plinskih ulja i vakuumskih plinskih ulja u benzin visokog oktanskog broja (OB), što znači u proizvod s većim udjelom aromata (~ 30 % mas.) te većim udjelom nezasićenih ugljikovodika, alkena. [17, 26, 27] Sirovine u procesu katalitičkog kreiranja su frakcije vrelišta između 200 – 500 °C. Uz vakuum i teško plinsko ulje, kao sirovine u procesu katalitičkog kreiranja također se mogu koristiti i proizvodi sekundarnih procesa preradbe nafte; plinsko ulje koksiranja, plinsko ulje toplinskog kreiranja i plinsko ulje hidrokreiranja. Glavni proizvodi procesa katalitičkog kreiranja su benzinska frakcija, plinovi bogati na propenu, butenu i izobutanu te katalitičko (cikličko) ulje koje se koristi kao komponenta za namješavanje dizelskih i motornih goriva. Promjena sastava i strukture prisutnih ugljikovodika ostvaruje se sljedećim reakcijama, kataliziranim sintetičkim zeolitima:

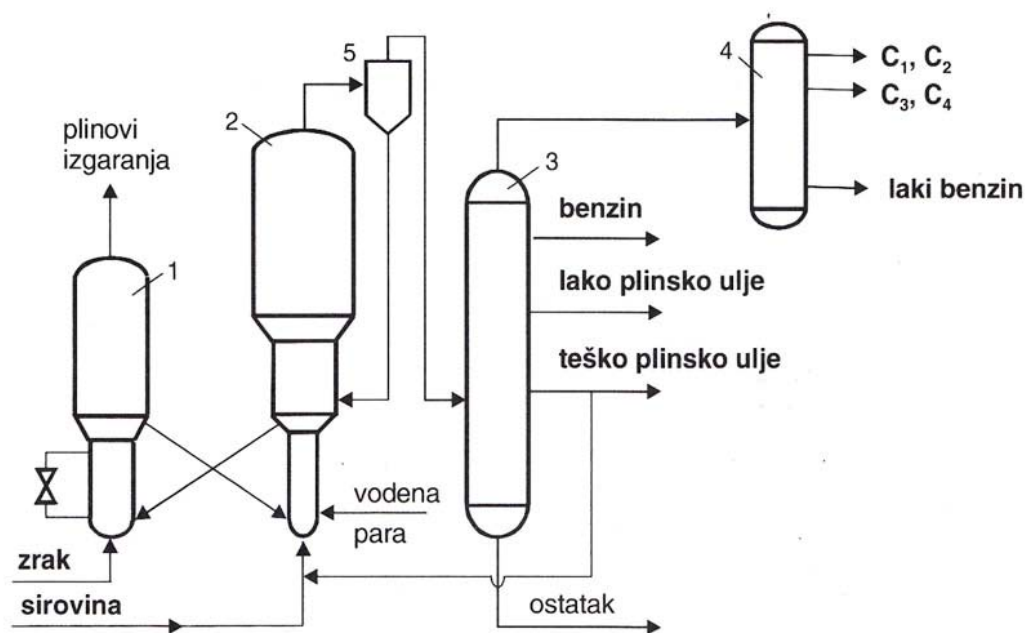
- smanjenjem molekulne mase,
- dehidrogenacijom,
- nastajanjem alkena,
- nastajanjem aromatskih ugljikovodika,
- izomerizacijom te
- koksiranjem.

Postrojenja za katalitičko kreiranje mogu biti s nepokretnim slojem katalizatora (engl. „fixed bed“), s pokretnim slojem katalizatora (engl. „moving bed“) i s fluidiziranim slojem katalizatora (engl. „fluid bed“). Najznačajniji proces katalitičkog kreiranja je proces kreiranja u fluidiziranom katalitičkom sloju, FCC (slika 10., 11.).



Slika 10. Jedinica za proces katalitičkog kreiranja u fluidiziranom sloju, FCC [26]

U procesu katalitičkog kreiranja u fluidiziranom sloju, FCC, sirovina se predgrijava do 400 °C i dozira u cijevni dio reaktora. [17] U reaktoru se miješa s vrućim obnovljenim katalizatorom uz male količine vodene pare i zagrijava u fluidiziranom sloju do temperature 540 °C, pri kojoj se odvija reakcija kreiranja. Dolazi do vrlo brze reakcije kreiranja, isparavanja i nagle ekspanzije u reaktoru, uslijed čega se odvaja katalizator, što sprječava i usporava stvaranje sekundarnih procesa, odnosno nus-produkata i taloženje koksa na katalizatoru. Tijekom reakcije kreiranja, kao nus-produkt nastaje koks koji se taloži na površini katalizatora, čime se smanjuje katalitička aktivnost i vijek trajanja katalizatora. Katalizator sadrži do 1 % mas. nataloženog koksa i kao takav se skuplja na dnu reaktora (zona stripiranja) te odvodi u regenerator, gdje se koks spaljuje pri visokim temperaturama. Obnovljeni katalizator vraća se ponovo u proces. Proizvodi kreiranja odvođuju se s vrha reaktora u ciklon, gdje se odvajaju čestice zaostalog usitnjenog katalizatora (2-3 % mas. od ukupne količine katalizatora). Proizvodi se dalje uvode u destilacijsku kolonu (frakcionator), gdje se pojedine frakcije odvajaju prema različitom vrelištu. U dobivenim frakcijama najzastupljeniji je benzin. Dio benzinske frakcije s nižim vrelištem, do 125 °C, može se preraditi procesom katalitičkog reformiranja u reformat-benzin, dok se dio s višim vrelištem i višim udjelom sumpora i aromatskih ugljikovodika, nakon uklanjanja sumporovih spojeva, dodaje se izravno motornom benzinu. Frakcija lakog plinskog ulja komponenta je dizelskog goriva ili loživog ulja. Frakcija teškog plinskog ulja, kao i ostatak s dna kolone su sirovine u procesu koksiranja, pri dobivanju konačnog proizvoda koksa (slike 9., 11.).



Slika 11. Shematski prikaz procesa katalitičkog kreiranja u fluidiziranom sloju (FCC):
1- regenerator, 2- reaktor, 3, 4- destilacijska kolona, 5 – ciklon [17]

Sam regenerator ima dvije osnovne uloge u procesu: obnavljanje katalizatora i osiguravanje topline za krekiranje sirovine. Proces izgaranja u regeneratorsu može se odvijati na dva načina: potpunim i djelomičnim izgaranjem. Kod potpunog izgaranja, kisik je komponenta u suvišku te je pri većoj koncentraciji koksa jače izgaranje i oslobađa se veća količina topline. Pri djelomičnom izgaranju, komponenta u suvišku je ugljik, sav kisik se troši na izgaranje te se pri većoj koncentraciji koksa, stvara veća koncentracija ugljik(II)-oksida, CO, i manja količina topline. Potpuno izgaranje moguće je ostvariti pri visokim temperaturama ($> 640\text{ }^{\circ}\text{C}$). Pri regeneraciji na nižim temperaturama, dimni plinovi sadrže sve tri komponente u znatnim koncentracijama (O_2 , CO, CO_2) te je stoga cilj voditi proces pri što višoj temperaturi. Da bi se to moglo, potrebno je proces voditi ili u suvišku kisika, bez stvaranja CO (potpuno izgaranje) ili bez kisika, uz suvišak C, odnosno male količine CO (djelomično izgaranje). Stoga se proces s potpunim izgaranjem vodi uz kontrolu koncentracije stvorenog ugljik(II)-oksida (CO), koja mora biti unutar $35\text{-}250\text{ mg/Nm}^3$.

Kako bi se pospješila oksidacija ugljik(II)-oksida, CO, u ugljik(IV)-oksid, CO_2 , mogu se dodati promotori oksidacije CO u CO_2 . Time se omogućuje potpuno izgaranje i pri nižim radnim temperaturama procesa. Potpuno izgaranje uglavnom se koristi pri preradbi kvalitetnije sirove nafte, dok se za preradbu nafte koja sadrži veće koncentracije sumpornih, kisikovih i dušikovih spojeva koristi djelomično izgaranje. [28, 29] Dodavanje promotora (najčešće na bazi platine), uz oksidaciju CO, istovremeno će poticati i oksidaciju dušika, čime se povećava koncentracija dušikovih oksida, NO_x . Stoga je potrebno optimirati količinu dodanog promotora, obzirom na odnos nastajanja dušikovih oksida, NO_x , i ugljik(II)-oksida, CO. Količina NO_x pri potpunom izgaranju mora biti u granicama $300\text{-}700\text{ mg/Nm}^3$ (uz suvišak $3\text{ }\%$ O_2).

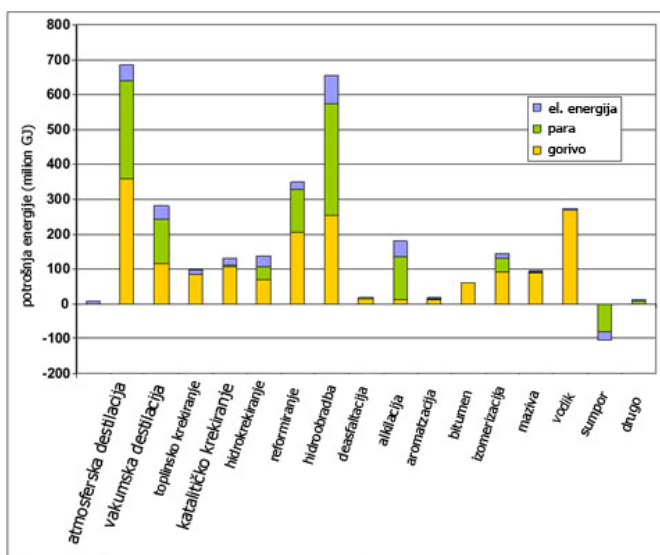
S obzirom na koncentraciju ugljik(II)-oksida u dimnim plinovima nakon djelomičnog izgaranja, ugljik(II)-oksid se koristi za regeneraciju energije i stvaranje pare u dodatnim uređajima, CO kotlovima. Njihova uporaba u konačnici rezultira s manjim emisijama CO i NO_x u odnosu na proces s potpunim izgaranjem. Emisije ugljik(II)-oksida, CO, su kod ovog procesa u granicama $50\text{-}400\text{ mg/Nm}^3$, najčešće oko 100 mg/Nm^3 (uz $3\text{ }\%$ O_2), dok su emisije dušikovih oksida, NO_x , $100\text{-}500\text{ mg/Nm}^3$. Način izgaranja u regeneratorsu pri FCC procesu ne utječe značajnije na emisije sumporovih oksida, SO_x . Potrošnja katalizatora i energije pri procesu katalitičkog krekiranja u fluidiziranom sloju, FCC, prikazana je tablicom 3.

Tablica 3. Potrošnja katalizatora i energije pri procesu katalitičkog krekiranja u fluidiziranom sloju [29]

Jedinica	Potrošnja
gorivo (MJ/t)	120 - 2000
potrošena para (kg/t)	30 - 90
proizvedena para (kg/t)	40 - 60
voda za hlađenje (m^3/t)	5 - 20
katalizator (kg/t)	0.4 - 2.5
električna energija (kWh/t)	8 - 50

4. EMISIJE U RAFINERIJAMA

Rafinerije su vrlo složene proizvodne cjeline koje rade s ogromnim količinama sirovina, međuproizvoda i proizvoda te su veliki potrošači energije i vode (slika 12.) Rafinerije čine i do 28 % ukupne energije potrošene u industrijskom sektoru. Rafinerijski procesi, transport i skladištenje uzrok su velikih emisija u zrak, vodu i tlo i smatraju se jednim od najvećih industrijskih zagađivača okoliša (slika 13.). [29, 30]

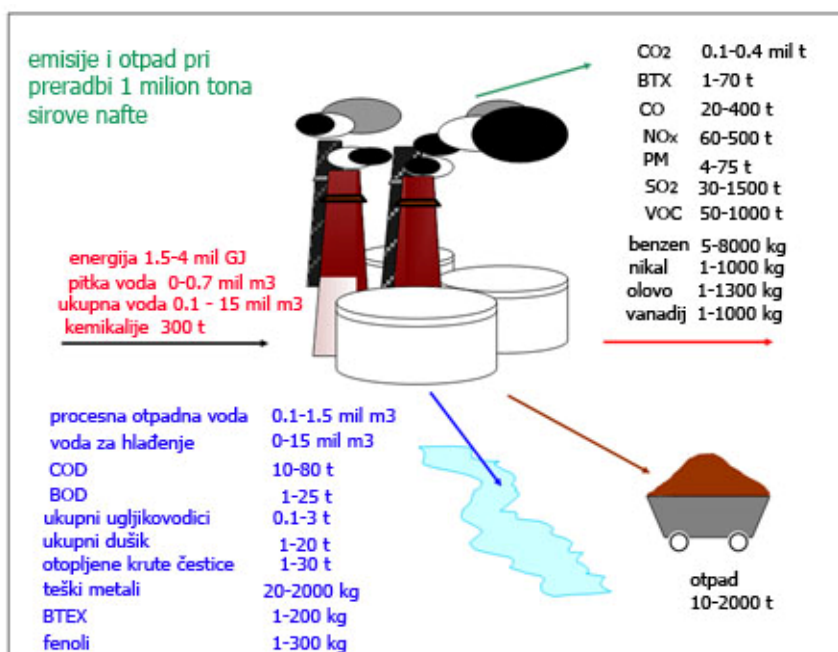


Slika 12. Potrošnja energenata pri različitim procesima u rafineriji [29]

S obzirom na razvoj ekoloških regulativa i novih zahtjeva tržišta za kvalitetnijim proizvodima, rafinerije se moraju restrukturirati i modernizirati, u skladu s preporukama Direktive 2010/75/EU Europskog parlamenta i Vijeća od 24. studenog 2010. o industrijskim emisijama, koja definiraju objedinjeni pristup kontroli utjecaja industrijskih emisija u zrak, vodu i tlo. [29, 30] Direktivom je uređen sustav dodjele okolišnih dozvola za industrijsko postrojenje i upravljanje procesima, što uključuje sustavnu primjenu najboljih raspoloživih tehnika, NRT (engl. *Best Available Techniques*, BAT). Okolišna dozvola izdaje se s ciljem cjelovite zaštite okoliša putem integriranog sprječavanja i kontrole onečišćenja, osiguravajući visoku razinu zaštite okoliša zbog industrijskih aktivnosti. Informacije o najboljim raspoloživim tehnikama su dane u referentnom dokumentu, RDNRT (engl. *Best Available Techniques Referent Document for the Refining of Mineral Oil and Gas*, BREF), u obliku smjernica nastalih iz europske tehnološke prakse. Mjere zaštite atmosfere definirane su i cijelim nizom zakona i pravilnika: Zakon o zaštiti okoliša (NN br. 80/13, 153/13), Zakon o zaštiti zraka (NN br. 130/11, 47/14), Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (NN br. 117/12, 90/14), Pravilnik o praćenju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (NN br. 129/12, 97/13), Pravilnik o praćenju kvalitete zraka (NN br. 3/13), Zakon o vodama (NN br. 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 14/14), Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN br. 80/13).

Na slici 13. dan je prikaz emisija u zrak i vodu te otpad pri preradbi 1 miliona tona sirove

nafte. [29] Najznačajnije emisije iz rafinerije su emisije u zrak, koje čine ugljik(IV)-oksid (CO_2), sumporovi oksidi (SO_x), dušikovi oksidi (NO_x), hlapive organske tvari (HOS), čestice (prašina, metali, itd.). Nadalje, sumporovodik (H_2S), amonijak (NH_3), ugljik(II)-oksid (CO), benzen, toluen, dioksini, fluorovodik (HF) i klorovodik (HCl) također doprinose onečišćenju zraka iz rafinerija. Emisije u zrak javljaju se gotovo kod svih rafinerijskih procesa, separacijskih, konverzijskih i procesa čišćenja. Najčešći izvori onečišćenja su reaktori, regeneratori, kotlovi, pumpe, ventili, itd. Najveći izvor CO_2 , NO_x , čestica i SO_x su peći, kotlovi, FCC regenerator, jedinica za koksiranje, kalciniranje, baklja za spaljivanje plinova, jedinica za elementarni sumpor, itd. Uporabom gotovih proizvoda preradbe nafte također nastaju emisije u atmosferu. U tablici 4. prikazane su promjene norme za emisije polutanata iz motornog benzina. [31]



Slika 13. Primjer prosječnih emisija iz rafinerije [29]

Tablica 4. Emisija ispušnih plinova za benzinske motore [31]

Norma	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 6
Vrijedi od	1. siječnja 1992.	1. siječnja 1996.	1. siječnja 2000.	1. siječnja 2005.	1. rujna 2009.	1. rujna 2014.
CO	3,160	2,200	2,300	1,000	1,000	1,000
(HC+NO _x)	1,130	500				
NO _x			150	80	60	60
HC			200	100	100	100
NMHC					68	68
čestice					5	5

NMHC – nemetanski ugljikovodici

Emisije u vodu javljaju se gotovo kod svih rafinerijskih procesa (separacijskih, konverzijskih i procesa obradbe). Najveće emisije nastaju u procesu koksiranja, katalitičkog kreiranja, hidrokreiranja, itd. Voda se koristi u procesima, za ispiranje, pročišćavanje, stvaranje pare te u sustavu za hlađenje. Najveći dio vode koristi se za hlađenje. Onečišćujuće tvari u emisijama iz ovih procesa su organskog podrijetla (ugljikovodici, kemikalije, itd.), anorganske tvari, soli, teški metali, fenoli, krute čestice, aromati, itd. S obzirom da se u mnogim procesima koristi para, emisije iz ovih procesa velikim količinama kisele vode, onečišćene amonijakom, sumporovodikom ili ugljikovodicima. Otpadne vode se pročišćavaju u jedinicama za obradbu voda ili vanjskim postrojenjima za obradbu voda (engl. *Wastewater Treatment Plant, WWTP*).

Emisije u tlo podrazumijevaju ispuštanje krutih čestica u tlo (katalizator, itd.), nekontrolirano izlijevanje uslijed nezgoda ili indirektno onečišćenje kiselim kišama.

4.1. Emisije pri procesu katalitičkog kreiranja

Unutar rafinerije, jedinica za katalitičko kreiranje jedan je od najznačajnijih izvora emisija ugljik(II)-oksida (CO), ugljik(IV)-oksida (CO₂), dušikovih oksida (NO_x), sumpor(IV)-oksida (SO₂), te čestica (usitnjene čestice katalizatora, metali). Emisije pri procesu katalitičkog kreiranja u fluidiziranom sloju, FCC, ovise o sastavu ulazne sirovine koja se prerađuje, uvjetima procesa preradbe, kao i internim mehaničkim oštećenjima koja mogu dodatno povećati emisije, osobito krutih čestica. Tablicom 5. prikazani su prosječni rasponi emisija u zrak po količini ulazne sirovine. Prema navedenim podacima može se vidjeti znatna emisija ugljik(II)-oksida. Emisije FCC procesa čine 10 – 30 % mas. ukupnih emisija sumpor (IV)-oksida cijele rafinerije, zatim 15 – 25 % mas. emisija dušikovih oksida i 30 – 40 % mas. ukupnih emisija čestica.

Tablica 5. Emisije u zrak pri procesu katalitičkog kreiranja u fluidiziranom sloju, FCC [29]

Onečišćujuća tvar	Emisija (kg/m ³ sirovine)
CO	0.080- 39.2
SO ₂	0.19 - 1.50
čestice	0.009 - 0.976
HC	0.630
NO ₂	0.107 - 0.416
NH ₃	0.155
aldehidi	0.054

Što se tiče emisija u vodu, prosječna količina otpadnih voda nastalih pri procesu katalitičkog kreiranja je 60 do 90 l/t obrađene sirovine. Otpadne vode uglavnom sadrže ugljikovodike, sumporne spojeve, sumporovodik (H₂S) fenole, cijanide, amonijak, čestice, itd. (tablica 6.). Uglavnom se radi o kiselim vodama, pari korištenoj za čišćenje katalizatora, iz frakcionatora, itd.

Tablica 6. Emisije u vodu iz procesa katalitičkog kreiranja u fluidiziranom sloju [29]

Izvor otpadnih voda	Parametar	Iznos	Jedinica
para za čišćenje i obnavljanje katalizatora	metalne nečistoće iz sirovine	ND	ppm
povrat iz frakcionatora	udio unesene sirovine	7 – 10	% v/v
	protok	20 – 40	m ³ /h
	H ₂ S	10 – 200	ppm
	HCN	> 1	ppm
	COD	500 – 2000	ppm
	fenoli	5 – 30	ppm
	ulje	50 - 100	ppm
kaustično ispiranje ugljikovodika	protok	128	m ³ /h
	fenoli	ND	m ³ /h

ND – nije dostupno

Emisije u tlo najčešće podrazumijevaju otpuštanje katalizatora u obliku finih čestica (tablica 7.). Čestice katalizatora sadrže aluminijev-oksidi, silicijev-oksidi, ugljik te metale (silicij, vanadij, kositar).

Tablica 7. Kruti otpad procesa katalitičkog kreiranja u fluidiziranom sloju, FCC [29]

	Izvor	Iznos	Sastav
Zamjena korištenog katalizatora	regenerator	12,5 t/god	aluminijev oksid, silicijev oksid, ugljik, metali
čestice katalizatora	ciklon/elektrostatički separator		prašina s velikim sadržajem vanadija, nikla i antimona
mulj iz spremnika		ovisno o sustavu za filtriranje mulja	10 – 30 % mas. ulja, policiklički aromati

5. Primjena najboljih raspoloživih tehnika (NRT) u procesu katalitičkog kreiranja u fluidiziranom sloju, FCC

Primjena NRT tehnika na proces katalitičkog kreiranja podrazumijeva uporabu 6 tzv. primarnih tehnika za prevenciju i proces te 11 sekundarnih tehnika. [29] Neke od tih tehnika obrađene su u narednim poglavljima.

5.1. Hidroobradba sirovine

U sve većem broju novijih rafinerija, procesu katalitičkog kreiranja u fluidiziranom sloju, prethodi jedinica za hidroobradbu sirovina vodikom, s ciljem dobivanja niskosumpornog benzina i dizel goriva (< 10 ppm sumpora) te optimizacije procesa u smjeru veće konverzije pretvorbe teških ostataka i dobivanja srednjih destilata. Uz smanjenje udjela sumpora, procesom hidroobradbe smanjuje se i količina dušika te teških metala u sirovini za FCC. Metode hidroobradbe razlikuju se po potrošnji vodika, hidrodiesulfurizacija (do 20 m³ H₂/m³ sirovine) i hidrokrekiranje (> 180 m³ H₂/m³ sirovine). Hidrodiesulfurizacija podrazumijeva blago krekiranje vakuumskih destilata uz prisustvo katalizatora, pri čemu dolazi do hidrogenacije sumpornih spojeva i stvaranja sumporovodika, H₂S, uz odgovarajuće ugljikovodike (tablica 8.). Istovremeno, hidrogenacijom dušikovih spojeva nastaje amonijak, NH₃.

Tablica 8. Kemijske reakcije hidrogenacije sumpornih spojeva [17]

Vrsta spoja	Reakcija	ΔH / kJ mol ⁻¹
Merkaptani	$C_2H_5-SH + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2S$	- 71,2
Sulfidi	$C_2H_5-S-C_2H_5 + 2H_2 \rightarrow 2 C_2H_6 + H_2S$	- 113,3
Tiofen	$C_4H_4S + 4H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$	- 280,7
Dibenzotiofen	$C_{12}H_8S + 2H_2 \rightarrow C_{12}H_{10} + H_2S$	- 46,1

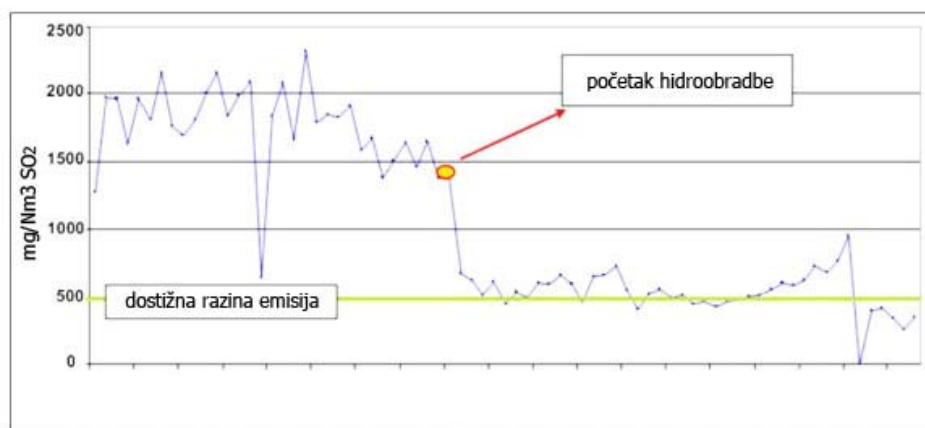
Sniženjem koncentracije sumpora, dušika i metala u sirovini za katalitičko krekiranje u fluidiziranom sloju, posljedično se smanjuju emisije u zrak iz FCC procesa, a najviše se snizuje emisija sumpor (IV)-oksida, SO₂. Također se smanjuje i emisija dušikovih oksida, NO_x, no ona više ovisi o dinamici izgaranja procesa, kako je već rečeno ranije.

Emisije SO₂ mogu se hidroobradbom sirovine smanjiti i do 90 % mas., a emisije svih dušikovih spojeva za 75 – 85 % mas. Učinkovitost uklanjanja sumpora hidroobradbom ovisi o vrelištu ulaznih frakcija. Što je teža frakcija to je potrebno više energije i veća količina vodika za uklanjanje iste količine sumpora. Hidroobrađuju se vakuumaska frakcija, 375-560 °C, i atmosferska frakcija, >375 °C. Korištenje ove NRT tehnike rezultira nižom koncentracijom merkaptana u proizvodima, što kasnije olakšava proces uklanjanja merkaptana iz proizvoda i smanjuje emisije u vodu. Hidroobradbom sirovine za FCC se također smanjuju i emisije metala u zrak te se produljuje vijek trajanja katalizatora. S obzirom da hidrogenacijom sumpornih spojeva nastaje sumporovodik, H₂S, povećava se opterećenje na kapacitet jedinica za izdvajanje elementarnog sumpora. Naime, sumporovodik koji nastaje hidroobradbom sirovine, ne smije se ispuštati u atmosferu, već se mora prevesti u elementarni sumpor Clausovim postupkom u jedinici za izdvajanje sumpora.

Utjecaj hidroobradbe sirovine na emisiju SO_2 može se vidjeti na slici 14., a na emisiju čestica u tablici 9.

Tablica 9. Primjer emisija čestica pri FCC procesu nakon hidroobradbe sirovine [29]

Parametar	Iznos	Jedinica
ukupno čestica	23	mg/Nm^3
maseni protok	2.0	kg/h
ukupan udio metala	<0,1	%
nikal	0,05 0,012	% Ni/čestice mg/Nm^3
vanadij	0,02 0,005	% V/čestice mg/Nm^3
platina	<0,004 <0,001	% Pt/čestice mg/Nm^3



Slika 14. Prikaz prosječne mjesečne emisije SO_2 nakon početka primjene hidroobrade sirovina za FCC proces [29]

Da bi se tehnika hidroobradbe sirovine mogla implementirati u rafinerijski proces potrebno je postojanje dostatnih kapaciteta za proizvodnju vodika (najčešće parnim reformiranjem prirodnog plina ili katalitičkim reformiranjem) i dovoljan kapacitet jedinica za obradu sumporovodika, H_2S , odnosno izdvajanje sumpora. Do sada 16 od ukupno 56 EU rafinerija primjenjuje ovu NRT tehniku. [29]

5.2. Izbor katalizatora

Uporabom kvalitetnijih katalizatora u FCC procesu povećava se učinkovitost procesa i tolerancija katalizatora na metale (prvenstveno V i Ni), čime se produžuje vijek trajanja katalizatora i smanjuje katalitički otpad. Uporaba katalizatora otpornih na habanje smanjuje količinu novog katalizatora dodanog na dnevnoj bazi u reaktor te time smanjuje emisiju čestica iz regeneratora. Katalizatori otporni na habanje uglavnom su na bazi glinice i čestice su mnogo čvršće, time i otpornije na habanje, u odnosu na katalizatore na bazi silicija. Dobar odabir katalizatora može povećati učinkovitost FCC procesa i do 20 %, smanjiti nastajanje koksa na katalizatoru, zatim povećati uporabu katalizatora te smanjiti sadržaj čestica u dimnim plinovima prije obradbe na 300 mg/Nm³. Prema istraživanjima, zamjenom Si-katalizatora s Al-katalizatorima smanjuje se emisija čestica i do 50 % mas. Tehnika je vrlo primjenjiva s obzirom da nema investicijskih troškova, ispunjavaju se zahtjevi procesa te se smanjuju emisije i najfinijih čestica.

5.3. Tehnike za smanjenje emisija dušikovih oksida, NO_x

5.3.1. Primarne tehnike

Tehnike za smanjenje emisija dušikovih oksida u zrak pri FCC procesu podrazumijevaju primarne i sekundarne tehnike. Primarne tehnike obuhvaćaju:

- optimizaciju procesa,
- uporabu promotora oksidacije ugljik(II)-oksida, CO, s niskom razinom oksidacije NO_x i
- uporabu posebnih aditiva za smanjenje NO_x.

Procesne NRT tehnike obuhvaćaju redukciju dušikovih oksida, NO_x, korištenjem katalitičkih aditiva te djelovanjem na izvore dušika iz:

- sirovine
- zraka dodanog u regeneratore i
- zraka u CO kotlovima pri procesu s djelomičnim izgaranjem

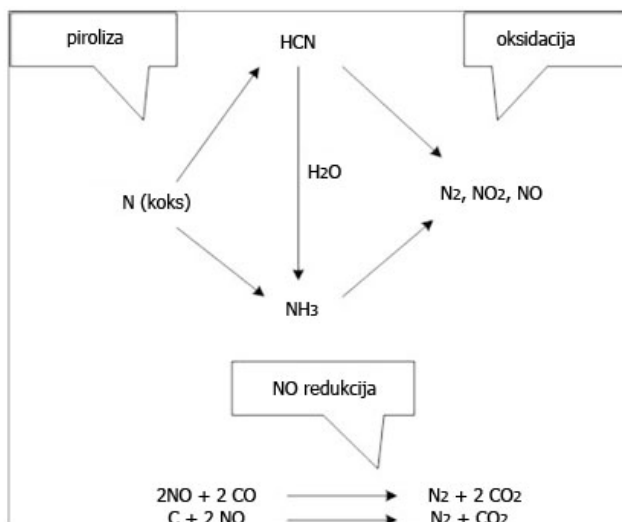
Stvaranje dušikovih oksida, NO_x, ovisi o koncentraciji O₂ u dimnim plinovima te distribuciji u regeneratore.

Optimizacija postupka predstavlja pronalaženje odgovarajućih uvjeta procesa i vođenje procesa u smjeru smanjenja stvaranja NO_x. To je moguće ostvariti smanjenjem suviška kisika u dimnom plinu pri procesu s potpunim izgaranjem ili stupnjevitim dovodom zraka u CO kotao pri procesu s djelomičnim izgaranjem.

Uporaba promotora oksidacije ugljik(II)-oksida, CO, s niskom razinom oksidacije NO_x

NRT tehnika podrazumijeva uporabu tvari kojom se selektivno potiče samo izgaranje ugljik(II)-oksida, CO, i istovremeno sprječava oksidacija dušika koji sadrži intermedijare NO_x, npr. promotore bez platine. Sadržaj dušikovih oksida, NO_x, u dimnim plinovima izravno je vezan uz sadržaj dušika u sirovini. Gotovo polovica sadržaja dušika prisutnog u sirovini izlazi iz

reaktora kao sastavnica koksa na katalizatoru. Od tog sadržaja dušika iz koksa, oko 80 do 90 % mas. izravno se ili neizravno pretvara u N_2 tijekom regeneracije katalizatora, dok ostatak oksidira u dušikove okside, NO_x . Dušik iz koksa se tijekom pirolize prelazi u HCN ili NH_3 , koji zatim oksidiraju u N_2 , NO i NO_2 (slika 15.).



Slika 15. Nastajanje dušikovih oksida, NO_x , pri FCC procesu [29]

Smanjenje emisije dušikovih oksida, NO_x , ovom tehnikom je od 30 do 50 % mas. Tehnika se primjenjuje kod procesa s potpunim izgaranjem i postrojenja gdje se već koriste promotori. Primjena aditiva ne ovisi o dizajnu FCC jedinice, ali za maksimalnu učinkovitost potrebno je kontrolirati unos zraka u regenerator. Troškovi ovise o radnim uvjetima regeneratora i mehaničkim svojstvima promotora.

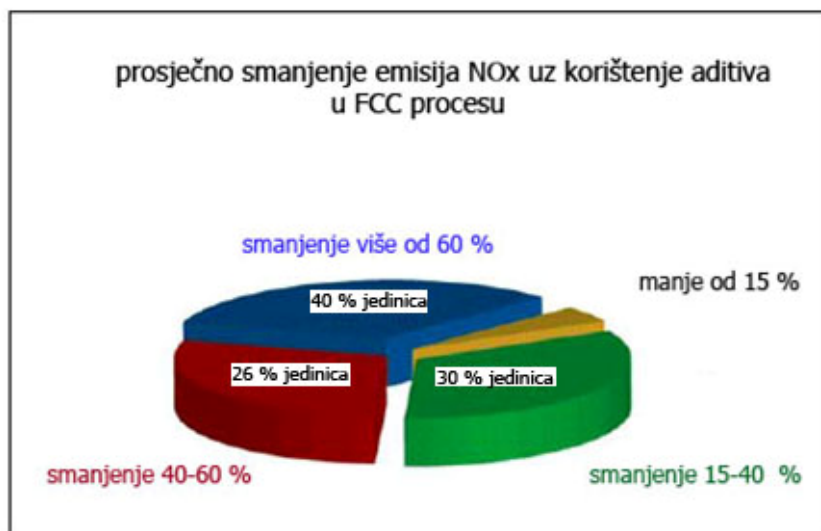
Kombinacijom promotora oksidacije CO i aditiva za smanjenje NO_x , ovisno o dodanoj količini, može se postići smanjenje emisije dušikovih oksida, NO_x , za više od 80 % mas.

Posebni aditivi za smanjenje koncentracije NO_x

NRT tehnika se sastoji od korištenja posebnih katalitičkih aditiva za pospješivanje smanjenja koncentracije dušikovih oksida, NO_x , redukcijom s ugljik(II)-oksidom, CO. Učinkoviti su samo kod potpunog izgaranja, a upotrebljavaju se sami ili u kombinaciji s promotorima oksidacije CO.

Rezultati su varijabilni i ovise o dizajnu regeneratora, kvaliteti sirovine, vrsti katalizatora te dostupnom kisiku u suvišku. Učinkovitost smanjenja emisija dušikovih oksida je 40 - 60 % mas., iako se u povoljnim uvjetima dostiže smanjenje i do 80 % mas. NO_x .

Djelovanje aditiva ovisi o dostupnoj koncentraciji ugljik(II)-oksida, CO, kao jednom od reaktanata. Manja količina kisika u suvišku znači veću učinkovitost. Iako se postižu dobri rezultati ukoliko se kombinira s konvencionalnim promotorima, najbolje je, ukoliko je moguće, na izvoru nastajanja NO_x djelovati s promotorima, a potom primijeniti aditive. Primjena ove tehnike ne zahtjeva veće troškove. Na slici 16. dan je prikaz uspješnosti smanjenja emisija NO_x uz primjenu ove NRT tehnike. Rezultati su dobiveni praćenjem 30 različitih FCC jedinica.



Slika 16. Smanjenje emisija NO_x uz korištenje aditiva [29]

5.3.2. Sekundarne tehnike

Osim primarnih NRT tehnika za smanjenje emisija dušikovih oksida, mogu se primijeniti i sekundarne tehnike:

- selektivna katalitička redukcija, SCR
- selektivna nekatalitička redukcija, SCNR
- i niskotemperaturna oksidacija.

Selektivna katalitička redukcija, SCR

Selektivna katalitička redukcija, SCR, temelji se na redukciji dušikovih-oksida, NO_x, u dušik u katalitičkom sloju, reakcijom s amonijakom, NH₃, (u vodenoj otopini) pri radnoj temperaturi 300-450 °C. Moguće je primijeniti jedan ili dva katalitička sloja. Veća količina katalizatora doprinosi većoj redukciji dušikovih oksida u dušik, stoga je veća učinkovitost procesa s dva katalitička sloja. Pri FCC procesu koncentracija NO_x može iznositi od 200 do 2000 mg/Nm³ (uz suvišak 3 % mas. O₂) ovisno da li se radi o procesu s potpunim izgaranjem ili procesu s djelomičnim izgaranjem s dodatnim CO kotlovima, kao i tipu sirovine koja se koristi. Sirovina s težim frakcijama ima veću koncentraciju NO_x. Smanjenje emisija NO_x ovom tehnikom može se ostvariti i do 80-90 % mas., s izlaznom koncentracijom NO_x 20-250 mg/Nm³ (3 % O₂). SCR tehnikom moguće je uštedjeti 300 tona emisija NO_x godišnje iz FCC procesa. Većina sustava selektivne katalitičke redukcije uključuje i sekciju s katalitičkom oksidacijom ugljik(II)-oksida, CO, pri čemu on oksidira u ugljik(IV)-oksid, CO₂, u konverziji i do 95 %.

Selektivna nekatalitička redukcija, SCNR

Selektivna nekatalitička redukcija, SCNR, je NRT tehnika koja se temelji na redukciji NO_x u dušik reakcijom s amonijakom pri visokoj temperaturi, bez prisustva katalizatora. Radnu temperaturu procesa potrebno je održavati između 900 i 1050 °C. Kod procesa s djelomičnim izgaranjem u kombinaciji s CO kotlovima bitno je ostvariti dovoljno dugo vrijeme zadržavanja pri radnoj temperaturi. Proces s potpunim izgaranjem zahtijeva dodatno ubrizgavanje goriva kako bi se proces oksidacije CO uskladio s nižom radnom temperaturom.

Selektivnom nekatalitičkom redukcijom emisija dušikovih oksida, NO_x , može se smanjiti uglavnom 30 - 50 % mas. Izlazna koncentracija najviše ovisi o sadržaju dušika u sirovini. Nedostatak ove NRT tehnike je moguće povećanje emisije ugljik(II)-oksida, CO. Naime, pri nižoj temperaturi, amonijak može usporiti oksidaciju ugljik(II)-oksida, CO, i povećati njegove emisije iz niskotemperaturnog CO kotla. [29]

Niskotemperaturna oksidacija

Niskotemperaturna oksidacija je postupak pri kojem se u tok dimnih plinova ubrizgava ozon. Pri temperaturama višim od 150 °C, netopljivi dušik(II)-oksid, NO, i dušik(IV)-oksid, NO_2 , oksidiraju u lako topljivi dušikov(V)-oksid, N_2O_5 . N_2O_5 uklanja se mokrim ispiranjem pri čemu nastaju otpadne vode s razrijeđenom dušičnom kiselinom, koje se mogu upotrijebiti u procesima proizvodnje ili se moraju neutralizirati prije ispuštanja u okolinu. Implementacija ove NRT tehnike ograničena je kapacitetom rafinerije za dodatno pročišćavanje otpadnih voda. Smanjenje emisije dušikovih oksida, NO_x , iznosi od 85 do 95 % mas., s izlaznom koncentracijom NO_x manjom od 10 ppm. Također se povećava opterećenje nitratima u jedinici za tretiranje otpadne vode, što znači dodatne troškove za kontrolu nitrata. Oksidacija NO_x ozonom zahtijeva veću potrošnju kisika i električne energije.

Tablicom 10. dane su vrijednosti emisija dušik(IV)-oksida, NO_2 , u zrak iz regeneratora u procesu katalitičkog krekiranja u fluidiziranom sloju.

Tablica 10. Razina emisija dušik(IV)-oksida, NO_2 , u FCC procesu (srednje mjesečne vrijednosti) [29]

Vrsta jedinice	Način izgaranja	Razina emisije (mg/Nm^3)
Nova jedinica	Svi načini izgaranja	< 30 - 100
Postojeća jedinica	Potpuno izgaranje	< 100 - 300
Postojeća jedinica	Djelomično izgaranje	100- 400

5.4. Tehnike za smanjenje emisije čestica

5.4.1. Primarne tehnike

Kako bi se smanjile ili spriječile emisije čestica i metala iz procesa katalitičkog kreiranja u fluidiziranom katalitičkom sloju u zrak, koriste se sljedeće primarne tehnike:

- uporaba katalizatora otpornog na habanje i
- uporaba niskosumporne sirovine (ili prethodna hidroobrada sirovine).

Kako je već navedeno u poglavlju 2.4.2, izbor katalizatora otpornog na habanje znatno utječe na smanjenje emisija čestica. Uporaba niskosumporne šarže, odnosno hidroobrada sirovine prije FCC procesa, također doprinosi nižoj emisiji krutih čestica. Ova NRT tehnika zahtijeva dovoljnu raspoloživost niskosumpornih šarži, dostatan kapacitet za proizvodnju vodika te dostatan kapacitet jedinica za obradbu sumporovodika.

5.4.2. Sekundarne tehnike

Sekundarne tehnike smanjenja emisije čestica podrazumijevaju uporabu uređaja za odvajanje krutih čestica iz dimnih plinova:

- elektrostatskog separatora,
- višefaznog ciklonskog separatora,
- trostupanskog filtera,
- i uređaja za mokro ispiranje.

Višefazni cikloni

Cikloni su konusni uređaji kojima se odvajanje krutih čestica iz struje dimnih plinova ostvaruje djelovanjem centrifugalne sile. Dimni plin se uvodi tangencijalno u ciklon, počinje vrtložno strujati uz zid cilindra (slika 17.). [32] Uslijed djelovanja centrifugalne sile dolazi do odvajanja krutih čestica iz struje plina, one udaraju o stijenku ciklona, gube kinetičku energiju te padaju na dno, u sabirnik čestica. Kako se smanjuje promjer ciklona, povećava se brzina strujanja plina, uslijed čega se lakše izdvajaju finije čestice. Pročišćeni plin prolazi kroz cijev koja prolazi središtem ciklona i izlazi iz uređaja. Višefazni cikloni (multicikloni) koriste se s ciljem povećanja učinkovitosti i pročišćavanja plinova te odvajanja krutih čestica. Osim tangencijalnih ciklona, koriste se i aksijalni cikloni, u kojima se plin uvodi koaksijalno u ciklon, a stator s lopaticama usmjerava plin i osigurava vrtložno strujanje. Učinkovitost višefaznih ciklona većinom ovisi o koncentraciji čestica i veličini finih čestica katalizatora. Prosječna izlazna koncentracija čestica je $< 50 - 100 \text{ mg/Nm}^3$. Ovisno o navedenim čimbenicima i o vrsti tehnologije, cikloni su učinkoviti za čestice veće od $10\text{--}40 \text{ }\mu\text{m}$, dok najnoviji uređaji mogu ukloniti i do 50 % mas. čestica veličine $2,5 \text{ }\mu\text{m}$. Učinkovitost ciklona je u rasponu od 30 do 90 %. Cikloni se uglavnom koriste u kombinaciji s drugim uređajima, najčešće elektrostatičkim separatorima, ESP.

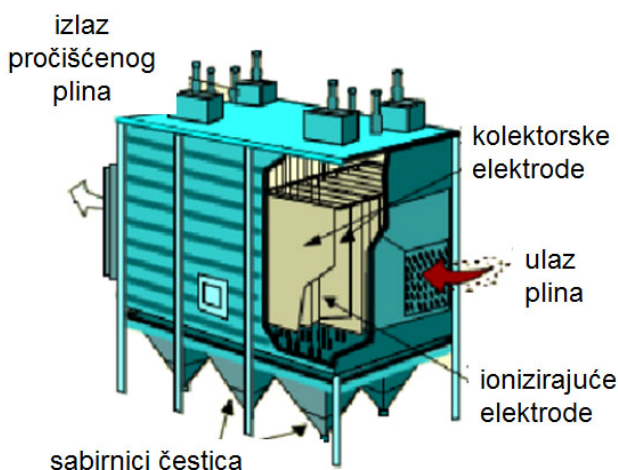


Slika 17. Ciklon [32]

Elektrostatički separatori

Elektrostatički separator, ESP, je uređaj koji sadrži ionizirajuće elektrode smještene između paralelnih kolektorskih elektroda (slika 18.). [33] Prolazom plina između elektroda dolazi do ionizacije plina i nabijanja čestica, koje se zatim sakupljaju na kolektorskoj elektrodi.

Prosječne koncentracije emisija čestica su $< 20 - 50 \text{ mg/Nm}^3$ na dnevnoj bazi. Ukupna emisija teških metala iznosi 1 mg/Nm^3 , odnosno Ni manje od $0,3 \text{ mg/Nm}^3$. Učinkovitost uređaja je obično veća od 90 %. Elektrostatički separatori zahtijevaju znatan prostor, posebno ukoliko se želi postići vrlo niska razina emisija čestica. Visoki napon podrazumijeva sigurnosni rizik u rafinerijama te dovodi do povećanja operativnih troškova za električnu energiju i održavanje.



Slika 18. Elektrostatički separator [33]

Ostale tehnike pročišćavanja

Ostale mogućnosti pročišćavanja dimnih plinova su korištenje vrećastih filtera, keramičkih filtera ili filtera od nehrđajućeg čelika.

Kod vrećastih filtera na nosače se stavlja vreća na kojoj se s vremenom stvara filtarski kolač. Vrećasti filtri su ovisni o temperaturi koja treba biti niža od 240°C, te je stoga njihova uporaba ograničena. Zauzimaju veliki prostor te nisu najpogodnije rješenje. Filtri od tkanine imaju veću učinkovitost od ciklonskih i elektrostatičkih separatora. Izlazna koncentracija čestica je 1 – 2 mg/Nm³.

Trostupanjski filter, filter s povratnim tokom, može biti od keramike ili sinteriranog metala u kojima se krute tvari nakon zadržavanja na površini uklanjaju povratnim tokom. Istisnute krute čestice se potom odstranjuju iz sustava za filtraciju. Keramički filtri se pokazuju kao najučinkovitiji za zadržavanje najsitnijih čestica, te su puno bolji za okoliš od bilo koje druge tehnike pročišćavanja koja se primjenjuje u procesu.

Pri mokrom ispiranju plinoviti spojevi se otapaju u vodi ili lužnatoj otopini, čime se može postići istodobno smanjenje krutih čestica i plinova. Primjenjivost je ograničena u slučaju kada se nusproizvodi obrade ne mogu ponovno upotrebljavati ili primjereno zbrinuti, a kod postojećih jedinica problem može biti raspoloživi prostor.

Razine emisija krutih čestica pri FCC procesu dane su u tablici 11.

Tablica 11. Razine emisija krutih čestica (srednje mjesečne vrijednosti) [29]

Vrsta jedinice	Razina emisija (mg/Nm ³)
Nova jedinica	10 - 25
Postojeća jedinica	10 - 50

5.5. Tehnike za smanjenje emisija sumpornih oksida

Gospodarenje sumporom postaje sve veći izazov za rafinerije, s obzirom na veće zahtjeve i veću kontrolu emisija sumpora, ali i povećane količine sumpora u rafineriji koju je potrebno zbrinuti, a koja nastaje radi veće potražnje goriva s malim količinama sumpora. [34] Nadalje, u posljednje vrijeme sve je teže doći do niskosumporne sirove nafte te se sve više prerađuje nafta s većim sadržajem sumpora. Različiti izvori sumpora podvrgavaju se različitim procesima. Dimni plinovi koji sadrže SO₂, nastali u pomoćnim kotlovima ili FCC regeneratorsu, najčešće se obrađuju desulfurizacijom mokrim vapnencom. Postupak je pogodan za dimne plinove koji nastaju izgaranjem goriva s niskim udjelom sumpora (3-4 % mas.). No za goriva s visokim sadržajem sumpora, troškovi vapnenca i troškovi zbrinjavanja produkata su vrlo visoki te stoga opcija uklanjanja sumpora u obliku sulfatne kiseline postaje vrlo privlačna i isplativa. Ekonomičnost procesa raste s većim sadržajem sumpora radi regeneracije topline koja se razvija prilikom reakcije, kao i radi prodajne cijene sulfatne kiseline. Pri obradi dimnih plinova iz FCC procesa također je moguće koristiti alternativne tehnologije. Alternativne tehnologije su WSA (engl. *Wet-gas Sulphuric Acid*) i ATS (engl. *Ammonium Thisulphate*). WSA tehnologijom proizvodi se koncentrirana sulfatna kiselina s visokim udjelom izdvojenog sumpora. ATS tehnologijom proizvodi se 60 %-tna otopina amonij tiosulfata.

5.5.1. Primarne tehnike

Primarne tehnike za smanjenje emisija SO_x su:

- uporaba katalitičkih aditiva za smanjenje SO_x i
- uporaba niskosumporne sirovine.

Uporaba katalitičkih aditiva za smanjenje sumpornih oksida, SO_x , podrazumijeva uporabu metalnih oksida kojima se sumpor s koksom na katalizatoru, prenosi iz regeneratora natrag u reaktor, gdje se oslobađa kao sumporovodik, H_2S . Sumporovodik se iz otpadnog plina, kiselog loživog plina, uklanja pomoću otopine amina te se plin može dalje spaljivati u procesnim pećima kao „slatki loživi plin“. Oslobodeni sumporovodik odlazi u postrojenje za dobivanje elementarnog sumpora Clausovim postupkom. Nakon obrade aminskim postupkom koncentracija H_2S u rafinerijskom plinu se kreće od 0,01-7,5 ppm.

Stvaranje emisija sumpornih oksida, SO_x , ovisi o količini sumpora u sirovini, koncentraciji dodanih aditiva, koncentraciji kisika te otpornosti aditiva na habanje. Pri procesu s potpunim izgaranjem učinkovitost je veća od 60 %, a bolji rezultati postižu se što je manji sadržaj sumpora u sirovini.

Nedostatak ove NRT tehnike je mogući štetan učinak na emisije krutih čestica povećavanjem gubitka katalizatora zbog habanja te povećanjem emisija NO_x . Implementacija tehnike zahtijeva dostatan kapacitet jedinice za izdvajanje sumpora, a može se koristiti u kombinaciji s drugim tehnikama, primjerice korištenjem mokrog skrubera, pri čemu aditivi omogućuju manju potrošnju kemikalija i energije. [29]

5.5.2. Sekundarne tehnike

Sekundarne tehnike koje se mogu primijeniti za smanjenje emisija SO_x su:

- neregenerativno ispiranje i
- regenerativno ispiranje.

Neregenerativno ispiranje je tehnika kod koje se otopina na bazi natrija ili magnezija koristi kao alkalni reagens za apsorpciju sumpornih oksida, SO_x , uglavnom kao sulfata. Tehnike se temelje na uporabi mokrog vapnenca, vodene otopine amonijaka ili morskoj vodi. Primjenjivost može biti ograničena raspoloživim prostorom, sušnim područjem te nemogućnosti ponovne uporabe ili primjerenog zbrinjavanja nusproizvoda.

Regenerativno ispiranje podrazumijeva uporabu posebnog reagensa za apsorpciju SO_x kojim se uglavnom omogućuje izdvajanje sumpora kao nusproizvoda tijekom ciklusa regeneracije u kojem se ponovno upotrebljava reagens. Kod postojećih jedinica primjenjivost može biti ograničena postojećim kapacitetom izdvajanja sumpora i raspoloživim prostorom. Primjenjuje se ako se regenerirani nusproizvodi mogu prodati.

Neregenerativno ispiranje ostvaruje se mokrim skruberima ili ispiranjem morskom vodom. Mokri skruberi mogu biti Venturi skruberi, skruberi s fluidizirajućim slojem, kolone s mlaznicama, itd.

Pročišćavanje morskom vodom

Tehnika pročišćavanja morskom vodom koristi prirodnu bazičnost morske vode za uklanjanje SO_2 . Tom tehnikom može se reducirati emisije i do 99 % mas. Kako bi se smanjila emisija čestica u morsku vodu, mora se primijeniti tehnika za uklanjanje čestica prije nego što se dimni plinovi tretiraju morskom vodom. Ispiranjem morskom vodom SO_2 iz zraka se pretvara u SO_4 , čime se znatno smanjuje utjecaj na okoliš. Udio sumpora otpadnoj morskoj vodi se povećava za samo 3 % mas.

Primjenjivost ove tehnike ovisi o položaju rafinerije. Postupak zahtijeva velike količine morske vode te ekonomičnost. Postupak se treba primjenjivati samo nakon uklanjanja čestica kako bi se smanjilo onečišćenje morskog okoliša. Troškovi nabave uređaja su slični troškovima kod postupka mokrog ispiranja. Najveće troškove uzrokuje potrošnja električne energije.

Kombinirana tehnika SNO_x

Kombinirana tehnika omogućuje uklanjanje SO_x , NO_x i čestica, pri čemu se prvo odvija faza uklanjanja čestica elektrostatičkim separatorom, nakon koje slijede specifični katalitički postupci. Spojevi sumpora izdvajaju se kao koncentrirana sulfatna kiselina trgovačke kvalitete, dok se NO_x reducira na N_2 . Ova tehnika omogućuje smanjenje SO_x za 94 – 96.6 % mas., a smanjenje NO_x za 87 – 90 % mas.

Razine emisija SO_2 u zrak su dane kao srednje mjesečne vrijednosti u tablici 12.

Tablica 12. Razine emisija SO_2 (srednje mjesečne vrijednosti) [29]

Vrsta jedinice	Način izgaranja	Razina emisija (mg/Nm^3)
Nova jedinica	Svi načini izgaranja	≤ 300
Postojeća jedinica	Potpuno izgaranje	$< 100 - 800$
Postojeća jedinica	Djelomično izgaranje	100- 1200

5.6. Tehnika za smanjenje emisije ugljik(II)-oksida, CO

Da bi se smanjile ili spriječile emisije ugljik(II)-oksida, CO, u zrak, koriste se sljedeće primarne tehnike:

- kontrola izgaranja,
- katalizatori s promotorima oksidacije CO i
- kotao za CO.

Kontrola izgaranja provodi se kako bi se optimirali procesni uvjeti na način da se ograniči emisija CO. Katalizatorima s promotorima oksidacije CO selektivno se promiče oksidacija CO u CO_2 . Primjenjuje se kod potpunog izgaranja.

Kotao za CO koristi se u procesu s djelomičnim izgaranjem, pri čemu se ugljik(II)-oksid

prisutan u dimnom plinu troši nizvodno od FCC regeneratora radi regeneracije energije. Razine emisija ugljik(II)-oksida, CO, pri djelomičnom izgaranju su $\leq 100 \text{ mg/Nm}^3$ (srednje mjesečne vrijednosti).

5.7. Tehnike za smanjenje emisija u vodu i tlo

Smanjenje emisija u vodu u rafinerijskom kompleksu podrazumijeva definiranje plana gospodarenja vodom koji obuhvaća integralni sustav za cijelo postrojenje, vodoopskrbu, oborinske vode, balastnu vodu, sanitarnu vodu, tehnološku vodu, vodu za napajanje kotlova, rashladnu vodu, podzemnu vodu, spremnike te sustave za pročišćavanje. Odvajanjem tehnološke vode, oborinske vode i zauljene oborinske vode smanjuje se nepotrebno onečišćenje voda. Pri procesu katalitičkog kreiranja mogu se smanjiti emisije u vodu putem smanjivanja njene potrošnje uporabom sustava za recikliranje, zatim smanjenjem nakupljanja otpadne vode, što obuhvaća odabir i gospodarenje katalizatorom te smanjenje nekontroliranih gubitaka. Emisije u tlo FCC procesa prvenstveno obuhvaćaju emisije katalizatora, zauljenog mulja, itd.

6. ZAKLJUČAK

Dobro gospodarenje i upravljanje zaštitom okoliša u rafinerijama podrazumijeva primjenu NRT tehnika u svim procesima, kako bi se ostvarilo smanjenje emisija u zrak, vodu i tlo, kao i smanjile količine otpada koje nastaju u tim procesima.

Primjena NRT-a za proces katalitičkog kreiranja podrazumijeva [19]:

- izradu procjene utjecaja postrojenja na okoliš
- vođenje procesa za katalitičko kreiranje pod uvjetima djelomične oksidacije uz CO kotlove (ostvarive razine emisija iznose 200-300 mg NO_x /Nm³, uz zanemarive koncentracije CO)
- očuvanje energije putem:
 - primjene povrata energije na plin iz regeneratora
 - uporabe kotla na otpadnu toplinu radi povrata dijela energetskog sadržaja dimnog plina iz postrojenja za katalitičko kreiranje
- smanjenje emisija NO_x putem:
 - izvedbe i načina rada FCC regeneratora kako bi se izbjegle visoke temperature regeneracije
 - primjene selektivne katalitičke redukcije, SCR, u regeneratoru; rezultat je smanjenje NO_x za više od 90 % mas. (razina emisije od 40 -100 mg/Nm³ pri 3 % O₂)
- smanjenje emisija lebdećih čestica putem:
 - primjene elektrostatskog taložnika ili skrubera za plin iz regeneratora (učinkovitost je veća od 95 %, a koncentracije emisija od 10-20 mg/Nm³) i zatvoreni sustav
- smanjenje emisija SO₂ putem:
 - hidroobrade sirovine za proces katalitičkog kreiranja
 - primjene aditiva (smanjenja emisija više od 50 %)
 - primjene odsumporavanje dimnog plina iz regeneratora
 - smanjenja sadržaja H₂S u FCC plinu
 - smanjenja ispuštanja plina na baklju
 - smanjenja potrošnje vode recikliranjem
- pročišćavanje otpadnih voda
- odabir katalizatora i smanjenje nekontroliranih gubitaka katalizatora

7. LITERATURA

1. Simanzhenkov, V., Idem, R., Crude Oil Chemistry, Marcel Dekker, New York, 2003.
2. Beer, E., Svojstva nafte i njezinih derivata, Graphis, Zagreb, 2000.
3. Gary, J.H., Handwerk, G.E., Petroleum Refining, Marcel Dekker, New York, 1994.
4. Matiša Ž., Knjiga o nafti i plinu, Kigen d.o.o., INA-Industrija nafte d.d., Zagreb, 2007.
5. <https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/4.PREDAVANJE.pdf> (28.6.2015.)
6. <http://www.ems.psu.edu/~radovic/Chapter8.pdf> (1.7.2015.)
7. Čikeš, M., Proizvodnja nafte i plina, RGN, Sveučilište u Zagrebu, skripta, 2013.
8. Erikh, V. N. , Rasina, M. G., The Chemistry and Technology of Petroleum and Gas, Mir Publishers, Moscow, 1988.
9. Cerić, E., Nafta Procesi i proizvodi, IBC, Sarajevo, 2012.
10. Tehnološki procesi organske industrije, KTF, Sveučilište u Splitu, skripta
11. OPEC Annual Statistical Bulletin 2014.
12. <http://www.eia.gov/> (25.6.2015.)
13. http://www.aip.com.au/industry/dp2013/dp2013_4.htm (20.6.2015.)
14. <http://www.sec.gov/Archives/edgar/data/1035002/000119312513116045/d505709dex9901.htm> (23.6.2015.)
15. http://www.ina.hr/UserDocsImages/investitori/INA_integrirano_godi%C5%A1nje%20izvjesce_2014.pdf (29.6.2015.)
16. <https://johnvagabondscience.wordpress.com/2008/09/08/fractional-distillation/> (22.6.2015.)
17. Janović, Z., Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2005.
18. https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/2_PREDAVANJE%5B1%5D.pdf (25.6.2015.)
19. http://mzoip.hr/doc/rafinerije_1.pdf (10.6.2015.)
20. http://puo.mzoip.hr/UserDocsImages/Strucno_misljenje_22_01_2010_1.pdf (13.6.2015.)
21. https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/PRPP_2013_Refinig_dis.pdf (16.6.2015.)
22. Bantić, Ž., Ruszkowski, M. F., i dr., Goriva i maziva, **43**, 3 (2004) 183-193.
23. Lukec, I. i dr., Goriva i maziva, **44**, 1 (2005) 35-57.
24. Garica-Dopico, M., Garcia, A., Chem. Ind. Chem. Eng. Q , **21**, 1 (2015) 95-105.
25. Mubarak, A. A., Journal of King Saud University-Engineering Science, **25** (2013) 21-28.
26. https://en.wikipedia.org/wiki/Fluid_catalytic_cracking (18.6.2015.)
27. Sadeghbeigi, R., Fluid Catalytic Cracking Handbook, Elsevier Inc., Amsterdam, 2012.
28. http://puo.mzoip.hr/UserDocsImages/Strucno_misljenje_22_01_2010_1.pdf (21.6.2015.)
29. Barthe, P., Chaugny, M., Roudier, S., Delgado Sancho, L., Best Available Techniques Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2015.
30. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=CELEX:32011D0278> (30.6.2015.)
31. Belošević, I., Diplomski rad, FSB, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2010.
32. T. Holjevac Grgurić, predavanje, Naftno-petrokemijski procesi i okoliš, Metalurški fakultet, Sisak
33. <http://www.measureriteinc.com/volcan.htm> (29.6.2015.)
34. Stručno – znanstveni simpozij/ 35th Scientific Symposium GORIVA 2002/ FUELS 2002, 16.-18.10.2002., Poreč, Hrvatska

ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Monika Knežević

Adresa: Donje selo 17, Stružec, 44317 Popovača

Datum i mjesto rođenja: 14. studeni 1993., Sisak

Telefon: +385 98 130 66 84

E-mail: monika.0023@hotmail.com

Obrazovanje

2000.-2008. Osnovna škola Popovača

2008.-2012. Gimnazija Sisak, opći smjer

2012.-2015. Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija,
smjer Industrijska ekologija

Osobne vještine

Materinski jezik: hrvatski

Ostali jezici: engleski, njemački

Računalne vještine: osnove rada na računalu, poznavanje rada u MS Office-u