

**Milan Kraitr, Václav Richtr i Vladimír Sirotek**

Katedra Chemii  
Uniwersytet Zachodnioczeski  
Veleoslavínova 42, 306 14 Plzeň, CZ  
tel. 00420 377636647, e-mail: kraitr@kch.zcu.cz

**ZMNIEJSZENIE EMISJI DITLENKU SIARKI Z INSTALACJI FLUIDALNEGO  
KRAKINGU KATALITYCZNEGO (FCC) W RAFINERII KRALUPY /CZ/****REDUCTION OF SULPHUR DIOXIDE EMISSION FROM FLUID  
CATALYTIC CRACKING (FCC) UNIT IN KRALUPY REFINERY /CZ/**

**Streszczenie:** Rafineria Kralupy (RK) jest częścią firmy Česká rafinérská S.A. i grupy Unipetrol. W RK była uruchomiona w 2001 r. instalacja fluidalnego krakingu katalitycznego (FCC), największa inwestycja w czeskim przemyśle chemicznym po 1990 r. Kompleks FCC o zdolności przerobowej 1300 Gg/r. wykorzystuje technologię amerykańskiej firmy Universal Oil Products (UOP). Przejście RK do głębokiego przerobu ropy naftowej umożliwiło zwiększenie produkcji ciekłych paliw silnikowych o małej zawartości siarki, w tym LPG, kosztem olejów opałowych, co jest korzystne dla środowiska przyrodniczego. Rdzeniem kompleksu FCC jest reaktor, w którym na katalizatorze zeolitowym w temperaturze poniżej 550°C przebiega rozszczepianie wysokowrzących frakcji węglowodorowych. W regeneratorze w temperaturze około 700°C katalizator jest regenerowany poprzez spalenie koksu osadzonego na nim, po czym wraca do reaktora. Jeśli w spalinach z regeneratora jest zwiększona zawartość SO<sub>2</sub>, to można zmniejszyć jego emisję poprzez dodanie do katalizatora addytywu do odsiarczania spalin. Addytyw KDSO<sub>x</sub>-2000 na podstawie hydroksoglinianów wiąże w regeneratorze tlenki siarki (SO<sub>x</sub>) w formie siarczanów(IV)/siarczanów(VI). W środowisku redukcyjnym, jakie panuje w reaktorze (atmosfera wodoru), siarczanowa siarka ulega redukcji do siarczków i w postaci siarkowodoru jest usuwana z reaktora wraz z produktami krakingu. Następnie po separacji siarkowodoru, poprzez pochłanianie w roztworze amin, jest on przerabiany na siarkę. Addytyw po reaktywacji jest zwracany do cyklu produkcyjnego.

**Słowa kluczowe:** fluidalny kraking katalityczny, odsiarczanie spalin

**Summary:** The refinery in Kralupy nad Vltavou (RK) is part of Česká rafinérská company and Unipetrol holding group. The fluid catalytic cracking (FCC) unit was launched into operation at RK in 2001. This unit represents the biggest investment in the Czech chemical industry since 1990. FCC complex with production capacity 1,3 million tonnes a year utilizes the US Universal Oil Products (UOP) technology. The RK transition to the downstream crude oil processing facilitates to raise the production of low-sulphur motor fuels and LPG at the expense of fuel oils. It contributes considerably to improvement of the environment. The heart of FCC complex represents the reactor, where at temperature less than 550°C the cracking of high-boiling hydrocarbon fractions proceeds on the zeolitic catalyst. At the regenerator circulating catalyst is regenerated by combustion of deposited coke at ca. 700°C and then returned to the reactor. If combustion gases from the regenerator have increased content of SO<sub>2</sub>, it is possible to reduce its emission by addition of desulphurization additive into the flow of catalyst. In the regenerator additive KDSO<sub>x</sub>-2000 on the basis of hydroxoaluminates binds sulphur oxides in form of sulfates(IV)/sulfates(VI). At reducing atmosphere in the reactor sulfates(IV)/sulfates(VI) generate hydrogen sulfide, that goes away in the flow of the cracking products. After their separation H<sub>2</sub>S is removed by amine washing and afterwards processed to elemental sulphur. Reactivated additive with initial sorption properties is returned in the flow of deactivated catalyst from the reactor to the regenerator.

**Keywords:** fluid catalytic cracking, desulphurization additive

**Wstęp**

Rafineria Kralupy (RK) o zdolności przerobowej 3300 Gg/r. ropy naftowej została uruchomiona w 1975 r. jako typowa rafineria paliwowa typu hydroskimmingowego (bez procesów rozszczepiania). W jej skład wchodziły

instalacje: destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym, uwodornienia rafinującego frakcji pierwotnych i reformingu benzyny ciężkiej. Później została zbudowana wytwórnia MTBE (eter metylo-*tert*-butylowy), dodatku

zwiększającego liczbę oktanową paliw silnikowych, i instalacja izomeryzacji frakcji C<sub>5</sub>. W latach dziewięćdziesiątych RK przeszła od przerabiania rosyjskiej ropy o dużej zawartości siarki do przerabiania przeważnie rop niskosiarkowych, zwłaszcza z Afryki Północnej [1, 2].

Po 2001 r. doszło do radykalnej zmiany koncepcji produkcji. Uruchomiono kompleks fluidalnego krakingu katalitycznego o zdolności przerobowej 1300 Gg/r. Częścią tego kompleksu jest instalacja destylacji próżniowej mazutu o zdolności przerobowej 680 Gg/r.

W ten sposób RK stała się rafinerią z kompleksowym przerabianiem ropy naftowej. Pogłębione przetwórstwo umożliwiło zwiększenie o połowę produkcji pożądanych paliw silnikowych, przede wszystkim benzyn samochodowych i oleju napędowego oraz LPG, przy zmniejszonej produkcji olejów opałowych trudnych do korzystnego sprzedania [3-5]. Współczesna struktura RK również stworzyła niezbędne przesłanki do przejścia do wyrobienia paliw silnikowych o małej zawartości siarki, odpowiadających warunkom dyrektywy Unii Europejskiej nr 98/70/EC, która wchodzi w życie w 2005 r. [6, 7].

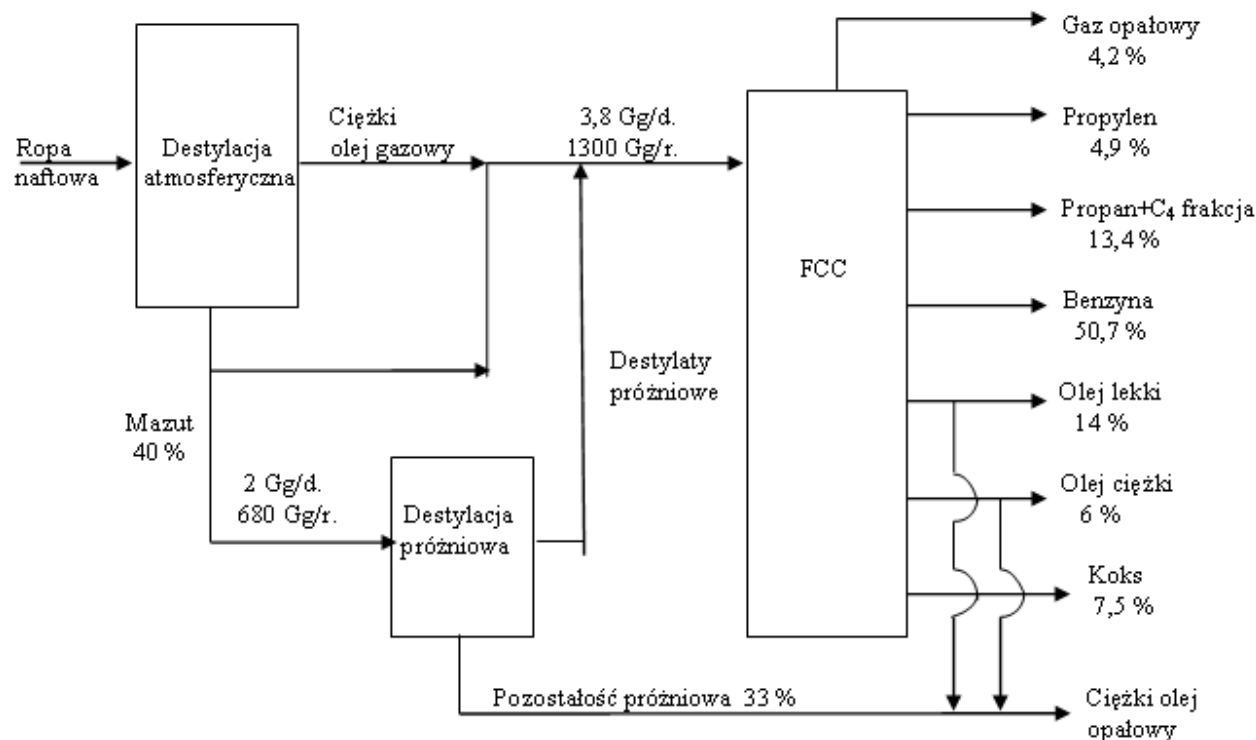
Koszt rozbudowy kombinatu o uruchomioną w 2001 r. instalację fluidalnego krakingu katalitycznego (FCC), największej inwestycji w czeskim przemyśle chemicznym po 1990 r., wyniósł przeszło 8 mld Kč (przeszło 1 mld PLN). Kompleks wykorzystuje najlepszą dostępną technologię opracowaną przez amerykańską firmę Universal Oil Products (UOP); generalnym dostawcą była holenderska firma Fluor Daniel [4, 5]. Schemat układu oraz projektowany bilans materiałowy instalacji FCC pokazano na rysunku 1. Oprócz 65% uzysku paliw silnikowych ważny jest też uzysk produkowanego propylenu, o jakości odpowiedniej do

polimeryzacji, LPG na cele ogrzewania (propan) i frakcji C<sub>4</sub> zawierającej izobutylen, używany w RK do wyrabiania MTBE - wysokooktanowej domieszki do benzyn samochodowych [8].

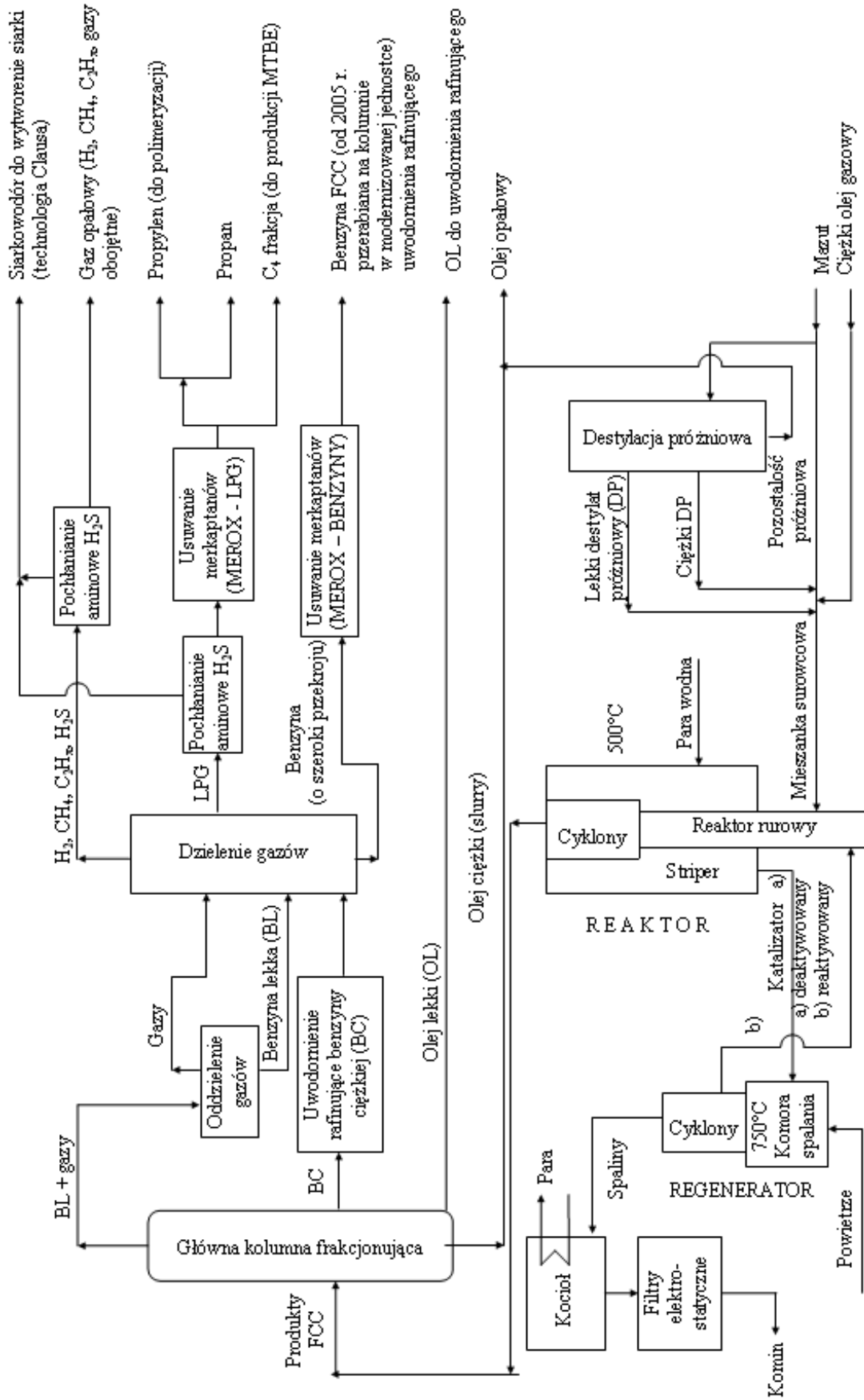
### Technologie i urządzenia kompleksu FCC

Omawiany kompleks składa się m.in. z aparatury do destylacji próżniowej pozostałości po destylacji atmosferycznej. Destylacja próżniowa zwiększa elastyczność surowcową instalacji FCC. Rdzeniem kompleksu jest węzeł reaktorowy, który składa się z samego reaktora i z regeneratora katalizatora, pracującego w sposób ciągły. Z sekcją reaktorową są związane: sekcja rozdzielania i rafinacji produktów FCC oraz urządzenia do wykorzystania ciepła odpadowego i oczyszczania spalin [9].

Uproszczony schemat technologiczny kompleksu FCC pokazano na rysunku 2. Do reaktora wprowadza się strumień gorącego, fluidyzowanego katalizatora zeolitowego, do którego jest wstrzykiwana podgrzana mieszanka surowcowa (mazut oraz inne surowce). Sam reaktor ma kształt rury o wysokości około 30 m i o średnicy ok. 1 m. Powstałą mieszaninę par i gazów unosi do góry strumień katalizatora. Węglowodory są rozszczepiane w ciągu kilkusekundowego kontaktu z katalizatorem w temperaturze 500÷550°C [9, 10]. Oprócz rozrywania łańcuchów węglowodorowych przebiega wiele innych reakcji, m.in. reakcje uwodorniania i odwodorniania, izomeryzacji, i reakcje, w czasie których siarka związana w połączenia organiczne tworzy siarkowodór. Produkty rozszczepiania po oddzieleniu katalizatora w cyklonach są odprowadzane do kolumny frakcjonującej.



Rys. 1. Schemat układu oraz bilans materiałowy instalacji FCC w Rafinerii Kralupy, ČESKÁ RAFINÉRSKÁ, a.s.

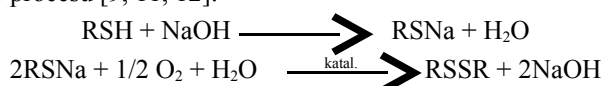


Rys. 2. Uproszczonego schematu technologicznego kompleksu FCC w Rafinerii Kralupy

Deaktywowany katalizator (pokryty koksem) jest oczyszczany za pomocą pary wodnej z zaadsorbowanych substancji lotnych i następnie odprowadzany do regeneratora. Tu w jego komorze spalania w temperaturze 700÷750°C osadzony koks oraz zaadsorbowane substancje organiczne spalają się w atmosferze powietrza. Katalizator po oddzieleniu od spalin w systemie cyklonów jest wprowadzony na dół reaktora rurowego. Spaliny z regeneratora przechodzą przez wymiennik ciepła odpadowego, gdzie wytwarzana jest para. Po przejściu przez filtry elektrostatyczne, w których usuwane są małe cząstki katalizatora, spaliny są odprowadzane do komina [8-10].

W głównej kolumnie frakcjonującej produkty z instalacji FCC są rozdzielane na 4 frakcje. Produkt z czoła kolumny jest odprowadzany do jednostki separacji gazów, dokąd jest doprowadzana również frakcja benzyny ciężkiej, częściowo odsiarczana w jednostce uwodornienia rafinującego. Frakcja oleju lekkiego jest odprowadzana do uwodornienia rafinującego oleju gazowego, z którego wyrabia się olej napędowy. Najcięższa frakcja jest używana do wytwarzania olejów opałowych [9, 10] (rys. 2). Głównym produktem kolumny destylacyjnej w jednostce oddzielania gazów jest szeroka frakcja benzyny krakingowej, która po usunięciu pozostałości tioli (merkaptanów) w jednostce MEROX jest używana do produkcji benzyn samochodowych.

Z frakcji LPG siarkowodor jest usuwany poprzez pochłanianie aminowe (w mieszaninie etanoloamin), natomiast tiole są usuwane w jednostce MEROX(UOP). Ta technologia polega na ekstrakcji tioli roztworem wodnym wodorotlenku sodowego i następnie utlenianiu katalitycznemu powstałych tiolanów (merkaptydów) tlenem atmosferycznym na nierozpuszczalne disulfidy, które oddziela się. Natomiast regenerowany roztwór NaOH wraca do procesu [9, 11, 12]:



Najbardziej wartościowymi składnikami frakcji LPG są propylen, wykorzystywany do produkcji wartościowego tworzywa – polipropylenu, oraz izobutylen, izolowany z frakcji C<sub>4</sub>, a wykorzystywany do produkcji wyżej wspomnianego MTBE, którego dodaje się do benzyn samochodowych. Pozostałe węglowodory C<sub>3</sub> i C<sub>4</sub> są wykorzystane jak skroplone gazy opałowe.

Najlotniejsza frakcja z jednostki separacji gazów zawiera dużą część H<sub>2</sub>S, powstałą w procesie FCC oraz przy uwodornieniu rafinującym benzyny samochodowej. Siarkowodor z tej frakcji oddziela się pochłanianiem aminowym i odprowadza się do wytwórni siarki pracującej wg technologii Clausa. Odsiarczony gaz (mieszanka wodoru, węglowodorów C<sub>2</sub> i gazów obojętnych) jest wykorzystywany do opalania pieców procesowych w rafinerii [2, 9, 10].

### Kompleks FCC w projekcie „Paliwa czyste”

Unia Europejska (UE) ciągle zaostrza wymagania dotyczące jakości paliw silnikowych. Dyrektywa Unii Europejskiej nr 98/70/EC obniżyła począwszy od 2005 r.

dopuszczalną zawartość siarki w benzynie samochodowej oraz w oleju napędowym do maksymalnie 50 ppm [mg/kg] (od 2009 r. zakłada się dalsze obniżenie tej wartości do 10 ppm) [6, 7, 13]. Dla spełnienia tego bardzo trudnego zadania są niezbędne dalsze modernizacje i uzupełnienia instalacji produkcyjnych. W przedsiębiorstwie Česká rafinérská S.A. zbiór projektów działań w tym kierunku nosi nazwę „Paliwa czyste 2005”.

Jak już wspomniano, zbudowanie w RK instalacji FCC ułatwia rozwiązanie problemu obniżenia zawartości siarki w paliwach silnikowych. Obecnie w RK w ramach projektu „Paliwa czyste” realizuje się budowę kolumny do separacji benzyny z FCC, która będzie dołączona do jednostki MEROX (rys. 2). Jednocześnie przeprowadza się rozbudowę i modernizację jednostki uwodornienia rafinującego (odsiarczania) benzyny samochodowej. Również modernizuje się jednostkę uwodornienia rafinującego oleju gazowego do wyrabiania oleju napędowego oraz optymalizuje warunki procesowe głębokiego odsiarczania olejów gazowych uwodornieniem rafinującym [1, 13-16].

### Regeneracja katalizatora FCC - źródło emisji SO<sub>2</sub>

Włączenie instalacji FCC do struktury technologicznej RK ma duże znaczenie dla ochrony środowiska. Polega ono na zwiększeniu w produkcji RK udziału wysokoodsiarczanych, jasnych produktów rafineryjnych i zmniejszeniu frakcji ciężkich z dużą zawartością siarki, co prowadzi do znacznego obniżeniem emisji SO<sub>2</sub>. Jednak z drugiej strony eksploatacja technologii FCC paradoksalnie przynosi pewne podwyższenie bezpośredniej emisji SO<sub>2</sub> z samej jednostki produkcyjnej. Ma to tylko niewielkie znaczenie w porównaniu z pozytywnym wpływem na środowisko wytwarzanych produktów przyjaznych środowisku. Pomimo to emisji SO<sub>2</sub> z procesu FCC nie można zupełnie zaniedbać, tak że problem ten wymaga rozwiązania [7].

Mechanizm krakingu katalitycznego jest przeważnie jonowy, używane katalizatory mają charakter kwaśny. W instalacji FCC w RK używa się zwykłego typu katalizatora na podstawie glinokrzemianów - ZEOLITE Reussy CSSN wyrabianego przez holenderską firmę ELSO. Katalizator zawiera ok. 25% selektywnie aktywnego krystalicznego składnika zeolitowego, resztę tworzą spoiwo (szkło wodne) i glinka. Rozmiar ziarna zeolitowego w katalizatorze wynosi ~ 1÷2 μm; rozmiar kanalików w nim, które określają selektywność katalizatora, jest rzędu pojedynczych nanometrów.

Katalizator może być zmodyfikowany różnymi addytywami. Na przykład addytyw ZSM-5 dla podwyższenia liczby oktanowej (LO) umożliwi wejście do wydrzeń ziaren zeolitowych tylko n-alkanom, które z punktu widzenia LO nie mają znaczenia. Addytyw dla deaktywacji metali (V, Ni), które gromadzą się w używanym katalizatorze, spowoduje pasywację metali. W ten sposób ogranicza zwiększenie aktywności katalizatora dla reakcji ubocznych (odwodorniania), które są związane ze zwiększeniem uzysku

wodoru. Promotor platynowy wspiera spalanie CO na CO<sub>2</sub> w regeneratorze [8-10].

Stosunek masowy katalizatora do surowców FCC jest niższy niż 10:1. W instalacji FCC cyркуluje 260 Mg katalizatora, jeden cykl trwa ok. 15 minut. Przy postępującym zastąpieniu cyркуlującego katalizatora świeżym katalizator wykona w systemie FCC setki cykli. Zużyty katalizator jest częściowo wykorzystywany do wyrabiania form odlewniczych. Niepożądanym ubocznym procesem FCC jest tworzenie koksu, który pokrywa powierzchnię katalizatora i obniża jego aktywność. Przy reżimie technologicznym wybranym w RK i przerobie surowców z przewagą mazutu uzysk koksu wynosi ok. 7%. Warstwa koksu zawiera nie tylko węgiel, lecz także resztki węglowodorów zaadsorbowanych i może zawierać także związki siarki, które są spalane na SO<sub>2</sub> [9].

Czeskie ustawowe limity emisji polutantów w spalinach z regeneracji katalizatora FCC wynoszą: dla substancji stałych 50 mg/Nm<sup>3</sup>, dla NO<sub>2</sub> 700 mg/Nm<sup>3</sup> i dla SO<sub>2</sub> 1700 mg/Nm<sup>3</sup> [17]. Substancje stałe są usuwane elektrofiltremi, tlenki azotu w warunkach reżimu spalania powstają tylko w małych ilościach, natomiast czasem może mieć miejsce przekroczenie limitu emisji SO<sub>2</sub>. W takim przypadku można skorzystać z prostego i względnie taniego sposobu obniżenia emisji SO<sub>2</sub> (SO<sub>x</sub>) w spalinach z regeneratora. Jest nim zastosowanie addytywu do odsiarczania (DeSO<sub>x</sub>).

RK używa produktu o nazwie KDSO<sub>x</sub>-2000, dostarczanego przez firmę AKZO. Ten zasadowy addytyw na osnowie hydroksoglinianów dodaje się jako samodzielną substancję (a nie jako stały składnik katalizatora) do strumienia deaktywowanego katalizatora FCC, który odprowadza się z reaktora do regeneratora. Dodatek tego addytywu w ilości ok. 0,10% w stosunku do masy katalizatora obniża emisję SO<sub>2</sub> w ciągu 15 minut. W środowisku utleniającym w regeneratorze addytyw (A) wiąże SO<sub>2</sub> (SO<sub>3</sub>) ze spalin w formie siarczanów(IV)/siarczanów(VI):



Addytyw deaktywowany w strumieniu katalizatora reaktywowanego wraca do reaktora. Tu w środowisku redukcyjnym (atmosfera wodoru) siarczany(IV)/siarczany(VI) ulegają przemianom z wytworzeniem H<sub>2</sub>S, a addytyw jest reaktywowany i nabywa pierwotnych właściwości sorpcyjnych:



Siarkowódor jest odprowadzany w strumieniu produktów rozszczepiania z FCC, a jego oddzielenie i przemiany odbywają się tak, jak to przedstawiają standardowe operacje procesu przeróbki produktów krakingu. Użycie addytywu DeSO<sub>x</sub> jest łatwą do wykonania metodą obniżania emisji SO<sub>2</sub>. Ma ono odpowiednią skuteczność i nie wymaga ani specjalnego urządzenia, ani większej zmiany technologii i umożliwi w sposób oszczędny dotrzymanie limitu emisji [9].

## Wnioski

Eksplatacja instalacji FCC w RK wyraźnie przyczynia się do zwiększenia uzysku wysokoosiarczonych produktów rafineryjnych i w ostatecznym rezultacie prowadzi do znacznego obniżenia emisji SO<sub>2</sub> do środowiska. Jednak sama instalacja FCC emituje pewną ilość SO<sub>2</sub>, który powstaje podczas regeneracji katalizatora FCC. W przypadku gdy emisja SO<sub>2</sub> osiąga znaczne wartości i grozi przekroczeniem limitu emisji, jest stosowany prosty i oszczędny sposób usuwania SO<sub>2</sub> ze spalin z regeneracji katalizatora. Do cyркуlującego strumienia katalizatora FCC dodaje się zasadowego addytywu KDSO<sub>x</sub>-2000 na osnowie hydroksoglinianów, który wiąże SO<sub>2</sub> i cyklicznie regeneruje się w sekcji operacyjnej [reaktor/regenerator katalizatora FCC].

## Podziękowania

*Autorzy dziękują J. Horskiemu za konsultacje, które bardzo pomogły w przygotowaniu niniejszej pracy.*

## Literatura

- [1] Výroční zpráva 2002. Česká rafinérská, Litvínov 2003.
- [2] Kraitr M. i in.: Chemický průmysl v České republ. ZČU, Plzeň 1999.
- [3] Anonim: Chemagazin, 2001, **XI**(3), 31.
- [4] Magazín Česká rafinérská, 2001, (2), 7.
- [5] Výroční zpráva 2001. Česká rafinérská, Litvínov 2002.
- [6] Novák V. i Černý R. [w:] Chemické technologie (sborník konference APROCHEM 2001), 295-303. ČSCHI, Praha 2001.
- [7] Zpráva o vlivu na životní prostředí 2002. Česká rafinérská, Litvínov 2003.
- [8] Žák J. i Souček I.: Chem. průmysl, 1998, **48**(10), 24; (11), 24.
- [9] Horský J. i Weisenborn W.J. [w:] Chemické technologie (sborník konference APROCHEM '98), 57-62. ČSCHI, Praha 1998.
- [10] Roubíček V. i Rábl V.: Technologie ropy. VŠB TUO, Ostrava 2000.
- [11] Rábl V., Kozák P. i Stejskal M.: Technologie ropy. VŠCHT, Praha 1991.
- [12] Vitvar M. [w:] Chemické technologie (sborník konference APROCHEM 2001), 324-326. ČSCHI, Praha 2001.
- [13] Magazín Česká rafinérská, 2004, **I**, 4-5.
- [14] Souček I. [w:] Chemické technologie (sborník konference APROCHEM 2003), 172-180. ČSCHI, Praha 2003.
- [15] Novák V. i Černý R. [w:] Chemické technologie (sborník konference APROCHEM 2002), 223-231. ČSCHI, Praha 2002.
- [16] Anonim: Chemagazin, 2004, **XIV**(4), 30.
- [17] Nařízení vlády, kterým se stanoví emisní limity a další podmínky provozování ostatních stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší ze 14.8.2002, Sbirka zákonů ČR, roč. 2002, částka 127, 7437.