



Zpracování ropy

doc. Ing. Josef Blažek, CSc.

9. přednáška

Emise ze zpracování ropy,
BREF, komplexita rafinérií



Emise vznikající při zpracování ropy

Rafinérie jsou spotřebiteli velkých množství tepla, energie a vody, s tím souvisí emise látek do životního prostředí.

Ze skladovacích a výrobních procesů unikají emise do ovzduší, do vody a do půdy.

Ochrana životního prostředí se stala pro rafinérie zásadní součástí jejich činnosti.

Hlavními polutanty ovzduší jsou:

- oxidy uhlíku, dusíku a síry, prachové částice - hlavně ze spalovacích procesů, regenerace katalyzátorů (např. FCC),
- těkavé organické sloučeniny - ze skladovacích nádrží, plnění cisteren, výrobního zařízení.

Voda je v rafinériích používána jako pomocný materiál, hlavně jako procesní voda a voda chladicí. Hlavními kontaminanty vody jsou uhlovodíky, sulfidy, amoniak a některé kovy.

Rafinérie produkují relativně malá množství tuhých odpadů. Tuhé odpady jsou tvořeny:

- rafinérskými kaly (např. úsady ze skladovacích nádrží),
- nespecifickým odpadem (domovní kal, demoliční odpady, atd.),
- odpadními chemikáliemi (odpadní kyseliny, alkálie),
- katalyzátory.

Emise vznikající při zpracování ropy

Na každý milion tun zpracované surové ropy rafinérie v Evropě emitují*:

- 20 - 820 kt oxidu uhličitého,
- 60 - 700 t oxidů dusíku,
- 10 - 3 000 t prachových částic,
- 30 - 6 000 t oxidu siřičitého,
- 50 - 6 000 t těkavých organických sloučenin (VOC),
- 0,1 - 5 Mt odpadní vody,
- 10 - 2 000 t tuhého odpadu.

Velká rozmezí hodnot emisí jsou způsobena:

- rozdíly v legislativních opatřeních v jednotlivých státech Evropy,
- rozdíly v odlišné struktuře rafinérií a propojení jednotlivých procesů.

Kapacita evropských rafinérií se pohybuje v rozmezí (0,5 - 20) Mt ropy za rok.

Rafinérie Litvínov má kapacitu cca 5,2 Mt ropy za rok.

Rafinérie Kralupy má kapacitu cca 3,0 mil. tun za rok.

* Zdroj: BREF Rafinérie ropy a zemního plynu, prosinec 2001

Dokumenty BREF

Pro ropný průmysl jsou významné zejména tyto dokumenty BREF:

- Referenční dokument BAT - Rafinérie ropy a zemního plynu, prosinec 2001 (616 stran).
- Revidovaný BREF for the refining of mineral oil and gas. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, Draft 2, March 2012 (774 stran).
- Reference Document on Best Available Techniques on Emissions from Storage, July 2006 (460 stran),
- BREF Waste Gas and Waste Water,
- BREF Large Combustion Plants.

Pokud rafinérie sama nebo ve spolupráci s petrochemickou firmou vyrábí petrochemikálie např. MTBE, etylen a propylen, benzen, xyleny aj.) je pro ni významný též dokument:

- Referenční dokument BAT - Velkoobjemové organické chemikálie, únor 2002 (564 stran) a jeho ekvivalenty v angličtině.

BREF - **B**est Available Technique **R**eference Document (dokument věnovaný nejlepší dostupné technice v daném oboru).

BAT - Best Available Technique (nejlepší dostupná technika (technologie)).



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Hodnoty uváděné v dokumentu BREF*:

- nejsou právními standardy,
- jsou uváděny jen jako hodnoty, kterých je možné využít pro posouzení technické úrovně daného řešení,
- informují, jakých úrovní emisí a spotřeb je možné dosáhnout při využití daných technických postupů,
- nejsou ani limitními hodnotami spotřeby a ani limitními hodnotami emisí, a nesmějí být takto chápány.

Limitní hodnoty definované pro daný specifický případ při schvalování integrovaného povolení musí být přizpůsobeny cílům Direktivy IPPC a místním podmínkám.

Čím je rafinérie komplexnější, tj. čím více provozuje jednotek, tím obvykle produkuje větší množství emisí.

Zdroj: BREF Rafinérie ropy a zemního plynu, prosinec 2001

IPPC - Integrated Pollution Prevention and Control (Integrovaná prevence a omezování znečištění)

Z hlediska ochrany životního prostředí mají největší význam:

- zvýšení energetické účinnosti rafinérie,
- snížení emisí oxidů dusíku,
- snížení emisí oxidů síry,
- snížení emisí těkavých organických sloučenin (VOC),
- snížení kontaminace vody.

Energetickou účinnost rafinérií je možné zvýšit:

- zvýšením energetické účinnosti jednotlivých procesů,
- zvýšeným propojením tepelných systémů jednotlivých jednotek v rafinérii, jehož důsledkem je zvýšení využití tepla.

Emise NO_x lze snížit zejména:

- snížením emisí ze systémů výroby energie (pece, kotle, plynové turbíny),
- snížením emisí ze specifických zařízení, např. regenerátoru katalyzátoru jednotky fluidního katalytického krakování.

Emise SO_x lze snížit zejména:

- spalováním paliv s nízkým obsahem síry,
- účinnějším čištěním plynů z Clausovy jednotky.

Emise těkavých organických sloučenin (VOC) lze výrazně snížit zejména:

- snížením emisí VOC ze skladovacích nádrží na ropu, meziprodukty a hotové výrobky,
- snížením emisí VOC z přečerpávání produktů ze skladovacích nádrží do přepravních nádrží,
- včasnou identifikací netěsností výrobního zařízení a potrubních systémů.

Typy rafinérií

Každá rafinérie je v podstatě unikátní, je optimalizovaná na určitý typ zpracovávané ropy a odbyt produktů.

Způsobů dělení rafinérií na typy podle provozovaných procesů je několik, např.:

- 4 typy dle BREF¹ (viz dále),
- 7 typů dle Cerice².

¹ Revidovaný BREF for the refining of mineral oil and gas. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, Draft 2, březen 2012

² CeriC: Crude oil, processes and products. ISBN 978-9958-9173-4-9

Základní typy rafinérií dle komplexnosti zpracování ropy dle BREF

Typ	Charakteristika	Procesy
1	Konfigurace bez konverzních procesů (hydroskimingová)	atmosférická destilace ropy, hydrorafinace všech destilátů, izomerace lehkého benzinu, reformování těžkého benzinu, výroba síry v Clausově jednotce
2	Konfigurace s FCC a VB	stejné procesy jako typ 1 + vakuová destilace, fluidní katalytické krakování (FCC) vakuových destilátů (VD), alkylace, výroba MTBE, visbreaking vakuových zbytků (VZ)
3	Konfigurace s HCVD a koksováním	stejné procesy jako typ 1 + vakuová destilace, hydrokrakování VD, koksování VZ
4	Komplexní konfigurace	stejné procesy jako typ 1 + vakuová destilace, mírné hydrokrakování VD, FCC VD, alkylace, výroba MTBE, hydrokrakování VZ, visbreaking VZ, zplyňování těžkých zbytků

Velké množství rafinérií přesně nezapadá do výše uvedeného členění. Např. rafinérie Kralupy má FCC, ale nemá alkylaci a visbreaking. Rafinérie Litvínov má hydrokrakování VD, ale místo koksování VZ má visbreaking VZ, navíc má zplyňování ropných zbytků. Řada rafinérií má i další výrobní jednotky na výrobu asfaltů, mazacích olejů a surovin pro petrochemii.

Typické výtěžky produktů dle typu rafinérie zpracovávající průměrnou ropu dle BREF

Typ raf.	Raf. plyny	Propan butan	Benzin	Petrolej	Nafta	Topné oleje	Koks	Celkem
1 hydroskimingová	2	4	24	18	10	42	-	100
2 s FCC a VB	2	5	34	20	20	19	-	100
3 s HCVD a koksov.	3	5	28	25	24	10	5	100
4 komplexní	3	5	35	22	27	(8)*	-	100

* Většina topného oleje je buď zplyňována (vyrábí se vodík pro hydrokraky, syntézní plyny pro výrobu čpavku, metanolu a dalších petrochemikálií), a/nebo elektrická energie a pára pro rafinérii a případně i jiné odběratele.

Rafinérie produkují také síru, její množství záleží na obsahu síry v ropě, obsahu síry v produktech a kapacitě štěpných procesů.

Komplexita rafinérií

Komplexita – schopnost produkovat vysoké výtěžky čistých paliv.

Vyjadřování komplexity rafinérií:

- podle kapacity a standardizované ceny provozovaných jednotek (Nelson* complexity index),
- podle celkové destilační kapacity, tj. destilační kapacity všech provozovaných jednotek,
- podle celkové konverzní kapacity štěpných procesů (FCC ekvivalent),
- dle společnosti Solomon Associates Inc., (Solomon complexity index), nezveřejněná metodika,
- jiné.

Nelsonův index complexity

- Atmosférická destilace má přidělen index 1.
- Nelsonův index ostatních jednotek je vypočten z poměru standardizované ceny jednotky vzhledem k ceně atmosférické destilace (tabelované údaje).
- Komplexita jednotky se vypočte jako součin kapacity výrobní jednotky (VJ_C) vztažené na kapacitu atmosférické destilace (AD_C) a cenového indexu výrobní jednotky (VJ_I).
- Nelsonova komplexita rafinérie (N_{CI}) je sumou komplexit všech jednotek provozovaných v dané rafinérii.

$$N_{CI} = \sum \frac{VJ_C}{AD_C} \cdot VJ_I$$

* Wilburg L. Nelson



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Nelsonovy indexy vybraných jednotek

Výrobní jednotka	Cenový index	Výrobní jednotka	Cenový index
Atmosférická destilace	1,0	Katalytická hydrorafinace	2,5
Vakuová destilace	2,0	Katalytické reformování	5,0
Visbreaking	2,75	Katalytická hydroizomerace	15,0
Koksování	6,0	Výroba MTBE/ETBE	10,0
Katalytické krakování	6,0	Alkylace	10,0
Katalytické hydrokrakování	6,0	Výroba asfaltů	1,5

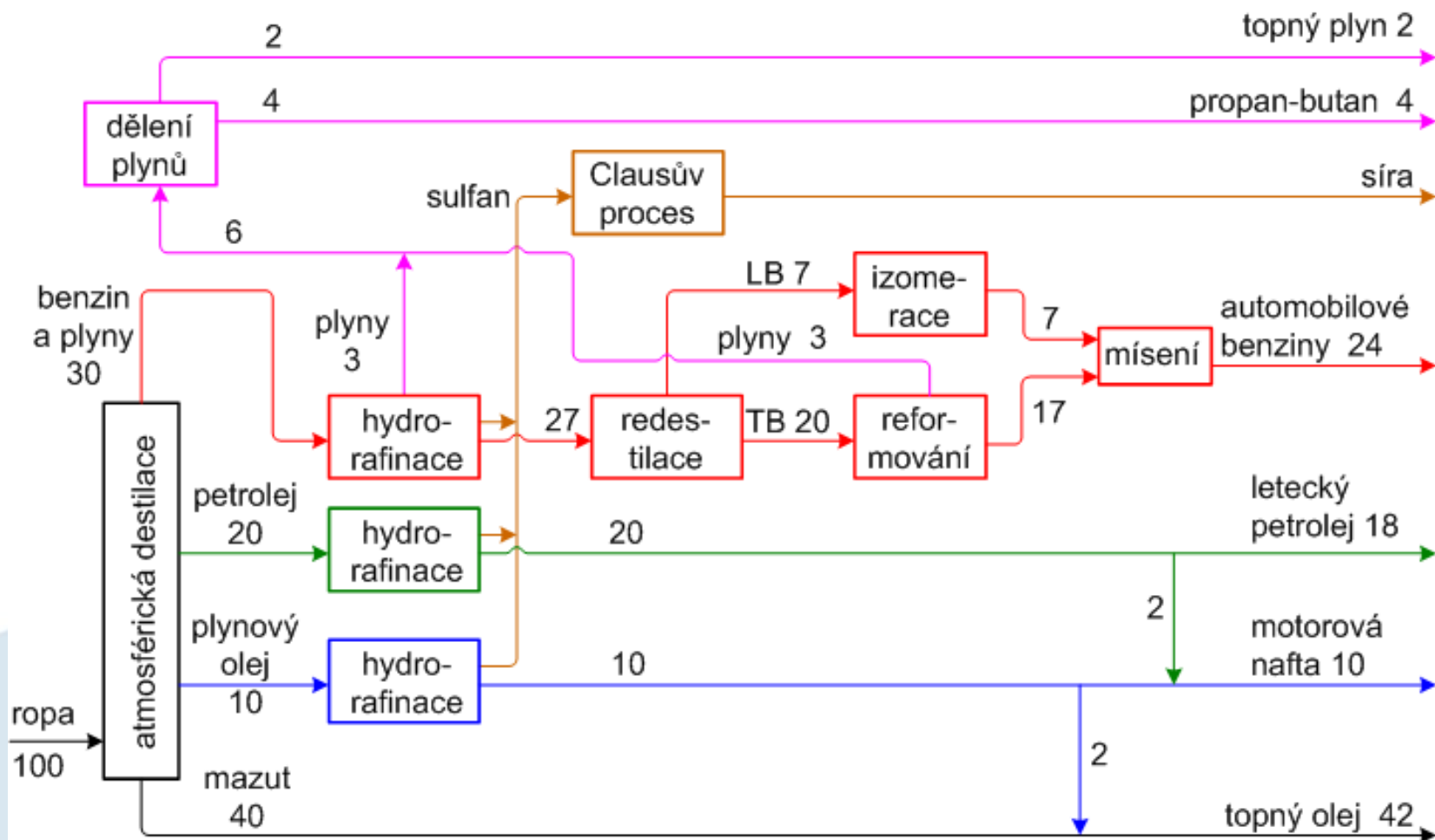
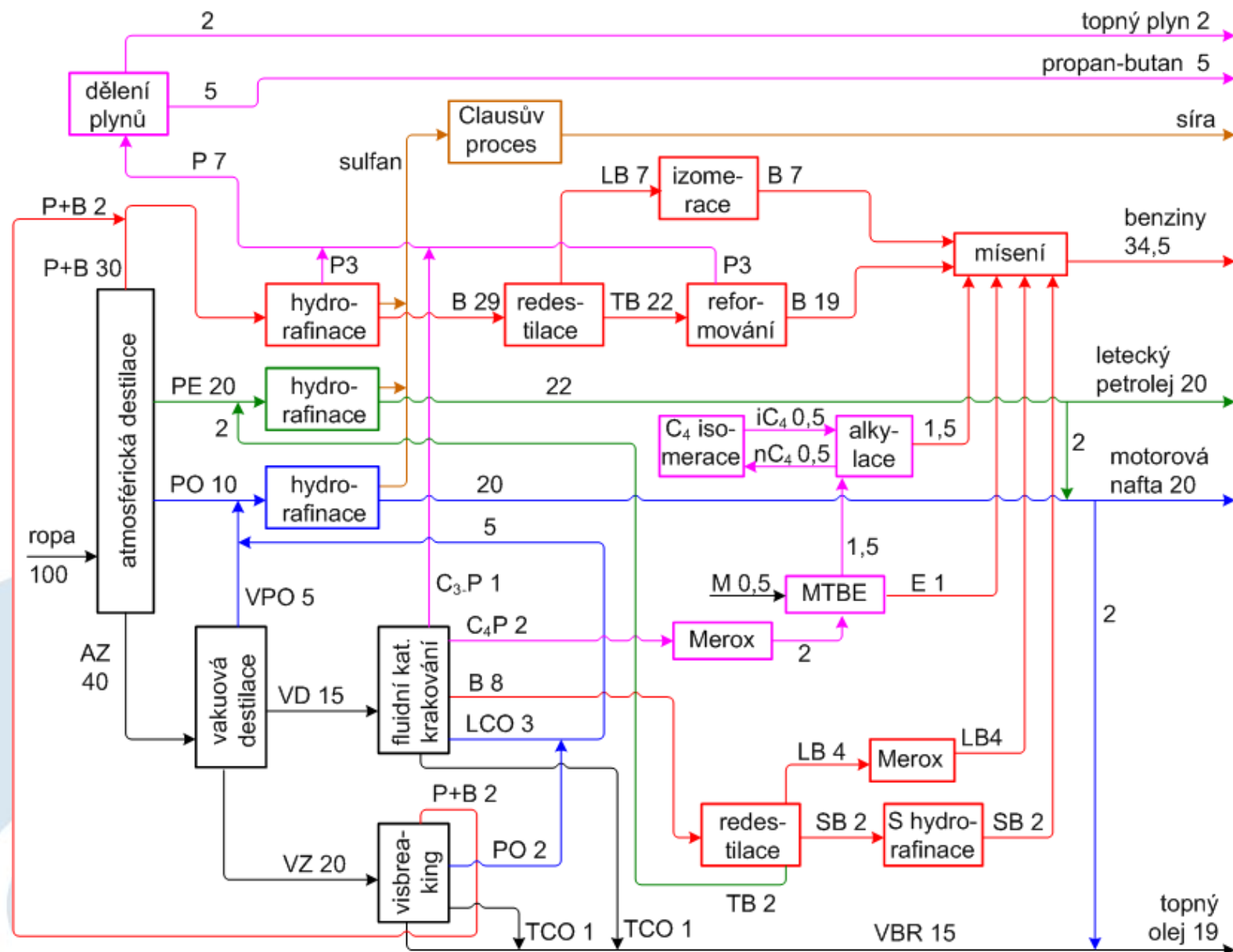


Schéma a příklad výtěžků frakcí z jednotlivých procesů hydroskimingové rafinérie
(za označením produktu je jeho relativní průtok vztažený na nastříkované množství ropy, LB – lehký benzin, TB – těžký benzin)



Zjednodušené schéma a příklad výtěžků frakcí z jednotlivých procesů rafinérie s FCC a VB

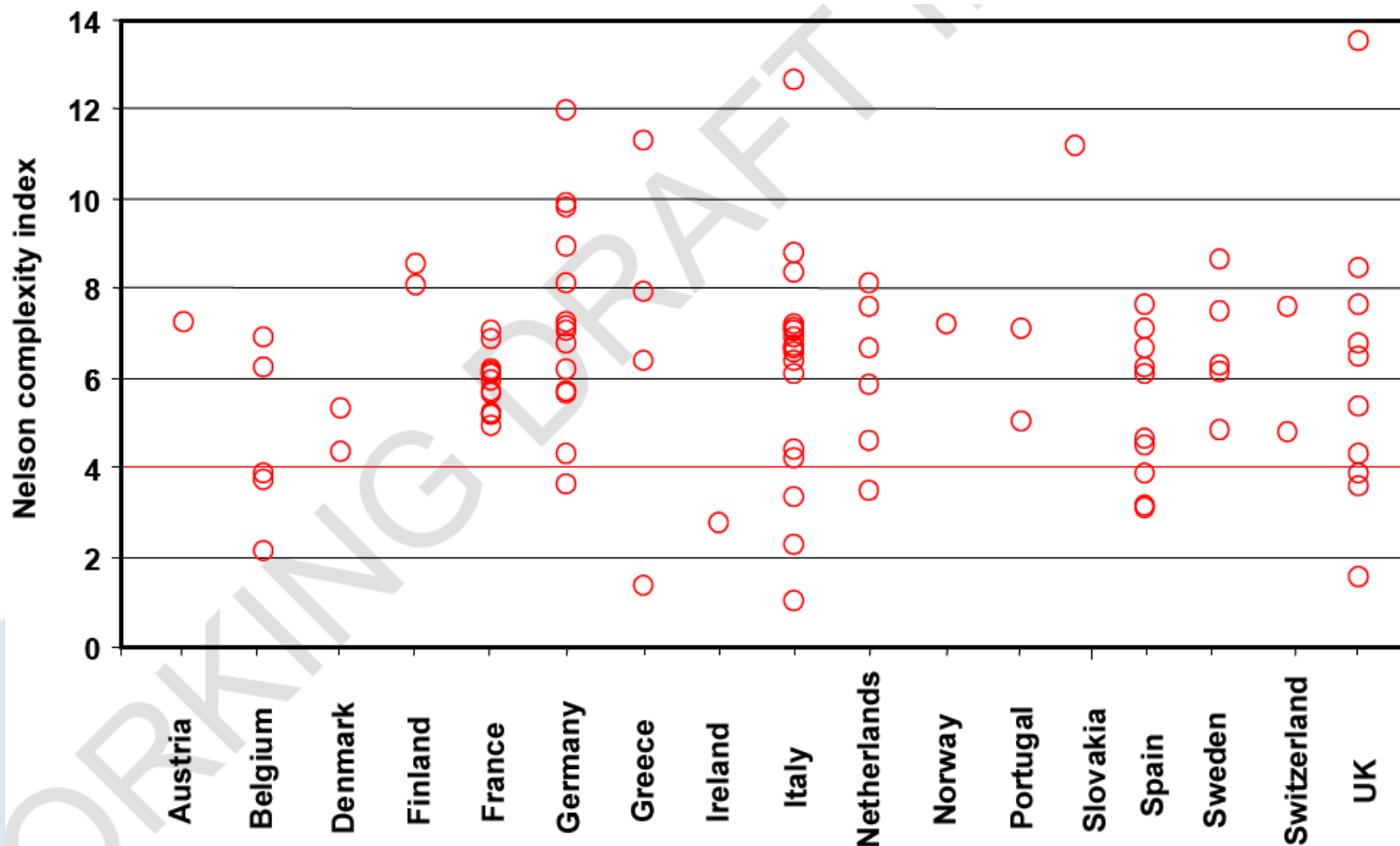
Legenda ke schématu rafinérie s FCC a VB (za označením produktu je jeho relativní průtok vztažený na nastříkované množství ropy)

P – plyny, B – benzin, LB – lehký benzin, TB – těžký benzin, SB – střední benzin, C₃-P – C₁ až C₃ uhlovodíky, C₄P – C₄ plyny (butan/butenová frakce), PE – petrolej, PO – plynový olej, LCO – lehký cyklový olej (střední destilát z FCC), TCO – těžký cyklový olej, M – metanol, E – MTBE (metyl-terc-butyl éter), nC₄ – n-butan, iC₄ – izobutan, VPO – vakuový plynový olej, VD – vakuový destilát, AZ – atmosférický zbytek, VZ – vakuový zbytek, VBR – zbytek z visbreakingu
S hydrorafinace – selektivní hydrorafinace, Merox – vypírka sirných sloučenin do roztoku louhu

Obě předchozí schémata dle: Revidovaný BREF for the refining of mineral oil and gas. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, Draft 2, březen 2012

Příklad výpočtu Nelsonova indexu komplexity rafinérie hydroskimmingové a rafinérie s FCC a visbreakingem (zpracování stejné ropy)

Výrobní jednotka	Cenový faktor	Hydroskimmingová		S FCC a visbreakingem	
		Kapacitní index	Index komplexity	Kapacitní index	Index komplexity
Atmosférická destilace	1,0	1,0	1,00	1,0	1,00
Zpracování plynů	0,5	0,06	0,03	0,07	0,04
Hydrorafinace	2,5	0,6	1,50	0,76	1,90
Redestilace	0,3	0,27	0,08	0,37	0,11
Izomerace	15	0,07	1,05	0,08	1,20
Reformování	5,0	0,20	1,00	0,22	1,10
Vakuová destilace	2,0	-	-	0,40	0,80
Fluidní katalytické krakování	6,0	-	-	0,15	0,90
Visbreaking	2,75	-	-	0,20	0,55
Výroba MTBE	10,0	-	-	0,01	0,10
Alkylace	10,0	-	-	0,015	0,15
Komplexita rafinérie	-	-	4,66	-	7,85



Nelsonův index komplexity (N_{CF}) jednotlivých evropských rafinérií dle BREF

Nelsonův index komplexity rafinérie Litvínov 7,0, rafinérie Kralupy 8,1, Slovnaft Bratislava 11,7