

Novi rafinerijski problemi: istrošeni katalizatori

Sve stroži propisi s jedne strane, i sve veće količine istrošenih katalizatora s druge strane, predstavljaju već danas, a predstavljat će i sutra još veće probleme gotovo svim rafinerijama za preradu sirove nafte. Globalno gledano, najveće količine istrošenih katalizatora (tj. fluorovodične i sumporne kiseline) dolaze od tehnoloških postupaka alkilacije, zatim FCC krekiranja i konačno od postupaka reformiranja benzina, odnosno hidrogenacije. U vezi s tim otpadnim katalizatorima nisu u svim zemljama jednakomjerni propisi za njihovo zbrinjavanje. Oni ovise uglavnom, osim o količini, o upaljivosti i, posebno, o otrovnosti katalizatora.

U mnogim istraživačkim centrima se razrađuju tehnološki postupci, koji bi omogućili potpuno uklanjanje metala iz istrošenih katalizatora. Ovi postupci se, s ekonomskog stajališta, temelje na činjenici da su troškovi uskladištenja i zbrinjavanja katalizatora, koji se više ne mogu koristiti, svakim danom sve veći.

Katalizatori, koji se danas koriste u tehnološkom procesu FCC krekiranja, nisu s toksikološkog gledišta opasni. Međutim, novi katalizatori, koji se istražuju, kako bi se poboljšala učinkovitost ovih tehnoloških postupaka koji se koriste za dobivanje laganijih frakcija, sadržavat će metale, tako da u doglednoj budućnosti i ovi katalizatori neće više biti neotrovni i bezopasni za okoliš. Vjerojatno će se naći rješenje u demetalizaciji istrošenih katalizatora.

Bez obzira na sve veći broj reforming postrojenja za dobivanje visokooktanskih benzina, čini se da otpadni katalizatori neće predstavljati veće probleme, jer oni sadrže vrijedne metale, pretežno platinu i renij, koji se već danas zbog visoke cijene isplate vaditi i ponovno koristiti u proizvodnji novih katalizatora.

Velik problem će i u budućnosti predstavljati, što se tiče otpadnih katalizatora, postupci alkilacije. Iako će se vjerojatno, fluorovodik i sumporna kiselina, kao katalizatori, zbog otpornosti napustiti, a uvesti novi katalizatori na osnovi tzv. superkiselina, i njihovo odlaganje neće biti manje opasno za okoliš. Vjerojatno će novi propisi o zbrinjavanju tzv. superkiselina utjecati na njihovu industrijsku primjenu.

I kod procesa izomerizacije se radi na novim katalizatorima, koji bi zamijenili platinu, a koji bi po svojim karakteristikama bili u tehnološkom procesu aktivniji i selektivniji, a nakon istrošenosti ne bi predstavljali opasnost za okoliš.

Katalizatori u gorivo umjesto u ispušni lonac

Katalizatori se danas ugrađuju u ispušni lonac u gotovo sve benzinske automobile. Strogi propisi u mnogim zemljama zabranjuju korištenje automobila bez katalizatora u ispušnim loncima. U našoj je zemlji situacija, uglavnom zbog ekonomskih razloga, znatno složenija. Iako je u zemlju posljednjih godina uvezen velik broj putničkih automobila, ponajviše zahvaljujući povlasticama za oslobađanje carine, koje su koristili mnogi građani, ipak je prosječna starost automobila u nas iznad jedanaest godina. Zato je i razumljivo da velik broj automobila, koji se kreće našim cestama, nema ugrađene katalizatore. Prema sada važećim propisima takvi se automobili još mogu koristiti, a i na našim se crpkama još uvijek može nabaviti 98 oktanski benzin u kojem se nalazi tetraetil olovo kao antidetonator, odnosno kao dodatak za povećanje oktanske vrijednosti motornog benzina. Kontrola ispušnih plinova, koja se obavlja kod redovite godišnje registracije vozila, odnosno kod poznatog tehničkog pregleda, mnogim vozačima predstavlja problem. Svako vozilo mora, naime, udovoljiti kvaliteti ispušnih plinova, odnosno ne smije u tim plinovima biti više od dopuštene količine ugljičnog monoksida i dušikovih oksida.

Zbog prije spomenutih ekonomskih razloga ne može se očekivati da će se u doglednoj budućnosti svi stari automobili, koji još nemaju ugrađene katalizatore, povući iz prometa i da će građani umjesto njih nabaviti nove automobile. Ugradnja katalizatora u stare automobile je skupa i ekonomski neopravdana.

Zbog toga mnogi vide rješenje u ugradnji posebnih katalizatora za gorivo ili u direktnom ubacivanju katalizatora u automobilski spremnik s gorivom. Gorivo uz dodatak takvog katalizatora kod izgaranja u benzinskom motoru daje plinove koji udovoljavaju propisima. Takav katalizator za gorivo je počela još 1991. godine proizvoditi jedna kompanija u Engleskoj prema ISO normama BS EN ISO 9002. Ovaj je novi proizvod osiguran kod poznate londonske osiguravajuće kuće Lloyd na čak jedan milijun engleskih funti. Već samo taj podatak govori dovoljno o ozbiljnosti i veličini tog projekta. Ugradnjom, odnosno korištenjem Fuel cata na jednostavan i ne previše skup način vozači se mogu riješiti problema ispušnih plinova i udovoljiti ekotestovima i standardima u vezi kvalitete ispušnih automobilskih plinova. Osim kod motornih benzina ovaj je Fuel cat djelotvoran i u dizelskim gorivima. Može se očekivati njegova primjena ne samo kod automobilskih motora, nego i u poljoprivredi i kod motornih plovila.

Senzori u automobilima povećavaju sigurnost i ugodu vožnje

Velika konkurencija na svjetskom tržištu automobila tjera proizvođače ne samo na snižavanje cijene automobila, nego možda još i više na povećanje ugone i sigurnosti vožnje. Tako se već sutrašnji automobili imati neka, moglo bi se reći, humana svojstva. Oni će vidjeti, čuti, osjećati i njušiti. To je omogućeno ugradnjom više od četrdeset posebnih senzora. Tako će senzori regulirati elektronički sustav klimatizacije, sveobuhvatni sigurnosni paket i drugu opremu koja će osiguravati ugodniju i, što je najvažnije, sigurniju vožnju. Umjesto dosadašnjeg konvencionalnog reaktivnog sustava za podešavanje unutarnje temperature u vozilu, ugradit će se dual-zone sustav klimatizacije. Osnovni podaci za rad ovog sustava dobivat će se iz serije elektroničkih osjetila. Primjerice, prvi senzor bilježi početni iznos temperature u unutrašnjosti, dok drugi neprekidno mjeri vanjsku temperaturu i pohranjuje je kao referentnu vrijednost. Sustav također uključuje senzor za kvalitetu zraka, koji provjerava zrak izvan automobila te detektira čestice nečistoće, te pokreće recirkulaciju zraka ukoliko kvaliteta vanjskog zraka ne udovoljava određenim uvjetima odnosno vrijednostima parametara. Obratno, sustav se uključuje i upuhuje svježiji zrak ukoliko senzor za kontrolu kvalitete zraka u unutrašnjosti automobila ustanovi da je ona ispod zadanih minimalnih vrijednosti.

Posebna grupa senzora uključuje aktiviranje prednjih i bočnih zračnih jastuka, te zračnih zavjesa kao i zatezivače sigurnosnih pojasa u slučaju da dođe do prednjeg, bočnog ili stražnjeg udara u automobil. Detektor zauzetosti sjedala, pak, šalje signale preko transpondera kako bi spriječio napuhavanje prednjih i bočnih zračnih zavjesa u slučaju prometne nezgode, a suvozačevo je sjedalo prazno ili je nja njega montirana specijalna dječja sjedalica.

Kako bi poboljšali aktivnu sigurnost, senzori za ubrzanje obavještavaju novu generaciju elektroničkog programa stabilnosti, izlazi li vozilo iz svoje vertikalne osi, pa silu koćenja treba primijeniti na jedan, dva ili tri kotača. Senzori brzine okretaja kontinuirano nadziru okretanje kotača kako bi njihova kutna brzina odgovarala brzini kretanja. Ukoliko postoji opasnost blokade jednog od kotača, uključuje se ABS sustav, a ukoliko jedan od kotača počne proklizivati, smanjuje se snaga motora. Kontakt s cestom se također precizno prati preko senzora s unutarnje strane ventila koji neprekidno kontroliraju tlak zraka u automobilskim gumama. Indikator na ploči za instrumente upozorava vozača da tlak zraka u gumama nije u redu.

Ukoliko postoji rizik od zaleđivanja ceste, senzori vanjske temperature šalju signale koji se pojavljuju kao upozoravajuća poruka na ploči s instrumentima. U unutrašnjosti motora elektronički senzori neprestano prate izgaranje goriva u cilindrima motora i reagiraju u slučaju neželjenog detonatnog izgaranja goriva, dok ostali senzori šalju podatke o kvaliteti ispušnih plinova u sustav upravljanja motorom, te provjeravaju kvalitetu ulja kako bi se što točnije utvrdilo vrijeme kada treba izmijeniti motorno ulje. Pored nabrojanih, postoje i senzori koji pokazuju udaljenost vozila od drugog vozila kod parkiranja, senzori za jačinu svjetla, za otvaranje i zatvaranje vrata, podešavanje visine i nagiba sjedala, itd. Danas će svim ovim sensorima i sustavima biti opremljeni samo skuplji i veći automobili, međutim, oni će se povremeno ugrađivati i u manje prestižne automobile s ciljem da se poveća sigurnost i udobnost vožnje, a to u krajnjem slučaju i znači osvajanje novih kupaca i povećanje vlastite proizvodnje automobila.

Novi standardi za emisije benzena

Američka agencija za zaštitu okoliša USEPA (US Environmental Protection Agency) je objavila da će se uskoro benzen naći na listi opasnih polutanata HAP (Hazardous Air Pollutant) zbog svoje kancerogenosti. Kad se benzen pojavi na toj listi, vjerojatno u 112 (b) (1) (B) selekciji, ograničit će se njegovo ispuštanje u atmosferu i okoliš, te će se morati poštovati sve mjere predviđene standardima za zagađivače atmosfere NESHAP (National Emissions Standards for Hazardous Air Pollutants).

Prijašnji standardi za benzen, koji su stupili na snagu u 1980. i 1981. godini omogućavali su proizvodnju anhidrida maleinske kiseline, etilbenzena i stirena. Ovi su se standardi odnosili uglavnom na način uskladištenja i transporta benzena. Tijekom 1984. godine su pooštreni standardi za rukovanje benzenom i uvedeni novi, koji su, pored benzena, uključili i anhidrid maleinske kiseline, etilbenzen i stiren.

Najnoviji propisi, prije spomenute USEPA agencije, ukazuju da je rizik osobe koja je stalno kroz 70 godina u blizini veće koncentracije benzena da dobije rak 1:10000. Ova veličina rizika je uzeta u obzir kod određivanja novih standarda za benzen i njemu slične već spomenute kemikalije.

Zadnji propisi, koji se u Sjedinjenim Američkim Državama odnose na manipuliranje benzenom kao za zdravlje štetnom kemikalijom doneseni su 1990. godine, a poznati su kao BWON pravila. Kasnije su tijekom 1992. i 1993. godine prihvaćeni neki amandmani koji ne utječu na BWON pravila.

BWON pravila se odnose na sve materijale koji dolaze iz proizvodnje, transporta, uskladištenja, rudarenja i poljoprivrednih djelatnosti i koji se prije

recikliranja ili odlaganja kemijski, fizički, termalno ili biološki obrađuju. Od ovih se pravila ne isključuju i drugi tokovi koji se recikliraju ili ponovo koriste, ako su prema definiciji agencije USEPA svrstani kao otpad.

U svakom slučaju propisi, ne samo za benzen i njemu slične spojeve, nego i za sve druge, pa i manje štetne kemikalije, i u Sjedinjenim Američkim Državama i u Europskoj zajednici sve su stroži, što će nesumnjivo utjecati na poboljšanje čovjekove okoline, ali, na žalost i na cijenu tih kemikalija, jer čisti se okoliš, također, mora platiti.

Uklanjanje ulja s vodenih površina

O štetnosti otpuštanja ugljikovodika u okolinu već je u više navrata pisano u našim člancima. To je tema koja posljednjih godina zaokuplja i širu društvenu zajednicu, i to ne samo u razvijenom svijetu, nego i u gotovo svim zemljama u razvoju. Propisi i standardi s tim u vezi su sve stroži, a sankcije koje poduzimaju pojedine zemlje sve su veće i oštrije. Nije ni čudo, stoga, da se pronalaze i razna, manje više sofisticirana i složena rješenja za odvajanje ulja s vodenih površina.

Činjenica je da gdje god se prerađuje ili koristi nafta i njezini derivati, oni su u kontaktu s vodom. U mnogim tehnološkim postupcima se koristi voda ili vodena para. Zato prije otpuštanja korištene vode u okolinu treba iz nje ukloniti ugljikovodike. Ugljikovodici se vrlo malo otapaju u vodi i kao specifični lakši plivaju na površini vode. Tako u separatorima i taložnicima oni u tanjem ili debljem sloju plivaju na vodenoj površini.

Jedan od jednostavnih načina uklanjanja ugljikovodika s vodene površine je sljedeći: Cijevi u obliku slova C se poredaju jedna do druge na površini vode s tim da je otvor okrenut prema gore. Taj otvor se okretanjem cijevi za nekoliko stupnjeva na jednu ili drugu stranu može podesiti tako da u njega upadaju ugljikovodici koji plivaju na površini vode. Odijeljeni sloj ulja se odvodi ovim cijevima u zajednički kolektor, a oduljena voda se s dna taložnika ili separatora otpušta. Ne treba posebno napomenuti da je ovaj način odvajanja ulja od vode moguć tamo gdje su taložnici stabilni i u kojima smjesa ulja i vode miruje dovoljno dugo da imaju kapi ugljikovodika dovoljno vremena da isplivaju na vodenu površinu. Zbog toga se ovaj tip separatora ne može primijeniti kod brodova, gdje se ne može očekivati da će materijal u taložnicima, zbog gibanja mora ili kretanja broda, mirovati. Iako ovaj tip odjeljivača ulja od vode ima ograničenu primjenu, on će u mnogim slučajevima dobro poslužiti, prvenstveno zbog svoje jednostavnosti u izradi i rukovanju, ali i zbog relativno niske cijene i ekonomičnosti.

Promjena ASTM standarda za srednje destilate

Poznati L-10 detergentski test prestaje se koristiti za ocjenjivanje premium dizelskih goriva. Tako je odlučilo Udruženje proizvođača motora EMA (Engine Manufacturers Association) i Nacionalna konferencija za težine i mjerenja (National Conference on Weights and Measurers). Zbog toga će uskoro i Cummins Engine Co, koja je proizvodila motore za ta ispitivanja prestati s njihovom proizvodnjom i s proizvodnjom rezervnih dijelova koji su potrebni za ova testiranja.

Potkomitet ASTM organizacije, odgovoran za specifikacije dizelskih goriva razmišlja o izmjenama u određivanju cetanskog broja ASTM D 4737 metodom. Mnoge su kompanije sklonije cetanskom broju negoli cetanskom indeksu kao mjerilu za određivanje kvalitete goriva. Možda će u dogledno vrijeme doći do promjena u specifikacijama za dizelska goriva i laganih loživih ulja u pogledu ponašanja kod niskih temperatura. Glavni komitet ASTM organizacije u SAD razmatra mogućnost da se niskotemperaturni test tečenja LTFT (Low Temperature Flow Test) i test za određivanje točke začepjenja hladnog filtra CFPP (Cold Filter Plugging Point) uključe u postojeće ASTM D975 specifikacije za dizelska goriva.

Neobvezna ocjenjivanja ponašanja dizelskih goriva i laganih loživih ulja mogu se primjenjivati i kod ASTM D 396 specifikacija za ocjenjivanje loživih ulja.

Općenito se može vidjeti da se u zadnje vrijeme i kvaliteti srednjih destilata posvećuje sve veća i veća pažnja. Korištenjem ovih destilata u putničkom i robnom prometu, koje je zadnjih godina zbog ekonomskih i ekoloških razloga u velikom porastu, stavlja pred naftnu industriju novi izazov. Nije dovoljno samo opskrbiti tržište dovoljnim i jeftinim dizelskim gorivima i loživim uljima, nego i kvaliteta tih proizvoda mora biti prilagođena, ne samo načinu korištenja i primjeni, nego i strogim nacionalnim i međunarodnim propisima u vezi zaštite čovjekove okoline.

Tom izazovu će rafinerije odgovoriti suvremenijim tehnološkim rješenjima, a kemijska industrija novom generacijom aditiva. U ovom se konkretnom slučaju, kod zahtjeva za niskim temperaturama stinjanja i tečenja srednjih destilata, mora računati sa specifičnim aditivima koji će zadovoljiti sve važeće standarde i specifikacije, koje na nacionalnom planu i na međunarodnom tržištu postaju sve strože.

Marko Sušak