

Obrada plinova bogatih vodikom u adsorpcijskoj jedinici s promjenom tlaka na postrojenju za proizvodnju vodika

Župan, Mladen

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:161923>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-30**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

OBRADA PLINOVA BOGATIH VODIKOM U ADSORPCIJSKOJ
JEDINICI S PROMJENOM TLAKA NA POSTROJENJU ZA
PROIZVODNJU VODIKA

ZAVRŠNI RAD

MLADEN ŽUPAN

Matični broj: 1449

Split, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

**OBRADA PLINOVA BOGATIH VODIKOM U ADSORPCIJSKOJ
JEDINICI S PROMJENOM TLAKA NA POSTROJENJU ZA
PROIZVODNJU VODIKA**

ZAVRŠNI RAD

MLADEN ŽUPAN

Matični broj: 1449

Split, rujan 2024.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

**PROCESSING OF HYDROGEN-RICH OFF GASES IN THE
PRESSURE-SWING ADSORPTION UNIT OF THE HYDROGEN
PRODUCTION PLANT**

BACHELOR THESIS

MLADEN ŽUPAN

Parent number: 1449

Split, September 2024

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Prijediplomski studij Kemijska tehnologija, smjer: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Mentor: prof. dr. sc. Marija Čosić

Komentor: Mira Brnić, mag. ing. cheming.

Obrada plinova bogatih vodikom u adsorpcijskoj jedinici s promjenom tlaka na postrojenju za proizvodnju vodika

Mladen Župan, 1449

Sažetak: Adsorpcija uz promjenu tlaka – PSA (engl. *Pressure-swing adsorption*) jedna je od najvažnijih operacija za razdvajanje i pročišćavanje plinovitih smjesa. U naftnoj i petrokemijskoj industriji najčešće se koristi za izdvajanje vodika iz plinova bogatih vodikom te za razdvajanje smjese zraka na kisik i dušik. U rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka, adsorpcijska jedinica 380-PSA2 je izgrađena 2010. godine u sklopu postrojenja za proizvodnju vodika 380-HGU (engl. *Hydrogen Generation Unit*). Na ovoj se jedinici kontinuirano pročišćava sintezni plin u svrhu dobivanja vodika visoke čistoće koji se potom, u ovoj rafineriji, koristi u sekundarnim (konverzijskim i rafinacijskim) procesima prerade nafte. U svrhu smanjenja potrošnje prirodnog plina, na 380-PSA2 jedinici se osim sinteznog plina pročišćavaju i plinovi bogati vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja te 313-Platforming2 postrojenja.

U ovom radu, u riječkoj rafineriji, analiziran je rad 380-PSA2 adsorpcijske jedinice kada se na njoj obrađuje sintezni plin, ali i smjesa sinteznog plina i plinova bogatih vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja te smjesa sinteznog plina, plinova bogatih vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja i plina bogatog vodikom s 313-Platforming2 postrojenja. Analiza rada 380-PSA2 adsorpcijske jedinice temeljila se na sagledavanju protoka i sastava pojnih smjesa i produkata, pri različitim radnim kapacitetima postrojenja. Na temelju rezultata, dan je osvrt na utjecaj faktora kapaciteta 380-PSA2 jedinice na čistoću i količinu proizvedenog vodika. U radu su također procijenjene uštede prirodnog plina i smanjenje emitiranja CO₂ kada se osnovna sirovina, sintezni plin, djelomično zamjenjuje plinovima s 376-Hidrokreking postrojenja te 313-Platforming2 postrojenja. Uzimajući u obzir cijene prirodnog plina te cijene emisijske jedinice CO₂ za promatrano ljetno razdoblje 2024. godine, u radu su procijenjene ukupne uštede pri zadanim uvjetima rada 380-PSA2 jedinice.

Ključne riječi: Proizvodnja Rafinerije i marketing, proizvodnja vodika, adsorpcija uz promjenu tlaka, kapacitet, sintezni plin, plinovi bogati vodikom, vodik, otpadni plin, faktor kapaciteta.

Rad sadrži: 77 stranica, 30 slika, 21 tablicu i 23 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

1. prof. dr. sc. Branka Andričić – predsjednik
2. prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić – član
3. prof. dr. sc. Marija Čosić – član, mentor

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Undergraduate study of Chemical Technology, orientation: Chemical Engineering

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Supervisor: Marija Čosić, Full professor, Ph.D.
Co-supervisor: Mira Brnić, mag. ing. cheming.

Processing of hydrogen-rich off gases in the pressure-swing adsorption unit of the hydrogen production plant

Mladen Župan, 1449

Abstract: Pressure-swing adsorption (PSA) is one of the most important processes for separating and purifying gaseous mixtures. In the oil and petrochemical industry, it is most commonly used to purify hydrogen from hydrogen-rich gases and to separate air into oxygen and nitrogen. The 380-PSA2 adsorption plant was built at Production Refineries and marketing location Rijeka refinery in 2010, as part of the 380-HGU (Hydrogen Generation Unit). In this plant, synthesis gas is continuously purified to produce high-purity hydrogen, which is then used in secondary (conversion and refining) oil refining processes. To reduce natural gas consumption, the 380-PSA2 unit purifies hydrogen-rich off gases from the 376-Hydrocracking unit and the 313-Platforming2 unit in addition to syngas.

This paper analyses the operation of the 380-PSA2 adsorption unit at the Rijeka refinery when processing syngas and a mixture of syngas and hydrogen-rich off gases from the 376-Hydrocracking unit and a mixture of syngas, hydrogen-rich off gases from the 376-Hydrocracking unit and hydrogen-rich off gas from the 313-Platforming2 unit. The 380-PSA2 adsorption unit was analysed by observing the flow rates and composition of the feed gas mixtures and products at different operating capacities of the unit. The results were used to provide an overview of the impact of the capacity factor of the 380-PSA2 unit on the purity and quantity of hydrogen produced. The study also evaluated the savings in natural gas and reduction in CO₂ emissions when the primary feedstock, syngas, is partially replaced by off gases from the 376-Hydrocracking unit and the 313-Platforming2 unit. Taking into account natural gas prices and the price of CO₂ emission allowances during the observed summer period of 2024, the study estimated the total savings under the specified operating conditions of the 380-PSA2 plant.

Keywords: Production Refineries and marketing, hydrogen production, pressure-swing adsorption, capacity, synthesis gas, hydrogen-rich off gases, hydrogen, waste gas, capacity factor.

Thesis contains: 77 pages, 30 figures, 21 tables and 23 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

1. Branka Andričić, Full Professor, Ph.D. – chair person
2. Nataša Stipanelov Vrandečić, Full Professor, Ph.D. – member
3. Marija Čosić, Full Professor, Ph.D. – supervisor

Defence date:

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Lybrary of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u suradnji Zavoda za kemijsko inženjerstvo, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom prof. dr. sc. Marije Čosić i rafinerije Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka INA, d.d. pod komentorstvom Mire Brnić mag. ing. cheming., u razdoblju od veljače do rujna 2024. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mojoj mentorici prof. dr. sc. Mariji Ćosić na ukazanoj podršci, strpljenju, savjetima i velikodušnoj pomoći prilikom izrade ovog završnog rada.

Zahvaljujem se i komentorici Miri Brnić mag. ing. cheming. na uloženom trudu i vremenu te svim savjetima prilikom izrade ovog rada.

Hvala i svim ostalim djelatnicima rafinerije Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka INA d.d. s kojima sam radio, na iznimnoj ljubaznosti i pomoći koju su mi pružili.

Hvala svim profesorima Kemijsko-tehnološkog fakulteta na zalaganju, trudu, savjetima, prenesenom znanju i vještinama.

Također se želim zahvaliti svim iskrenim prijateljima i kolegama koji su mi pružali neizmjernu potporu i razumijevanje tijekom cijelog studija.

Ovaj rad je izrađen u čast moje obitelji koja mi je uvijek neiscrpna podrška i potpora, a bez koje ništa od ovoga ne bi bilo moguće i posvećujem ga prvenstveno svojoj majci, koja je svoj život podredila mojoj boljoj budućnosti.

„Tko ostaje u meni i ja u njemu, taj donosi mnogo roda. Uistinu, bez mene ne možete učiniti ništa.” (Iv 15, 5)

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

U rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka, u okviru rada postrojenja za proizvodnju vodika oznake 380-HGU, analizirati rad adsorpcijske jedinice uz promjenu tlaka, oznake 380-PSA2.

1. Sagledati učinkovitost i utjecaj faktora kapaciteta pri radu 380-PSA2 jedinice.
2. Sagledati protoke te sastave tokova pojne smjese i produkta pri pročišćavanju sinteznog plina na 380-PSA2 jedinici te obrazložiti njihovu međuovisnost, pri tri radna kapaciteta.
3. Sagledati protoke te sastave tokova pojne smjese i produkta na 380-PSA2 jedinici pri pročišćavanju smjese sinteznog plina i plinova bogatih vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja (*Bleed* i *CLPS*) te obrazložiti njihovu međuovisnost, pri tri radna kapaciteta.
4. Sagledati protoke te sastave tokova pojne smjese i produkta na 380-PSA2 jedinici pri pročišćavanju smjese sinteznog plina, plinova bogatih vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja (*Bleed* i *CLPS*) i recirkulirajućeg plina s 313-Platforming2 postrojenja te obrazložiti njihovu međuovisnost, pri tri radna kapaciteta.
5. Procijeniti uštede prirodnog plina i smanjenje emisije CO₂ kada se na 380-PSA2 jedinici uz sintezni plin obrađuju i plinovi bogati vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja i recirkulirajući plin s 313-Platforming2 postrojenja, pri promatranim kapacitetima.

SAŽETAK

Adsorpcija uz promjenu tlaka – PSA (engl. *Pressure-swing adsorption*) jedna je od najvažnijih operacija za razdvajanje i pročišćavanje plinovitih smjesa. U naftnoj i petrokemijskoj industriji najčešće se koristi za izdvajanje vodika iz plinova bogatih vodikom te za razdvajanje smjese zraka na kisik i dušik. U rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka, adsorpcijska jedinica 380-PSA2 je izgrađena 2010. godine u sklopu postrojenja za proizvodnju vodika 380-HGU (engl. *Hydrogen Generation Unit*). Na ovoj se jedinici kontinuirano pročišćava sintezni plin u svrhu dobivanja vodika visoke čistoće koji se potom, u ovoj rafineriji, koristi u sekundarnim (konverzijskim i rafinacijskim) procesima prerade nafte. U svrhu smanjenja potrošnje prirodnog plina, na 380-PSA2 jedinici se osim sinteznog plina pročišćavaju i plinovi bogati vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja te 313-Platforming2 postrojenja.

U ovom radu, u riječkoj rafineriji, analiziran je rad 380-PSA2 adsorpcijske jedinice kada se na njoj obrađuje sintezni plin, ali i smjesa sinteznog plina i plinova bogatih vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja te smjesa sinteznog plina, plinova bogatih vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja i plina bogatog vodikom s 313-Platforming2 postrojenja. Analiza rada 380-PSA2 adsorpcijske jedinice temeljila se na sagledavanju protoka i sastava pojmih smjesa i produkata, pri različitim radnim kapacitetima postrojenja. Na temelju rezultata, dan je osvrt na utjecaj faktora kapaciteta 380-PSA2 jedinice na čistoću i količinu proizvedenog vodika. U radu su također procijenjene uštede prirodnog plina i smanjenje emitiranja CO₂ kada se osnovna sirovina, sintezni plin, djelomično zamjenjuje plinovima s 376-Hidrokreking postrojenja te 313-Platforming2 postrojenja. Uzimajući u obzir cijene prirodnog plina te cijene emisijske jedinice CO₂ za promatrano ljetno razdoblje 2024. godine, u radu su procijenjene ukupne uštede pri zadanim uvjetima rada 380-PSA2 jedinice.

Ključne riječi: Proizvodnja Rafinerije i marketing, proizvodnja vodika, adsorpcija uz promjenu tlaka, kapacitet, sintezni plin, plinovi bogati vodikom, vodik, otpadni plin, faktor kapaciteta.

ABSTRACT

Pressure-swing adsorption (PSA) is one of the most important processes for separating and purifying gaseous mixtures. In the oil and petrochemical industry, it is most commonly used to purify hydrogen from hydrogen-rich gases and to separate air into oxygen and nitrogen. The 380-PSA2 adsorption plant was built at Production Refineries and marketing location Rijeka refinery in 2010, as part of the 380-HGU (Hydrogen Generation Unit). In this plant, synthesis gas is continuously purified to produce high-purity hydrogen, which is then used in secondary (conversion and refining) oil refining processes. To reduce natural gas consumption, the 380-PSA2 unit purifies hydrogen-rich off gases from the 376-Hydrocracking unit and the 313-Platforming2 unit in addition to syngas.

This paper analyses the operation of the 380-PSA2 adsorption unit at the Rijeka refinery when processing syngas and a mixture of syngas and hydrogen-rich off gases from the 376-Hydrocracking unit and a mixture of syngas, hydrogen-rich off gases from the 376-Hydrocracking unit and hydrogen-rich off gas from the 313-Platforming2 unit. The 380-PSA2 adsorption unit was analysed by observing the flow rates and composition of the feed gas mixtures and products at different operating capacities of the unit. The results were used to provide an overview of the impact of the capacity factors of the 380-PSA2 unit on the purity and quantity of hydrogen produced. The study also evaluated the savings in natural gas and reduction in CO₂ emissions when the primary feedstock, syngas, is partially replaced by off gases from the 376-Hydrocracking unit and the 313-Platforming2 unit. Taking into account natural gas prices and the price of CO₂ emission allowances during the observed summer period of 2024, the study estimated the total savings under the specified operating conditions of the 380-PSA2 plant.

Keywords: Production Refineries and marketing, hydrogen production, pressure-swing adsorption, capacity, synthesis gas, hydrogen-rich off gases, hydrogen, waste gas, capacity factor.

Sadržaj

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. Adsorpcija.....	3
1.1.1. Podjela adsorpcije.....	4
1.1.1.1. Fizikalna adsorpcija	5
1.1.1.2. Kemijska adsorpcija.....	5
1.2. Adsorpcijske izoterme	6
1.2.1. Tipovi adsorpcijskih izotermi	7
1.3. Adsorbensi	10
1.4. Uređaji za provedbu adsorpcije - adsorberi.....	12
1.4.1. Adsorpcija u realnom adsorberu s nepomičnim slojem adsorbensa	12
1.4.2. Adsorpcija uz promjenu tlaka - PSA.....	13
1.5. Postrojenje za proizvodnju vodika (380-HGU) u rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka.....	15
1.5.1. Dobivanje sinteznog plina na postrojenju 380-HGU	17
1.5.2. Plinovi bogati vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja	22
1.5.3. Reciklirajući plin bogat vodikom s 313-Platforming2 postrojenja	25
1.6. Pročišćavanje plinova na adsorpcijskoj jedinici - 380-PSA2.....	28
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	30
2.1. Analize sirovine	32
2.1.1. Analiza prirodnog plina	32
2.1.2. Analiza sinteznog plina iz 380-V-009	32
2.1.3. Analiza rafinerijskih plinova bogatih vodikom (<i>Bleed</i> i <i>CLPS</i>) s 376-Hidrokreking postrojenja	32
2.1.4. Analiza recirkulirajućeg plina bogatog vodikom s 313-Platforming2 postrojenja....	33
2.2. Analize produkata	33
2.2.1. Analiza vodika na izlazu iz 380-PSA2	33
2.2.2. Analiza otpadnog plina 380-PSA2.....	33
3. REZULTATI I RASPRAVA	34
3.1. Učinkovitost 380-PSA2 jedinice	34
3.1.1 Utjecaj faktora kapaciteta na rad 380-PSA2 jedinice	34
3.2. Analiza rada 380-PSA2 jedinice.....	36
3.2.1. Pročišćavanje sinteznog plina s 380-HGU postrojenju.....	36
3.2.2. Pročišćavanje smjese sinteznog plina i plinova bogatih vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja	41

3.2.3. Pročišćavanje smjese sinteznog plina, plinova bogatih vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja i recirkulirajućeg plina s 313-Platforming2 postrojenja	54
3.3. Ekonomske uštede na 380-PSA2 jedinici	67
3.3.1. Uštede prirodnog plina i smanjenje emisije CO ₂ uslijed obrade plinova bogatih vodikom s 376-HCU i recirkulirajućeg plina s 313-PTF2 postrojenja	68
4. ZAKLJUČAK	75
5. LITERATURA	76

UVOD

Adsorpcija je jedna od najučinkovitijih i ekonomski najpovoljnijih separacijskih operacija zbog čega u industrijskoj proizvodnji sve češće zamjenjuje druge separacijske procese. To se prvenstveno odnosi na destilaciju kojoj je velika mana velik utrošak energije te ponekad i niska učinkovitost odvajanja. U industrijskoj primjeni veliku važnost imaju adsorpcija uz promjenu tlaka, PSA (engl. *Pressure-Swing Adsorption*) i adsorpcija uz promjenu temperature, TSA (engl. *Temperature-Swing Adsorption*).

PSA proces se primjenjuje u kemijskoj i petrokemijskoj industriji za frakcioniranje zraka u svrhu proizvodnje kisika i dušika, pročišćavanje vodika, sušenje plinova, izdvajanje para hlapljivih otapala i sl. U rafinerijama, H₂ PSA proces je zbog visoke učinkovitosti i niskih operativnih troškova od iznimne važnosti za održavanje ekonomske učinkovitosti proizvodnje. Osnovni koncept H₂ PSA procesa relativno je jednostavan; nečistoće iz struje vodika se adsorbiraju na površini mikroporoznoga adsorbensa pri povišenom, a desorbiraju pri sniženom tlaku.¹ U industriji nafte H₂ PSA se primjenjuje za proizvodnju vodika iznimno visoke čistoće (do 99,9999 mol %) iz plinova bogatih vodikom iz procesa katalitičkog reformiranja benzina, procesnih plinova hidrokrekiranja, suhog plina fluidiziranog katalitičkog krekiranja, tzv. FCC-a (engl. *Fluidised Catalytic Cracking*), sinteznog plina parnog reformiranja i sl. Proizvedeni vodik se potom koristi u sekundarnim procesima prerade nafte kao što su hidrokrekiranje, hidrodesulfurizacija, dearomatizacija, izomerizacija itd. Uporabom PSA u naftnoj industriji, omogućeni su veći proizvodni kapaciteti te dobivanje konačnih proizvoda visoke čistoće koji zadovoljavaju zakonske regulative.^{2,3}

U rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka, INA d.d. H₂ PSA jedinica nalazi se u sklopu postrojenja za proizvodnju vodika 380-HGU (engl. *Hydrogen Generation Unit*). Vodik visoke čistoće, koji nastaje kao glavni produkt 380-PSA2 jedinice, koristi se na postrojenju za hidrokrekiranje 376-HCU (engl. *Hydrocracking Unit*) u procesima katalitičkog hidrokrekiranja lakog i teškog plinskog ulja, vakuum plinskog ulja, lakog katalitičkog ulja i visbreaking plinskog ulja. Na postrojenjima za hidrodesulfurizaciju 309-HDS1 i 326-HDS2, vodik se koristi u procesima katalitičke hidrodesulfurizacije plinskog ulja i petroleja.

U ovom radu je analiziran rad 380-PSA2 adsorpcijske jedinice koja radi u okviru postrojenja 380-HGU u rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka, kada se na njoj obrađuje sintezni plin, smjesa sinteznog plina i plinova bogatih vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja te smjesa sinteznog plina, plinova bogatih vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja i plina bogatog vodikom s 313-Platforming2 postrojenja. Na temelju sagledavanja protoka i sastava pojmih smjesa i produkata 380-PSA2 jedinice, u radu pri različitim kapacitetima, procijenit će se i usporedit učinkovitost i ušteda procesa.

1. OPĆI DIO

1.1. Adsorpcija

Adsorpcija je sorpcijska operacija u kojoj se jedna ili više komponenti iz tekuće (kapljevite ili plinovite) faze, selektivno nakuplja na površini mikroporozne krutine. Provodi se u svrhu smanjenja koncentracije ili potpunog izdvajanja pojedinih tvari iz tekućine. Komponenta koja se izdvaja iz tekuće faze naziva se adsorbat ili adsorptiv, a kruti materijal na čijoj se površini adsorbat nakuplja, naziva se adsorbent ili adsorbens. U komercijalnim procesima adsorbens se primjenjuje najčešće u obliku sitnih čestica u nepomičnom sloju.^{4,5}

Čestice (molekule/atomi/ioni) u površinskom dijelu krutog adsorbensa nalaze se u okruženju drugačijem od onih u unutrašnjosti. Naime, čestice u unutrašnjosti su sa svih strana okružene atomima, molekulama ili ionima iste vrste te su zbog toga privlačne sile, koje između njih djeluju, uravnotežene. S druge strane, površinske čestice adsorbensa samo su djelomično okružene susjednim česticama (ostatak je izložen okolini) zbog čega sile koje na njih djeluju nisu u ravnoteži te one imaju slobodnu površinsku energiju. Zbog navedenog, na vrhovima, šiljcima i drugim istaknutim točkama hrapave površine adsorpcijska sposobnost je veća.

Atomi, molekule ili ioni adsorptiva difundiraju do površine adsorbensa gdje bivaju privučeni slabim fizikalnim privlačnim silama, ili se kemijski vežu, upravo na mjesta s većom površinskom energijom, tj. na aktivna mjesta.⁶ Ovisno o vrsti adsorpcijske veze koja nastaje između atoma/molekula/iona adsorbata i površine adsorbensa, adsorpcija može biti fizikalna ili kemijska. Fizikalne privlačne sile koje vežu čestice adsorbata za površinu adsorbensa većinom su slabije od kemijskih veza što omogućuje reverzibilnost fizikalne adsorpcije.

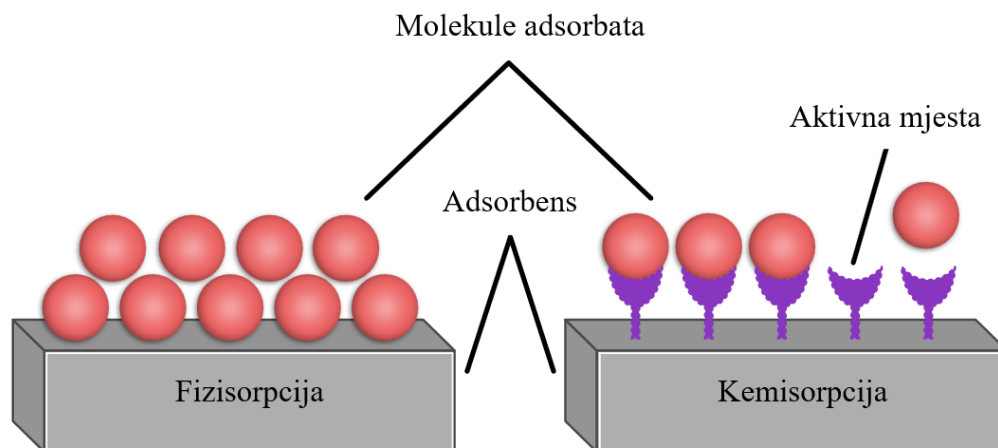
Tijekom provedbe procesa dolazi do jednoslojne ili višeslojne prekrivenosti površine adsorbensa česticama adsorbata, tj. dolazi do zasićenja adsorbensa. Da bi se omogućila ponovna uporaba adsorbensa, potrebno ga je regenerirati ili zamijeniti novim. Na uspješnost adsorpcije utječe priroda adsorbensa i adsorptiva, površina i promjer čestica adsorbensa, masa adsorbensa, volumen i koncentracija adsorbata, temperatura, pH vrijednost te tlak, ukoliko se adsorpcija provodi iz plinske faze.^{4,6,7}

1.1.1. Podjela adsorpcije

Prema vrsti adsorpcijskih veza, koje nastaju prilikom vezanja adsorbata na površinu krutog adsorbensa, adsorpcija se može podijeliti na:⁷

- fizikalnu (fizičku) adsorpciju ili fizisorpciju
- kemijsku adsorpciju ili kemisorpciju.

Slikom 1 prikazano je vezanje molekula adsorbata na površinu čvrstog adsorbensa prilikom fizikalne adsorpcije (fizisorpcije) i kemijske adsorpcije (kemisorpcije).



Slika 1. Prikaz fizikalne i kemijske adsorpcije⁸

Adsorpcijski procesi, ovisno o udjelu tvari koja se izdvaja, mogu se klasificirati kao procesi pročišćavanja ili procesi razdvajanja faza.^{4,5} Prilikom pročišćavanja, iz tekućine se izdvaja manje od 10 % adsorbata dok je u procesima razdvajanja faza količina izdvojenog adsorbata veća od 10 %. Tri osnovna načina reguliranja količine adsorbata, adsorbiranog na površini adsorbensa su:⁴

- promjenom temperature
- promjenom parcijalnog tlaka adsorbata u plinskoj smjesi ili koncentracije adsorbata u kapljevine

- dodatkom komponente koja se kompetitivno adsorbira sa željenim adsorbatom.

Glavna razlika između navedenih metoda je vremenski period potreban za promjenu uvjeta pri kojima se odvijaju adsorpcija i desorpcija.

1.1.1.1. Fizikalna adsorpcija

Fizikalna, tj. fizička adsorpcija ili fizisorpcija je proces vezanja atoma, molekula ili iona iz tekućine na površinu čvrstog adsorbensa slabim, Van der Waalsovima (Londonovim) privlačnim silama. Proces je egzoterman i odvija se vrlo brzo pri niskim temperaturama, s obzirom da energija aktivacije gotovo da nije potrebna.⁸ Fizikalna adsorpcija, za razliku od kemijske, može biti jednoslojna ili višeslojna. Nakon stvaranja zasićenog monomolekuskog sloja, može doći do vezanja nove količine adsorbata na površini ovog sloja, tj. do pojave višeslojne prekrivenosti adsorbatom.⁸ Fizisorpcija je moguća na gotovo svim površinama ukoliko su povoljni radni uvjeti, tj. tlak i temperatura.⁹ Općenito, fizisorpciji pogoduje sniženje temperature i povećanje tlaka. Promjenom procesnih uvjeta (povećanjem temperature ili sniženjem koncentracije ili parcijalnog tlaka adsorbata) smanjuje se količina fizisorbiranih čestica. Ova činjenica omogućuje naknadnu provedbu regeneracije adsorbensa pri navedenim uvjetima.

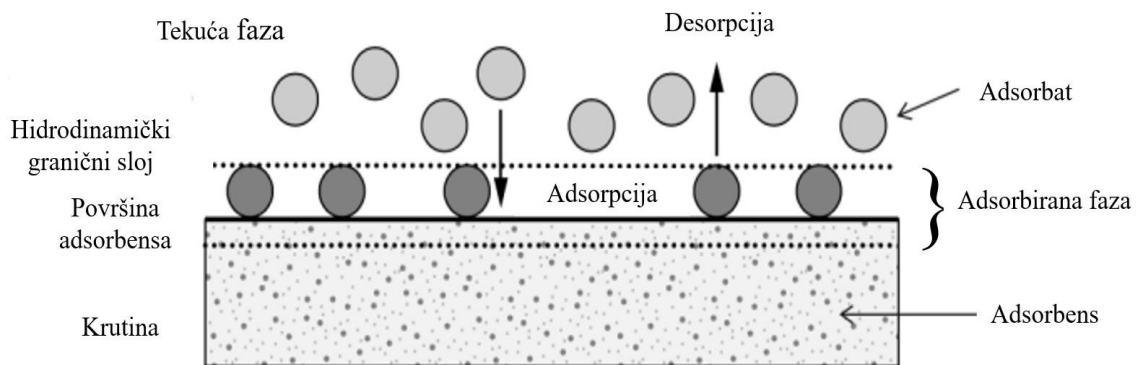
1.1.1.2. Kemijska adsorpcija

Kemijska adsorpcija, tzv. kemisorpcija je proces pri kojemu dolazi do izmjene elektrona između čestica adsorbata i adsorbensa te stvaranja novih kemijskih veza i spojeva, tj. kompleksa. Kemisorbirani sloj ima različita svojstva od adsorbensa i adsorptiva. Ovaj tip adsorpcije je vrlo specifičan te se na određenom adsorbensu može kemisorbirati samo određena vrsta adsorbata. Dok fizikalna adsorpcija može imati debljinu jedne ili više molekula adsorbata, prilikom kemijske adsorpcije uvijek dolazi do isključivo jednoslojne prekrivenosti površine adsorbata. Proces je najčešće ireverzibilan i egzoterman. Zbog nastajanja snažnijih veza, kemisorpcija je okarakterizirana znatno većom entalpijom u odnosu na fizisorpciju.⁹ Iako se u određenim slučajevima može

odvijati brzo, kemisorpcija je, zbog vrlo visoke energije aktivacije, u pravilu relativno spora.

1.2. Adsorpcijske izoterme

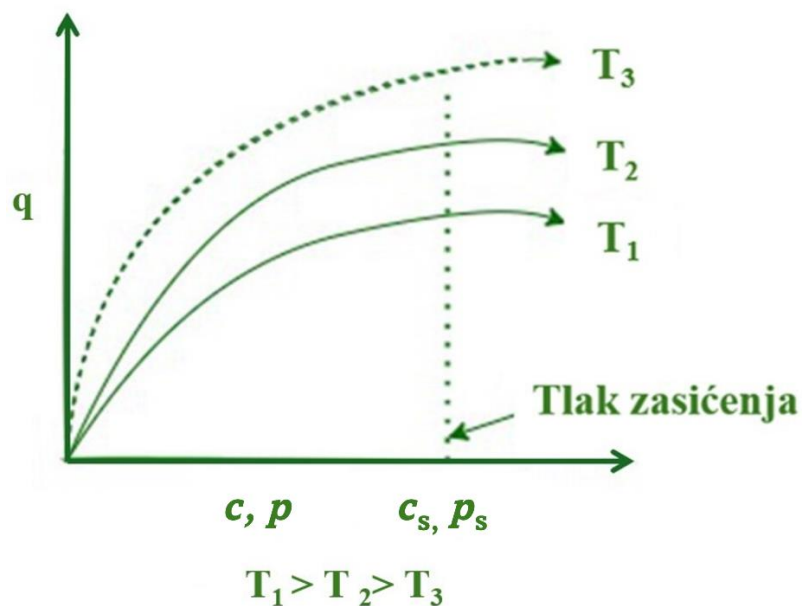
Tijekom adsorpcije uvijek se paralelno odvija i suprotna reakcija – desorpcija, što je prikazano na slici 2. U početku, brzina adsorpcije znatno nadvladava brzinu desorpcije, ali se s vremenom razlika smanjuje, sve dok sustav ne postigne adsorpcijsku dinamičku ravnotežu u kojoj su brzine suprotnih procesa izjednačene.



Slika 2. Adsorpcija na krutom adsorbensu¹⁰

Dinamička ravnoteža između količine adsorbata, adsorbiranog po jediničnoj masi adsorbensa, q , i koncentracije, c , (ili parcijalnog tlaka p) adsorptiva u tekućoj fazi, pri konstantnoj temperaturi, prikazuje se adsorpcijskim izotermama.⁹ One se koriste za opis i grafički prikaz teorijskog kapaciteta adsorpcije različitih adsorbensa.

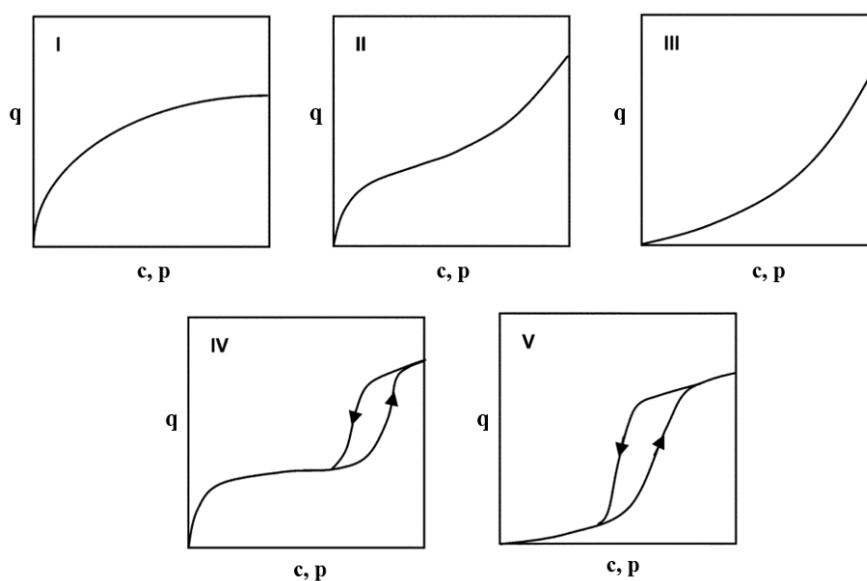
Prilikom fizikalne adsorpcije iz plinske faze, povećanjem parcijalnog tlaka, povećava se količina adsorbiranih molekula adsorbata, q . Pri koncentraciji adsorptiva koja odgovara topljivosti, c_s , tj. tlaku zasićenja p_s (engl. *saturation pressure*), član q postiže gotovo konstantnu vrijednost (slika 3) te daljnje povećanje koncentracije, tj. parcijalnog tlaka adsorptiva, iznad vrijednosti p_s , više nema utjecaja na adsorpciju.¹¹



Slika 3. Prikaz adsorpcijskih izoterma za različite temperature¹¹

1.2.1. Tipovi adsorpcijskih izoterma

Za definiranje različitih vrsta adsorpcijskih izoterma, primjenjuju se različiti teorijski i empirijski modeli. Prema Brunaueru, postoji 5 osnovnih tipova adsorpcijskih izoterma koje opisuju adsorpciju molekula na međufaznu površinu čvrsto/tekuće koje su prikazane slikom 4.



Slika 4. Brunauerova klasifikacija adsorpcijskih izoterma⁴

Tipovi I. i II. su poželjni s obzirom da prikazuju snažnu adsorpciju čak i pri nižim koncentracijama, tj. parcijalnim tlakovima.⁴

Tip I. je najjednostavniji i najčešći tip adsorpcijske izoterme. Naziva se Langmuirov tip. Prikazuje jednoslojnu adsorpciju i može se primijeniti pri niskim tlakovima. Karakterizira ga povećanje količine adsorbiranih čestica do topljivosti, tj. tlaka zasićenja nakon čega q ostaje konstantan. Ovakvo ponašanje karakteristično je za kemisorpciju. Ovaj tip izoterme karakterističan je za adsorpciju na mikroporoznim krutinama s relativno malim vanjskim površinama kao što su: aktivni ugljen, zeoliti, i određeni porozni oksidi.¹²

Izraz za Langmuirovu izotermu je sljedeći:⁴

$$\theta_A = \frac{q_A}{q_{\max,A}} = \frac{b_A p_A}{(1+b_A p_A)} = \frac{b'_A c_A}{1+b'_A c_A} \quad (1)$$

pri čemu je:

θ = udio zauzetih aktivnih mjesta,

q = količina adsorbirane tvari po jediničnoj masi adsorbensa,

q_{\max} = najveća količina adsorbiranih molekula, pri $\theta = 1$

b = Langmuirova adsorpcijska konstanta izražena recipročnim tlakom ili koncentracijom.

U slučaju kada je umnožak $b_A p_A \ll 1$, Langmuirova izoterma prelazi u linearni oblik:⁴

$$q_A = q_{\max,A} \cdot b_A p_A \quad (2)$$

Brzine adsorpcije i desorpcije izjednačene su u dinamičkoj ravnoteži. Brzina adsorpcije, r_{ads} , proporcionalna je parcijalnom tlaku (koncentraciji) adsorbata i količini slobodnih aktivnih mjesta na površini adsorbensa, $1 - \theta$, a brzina desorpcije, r_{des} , količini zauzetih aktivnih mjesta pa u ravnoteži vrijedi:⁴

$$r_{\text{ads}} - r_{\text{des}} = k_{\text{ads}}p_A(1-\theta) - k_{\text{des}}\theta = 0 \quad (3)$$

pri čemu je adsorpcijska konstanta prvog reda, a desorpcijska nultog. Uređivanjem izraza (3) te uvođenjem izraza (4), dobije se izraz:

$$b_A = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} \quad (4)$$

te je moguće izvesti Langmuirovu bezdimenzijsku jednadžbu za adsorpciju iz plinske faze:

$$q_A = q_{\text{max},A} \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A} \quad (5)$$

Adsorpcijska konstanta b_A je temperaturno ovisna i povezana s aktivacijskom energijom adsorpcije Arrheniusovim izrazom:

$$b_A = b_A^0 e^{\frac{-\Delta E_{\text{ads}}}{RT}} \quad (6)$$

gdje je:

ΔE_{ads} – promjena aktivacijske energije adsorpcije, J mol⁻¹

R – opća plinska konstanta, 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹

T – termodinamička temperatura, K.

Iz izraza (6) je vidljivo da se vrijednost adsorpcijske konstante smanjuje s povećanjem temperature.

Tip II. Povezan je s B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) višeslojnom adsorpcijom i čest je tip ponašanja kod fizisorpcije. Prikazuje adsorpciju prilikom koje se prvo formira monosloj, a potom nastaje višemolekularni sloj pri relativno niskoj koncentraciji ili parcijalnom tlaku adsorbata.

Tip III. je relativno rijedak, a tipičan je za slučaj kada dolazi do nastanka višeslojne adsorpcije, kada je toplina adsorpcije manja ili jednaka toplini kondenzacije adsorbata. Nepovoljan je, jer do značajne adsorpcije dolazi tek pri visokim koncentracijama (tj. parcijalnim tlakovima).

Tipovi IV. i V. su, u pravilu, karakteristični za slučaj kada dolazi do kapilarne kondenzacije adsorbata u porama krutih adsorbensa. Kod ovih tipova prikazana je pojava histerezne petlje uslijed istovremene višeslojne adsorpcije i kapilarne kondenzacije.

1.3. Adsorbensi

Adsorbensi su krute tvari koje se koriste kao separirajući agensi prilikom procesa adsorpcije. Glavna im je uloga da pruže dovoljan kapacitet i selektivnost za razdvajanje smjese tvari.⁴ Neovisno o vrsti i namjeni, osnovno svojstvo svih adsorbensa je velika površina po jedinici mase (tzv. specifična površina) koja je posljedica velike poroznosti.

Adsorpcijski kapacitet adsorbensa značajno ovisi o veličini i strukturi površine. Što je površina veća i hrapavija to je i adsorpcijski kapacitet veći. Aktivnost površine se može povećati usitnjavanjem adsorbensa ili procesom aktivacije (zagrijavanjem na visoke temperature u inertnoj okolini ili vakuumu, mehaničkim struganjem ili tretiranjem kemikalijama).

Adsorbensi mogu biti prirodni i sintetski. U najčešće korištene adsorbense ubrajaju se:⁶

Aktivirani aluminijev oksid (glinica) - Al_2O_3 je porozni oblik aluminijeva oksida velike specifične površine (250-350 m^2/g). Dobiva se zagrijavanjem aluminijeva oksida do potpune dehidracije. Površina mu je polarnija u odnosu na silika gel što odražava amfoternost aluminijske površine. Uglavnom se koristi za uklanjanje vlage iz plinova (argona, vodika, helija, sumporova dioksida, klora, plinova krekiranja, etilena, propilena i instrumentalnog zraka) i kapljevina (kerozina, aromata, benzinskih frakcija, kloriranih

ugljikovodika) te uklanjanje HCl-a, SO₂ i H₂S-a.^{7,13} Primarna uloga Al₂O₃ u 380-PSA2 adsorberu, na postrojenju 380-HGU u rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka, je uklanjanje vode. Sekundarna uloga je uklanjanje H₂S-a i HCl-a iz plinova bogatih vodikom te uloga zaštitnog sloja.

Silika gel je djelomično dehidrirani, amorfni, porozni, polimerni oblik koloidne silicijeve kiseline. Nalazi se u obliku sferičnih čestica amorfne strukture, specifične površine od 150 do 800 m²/g, ovisno o gustoći gela. Primjenjuje se za adsorpciju vode prilikom sušenja, alkohola, fenola, amina, uklanjanje teških ugljikovodika, odvajanje aromata od parafina i sl.⁷ Uloga silika gela u 380-PSA2 adsorberu, na postrojenju 380-HGU u rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka, je uklanjanje težih ugljikovodika, a nepoželjna uloga je uklanjanje vode.

Aktivni ugljen je jedan od adsorbensa s najvećom površinom i adsorpcijskim kapacitetom. Komercijalno dostupan, aktivni ugljen može imati specifičnu površinu i preko 2000 m²/g. Dobiva se iz drva, kamenog ugljena, koksa, lignita, petrol koksa i treseta.¹⁰ Primjenjuje se za izdvajanje organskih otapala, uklanjanje hlapljivih organskih komponenti, kiselina, teških metala, amonijaka, kiselih para i plinova (H₂S, SO₂, CS₂), aromata, CO, CO₂ itd.¹⁴ Osnovna uloga aktivnog ugljena u 380-PSA2 adsorberu, u rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka, je uklanjanje C₁, C₂, C₃, C₄ i CO₂ iz plinova bogatih vodikom. Nepoželjna funkcija je uklanjanje H₂O i C₅/C₆+

Zeoliti su porozni kristalični hidratizirani aluminosilikati velike specifične površine. Mogu biti prirodni ili sintetski. Zbog svoje porozne strukture nazivaju se molekulska sita. Zbog boljih svojstava, u industrijskim procesima, znatno je veća primjena sintetskih zeolita. Koriste se za razdvajanje ravnolančanih, izoparafina i aromata, razdvajanje izomera ksilena (*p*, *m*, *o*), uklanjanje vode iz organskih otapala, plinova kreiranja i prirodnog plina, razdvajanje N₂ i O₂ itd.⁴ Glavna uloga molekulskih sita u 380-PSA2 adsorberu, na postrojenju 380-HGU u rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka, je uklanjanje CO i N₂ iz plinova bogatih vodikom. Nepoželjna funkcija je uklanjanje CO₂ i H₂O.

1.4. Uređaji za provedbu adsorpcije - adsorberi

Adsorpcija se uglavnom provodi kontinuirano u adsorpcijskim kolonama s pomičnim ili nepomičnim slojem adsorbensa. Adsorberi su najčešće cilindrične posude, tj. kolone koje su pouzdane za rad pri visokim tlakovima pri kojima se vrši adsorpcija te niskim tlakovima pri kojima se vrši čišćenje površine adsorbensa od nečistoća.

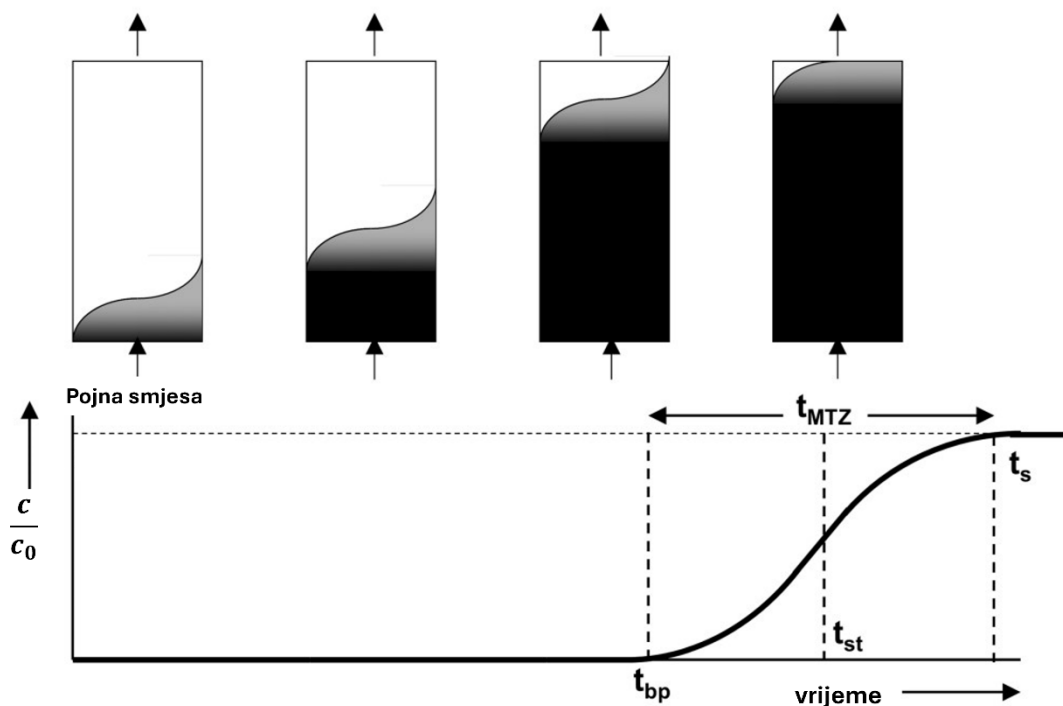
Idealnu adsorpciju moguće je samo teoretski ostvariti s obzirom da su zanemareni otpori prisutni prilikom transporta fluida kroz sloj adsorbensa. Prilikom adsorpcije u realnim adsorberima dolazi do djelovanja otpora koji utječu na različit oblik koncentracijskog profila adsorbata duž adsorpcijske kolone.

1.4.1. Adsorpcija u realnom adsorberu s nepomičnim slojem adsorbensa

Djelovanje unutarnjih i vanjskih otpora prilikom transporta u realnom adsorberu s nepomičnim slojem adsorbensa uzrokuje stvaranje značajne aksijalne disperzije. Koncentracijski profil kroz kolonu je krivulja u obliku slova S (slika 5).

Na ulazu u sloj pretpostavlja se da adsorbens nije zasićen otopljenom komponentom te se u kontaktu s pojnom smjesom, upravo na ulazu, odvija najveći dio prijenosa tvari. Prolaskom kroz sloj adsorbensa, koncentracija adsorbata u tekućini opada prema izlazu te doseže nulu znatno prije kraja sloja adsorbensa. Površina ispod koncentracijskog profila, u kojoj koncentracija adsorbata opada od ulazne, c_0 , prema izlaznoj vrijednosti, c , naziva se zona prijenosa tvari (engl. *mass transfer zone*) te se s vremenom pomiče prema kraju sloja, što je prikazano slikom 5.^{4,5}

Točka pri kojoj zona prijenosa tvari počne napuštati kolonu naziva se točka proboja, t_{bp} te se u njoj počinje povećavati koncentracija adsorbata u efluentu zbog čega dolazi do prekida vođenja procesa adsorpcije, a zasićeni adsorbens se regenerira.⁴

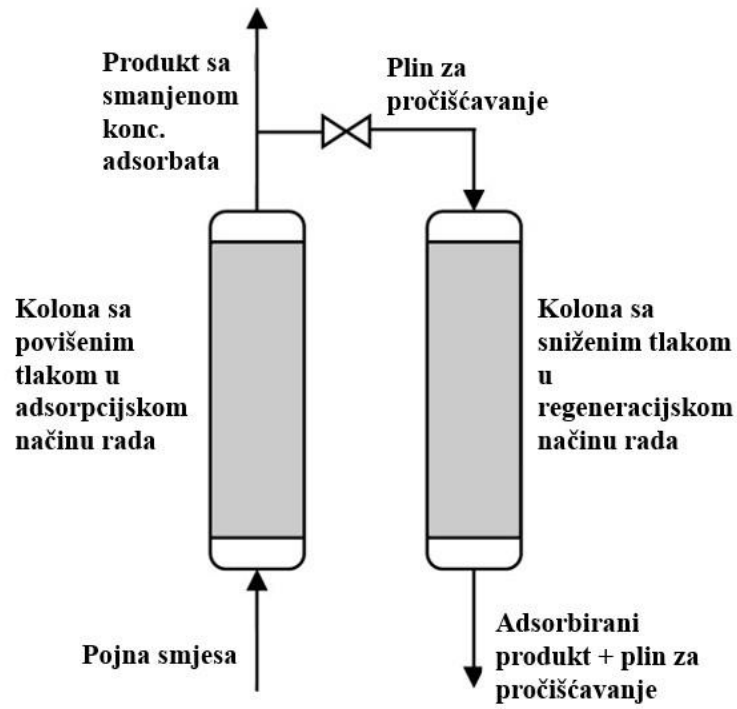


Slika 5. Proboj zone prijenosa tvari izvan granica adsorpcijske kolone s nepomičnim slojem adsorbensa prilikom realne adsorpcije⁴

1.4.2. Adsorpcija uz promjenu tlaka - PSA

Provedba adsorpcije uz promjenu tlaka zasniva se na regeneraciji adsorbensa pri znatno nižem tlaku od onoga pri kojemu se provodi adsorpcija.⁴ U industrijskoj se primjeni sustav sastoji od više parova kolona, kako bi se povećao kapacitet postrojenja i omogućilo naizmjenično odvijanje adsorpcije u jednoj i desorpcije u drugoj koloni.^{4,6}

Prilikom adsorpcije, na površini adsorbensa selektivno se izdvajaju čestice s većom tendencijom ka adsorpciji dok se komponente manje sklonosti prema vezanju za površinu, izdvajaju u obliku pročišćene struje. Selektivno adsorbirane čestice se uklanjaju s adsorbensa propuhivanjem kolone pri sniženom tlaku pri čemu se desorbiraju s površine adsorbensa. Ovisno o vrsti desorbiranih čestica te mogućnosti njihove primjene, mogu se smatrati glavnim ili sporednim produktom te otpadom. Slika 6 prikazuje adsorpciju u koloni s nepomičnim slojem adsorbensa uz istovremenu regeneraciju adsorbensa u drugoj koloni pri sniženom tlaku.⁴



Slika 6. Shema procesa adsorpcije uz regeneraciju adsorbensa promjenom tlaka⁴

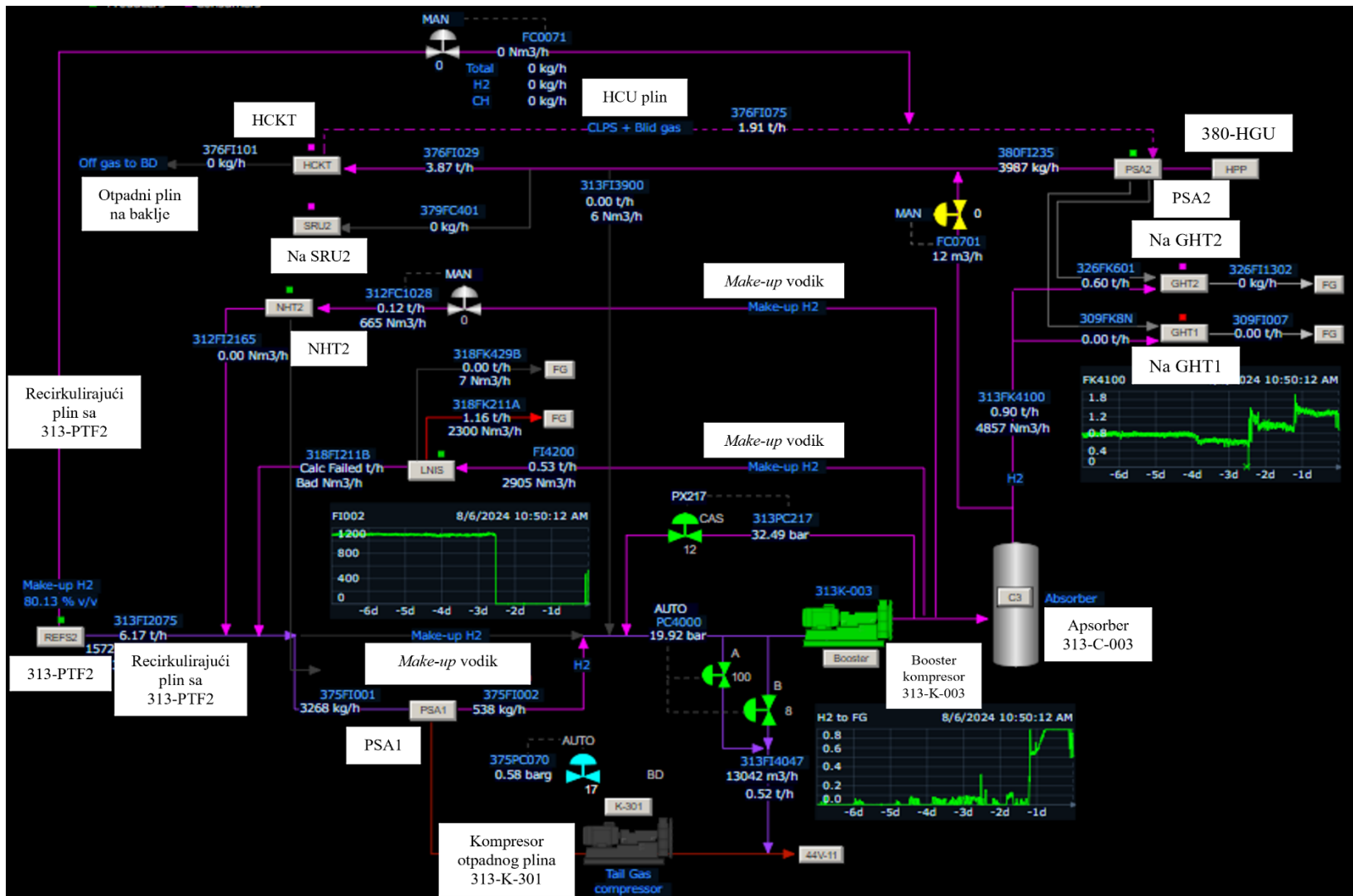
1.5. Postrojenje za proizvodnju vodika (380-HGU) u rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka

Molekularni vodik, H_2 , je neutrovan dvoatomni plin, bez boje, mirisa i okusa. Lakši je od zraka, vrlo zapaljiv i može formirati eksplozivne smjese sa zrakom ili burno reagirati s oksidansima.¹⁵ Donja granica eksplozivnosti vodika je 4 vol. %, a gornja 77 vol. %¹⁶ Najčešće se za industrijske potrebe proizvodi parnim reformiranjem metana ili elektrolizom vode.

U rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka, proizvodnja vodika je vrlo bitna jer se isti u velikim količinama koristi u sekundarnim (konverzijskim i rafinacijskim) procesima prerade nafte. Proizvodnja molekularnog vodika provodi se u parnom reformeru na postrojenju za proizvodnju vodika oznake 380-HGU, dok dio ovog postrojenja predstavlja adsorpcijska jedinica oznake 380-PSA2 (slika 7). Nastali vodik visoke čistoće koristi se naknadno na 376-Hidrokreking postrojenju (HCKT) za odvijanje reakcija denitrifikacije, desulfurizacije, deoksidacije i zasićenja ugljikovodika ili u starom dijelu rafinerije, na postrojenjima za hidrodessulfurizaciju 309-HDS1 i 326-HDS2.

Na slici 7 također je prikazana adsorpcijska jedinica 313-PSA1 koja služi za pročišćavanje recirkulirajućeg plina s 313-Platforming 2 postrojenja (oznake - REFS2). Međutim, u ovom radu sagledavat će se isključivo rad jedinice 380-PSA2 i to kada se na njoj obrađuje sintezni plin te smjesa sinteznog plina i rafinerijskih plinova bogatih vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja (376-HCU) kao i smjesa sinteznog plina, plinova bogatih vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja i recirkulirajućeg plina bogatog vodikom s 313-Platforming2 (313-PTF2) postrojenja. Navedene smjese će se obrađivati pri različitim kapacitetima.

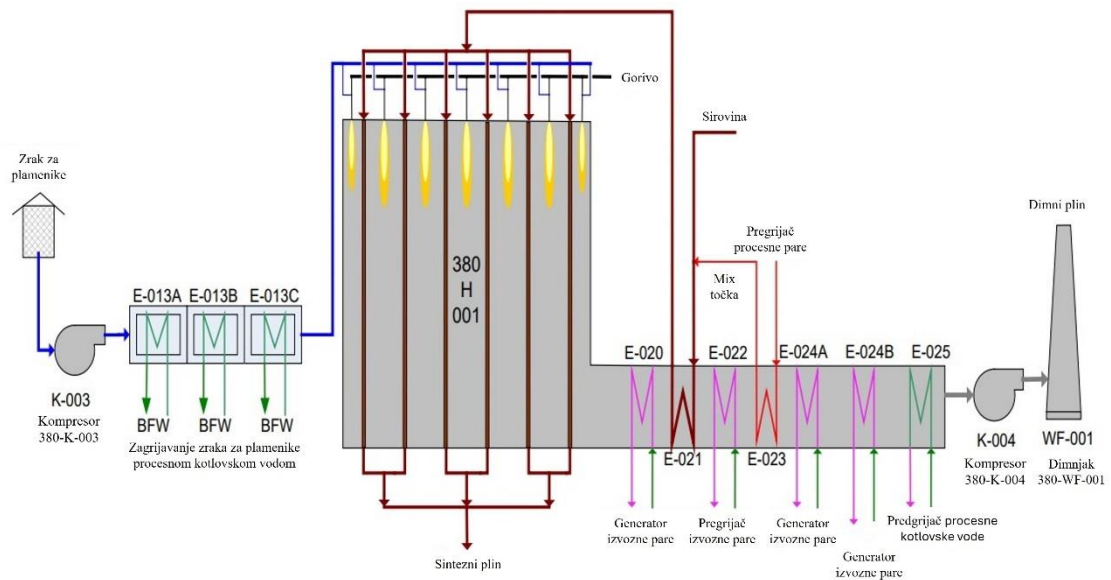
Prikaz svih tokova vodika i plinova bogatih vodikom među potrošačima i proizvođačima, u rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka, dan je mrežom vodika prikazanom slikom 7.



Slika 7. Dijagram rafinerijskog sustava vodika

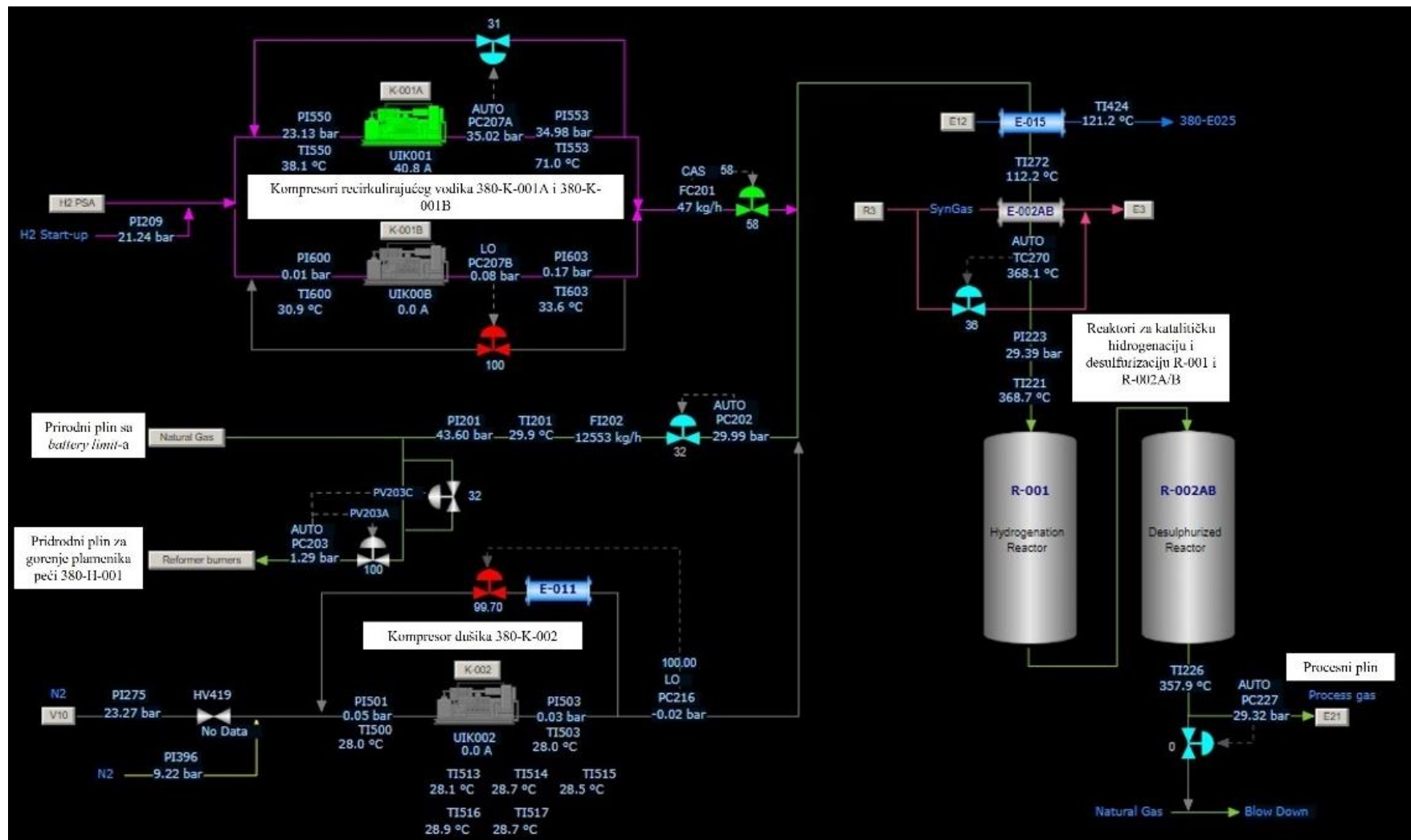
1.5.1. Dobivanje sinteznog plina na postrojenju 380-HGU

Molekularni vodik je glavni proizvod postrojenja za proizvodnju vodika 380-HGU (engl. *Hydrogen Generation Unit*) u rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka. Proizvodi se parnim reformiranjem metana iz prirodnog plina, tzv. SMR tehnologijom (engl. *Steam Metan Reforming*), u procesnoj peći-reaktoru, parnom reformeru 380-H-001 (slika 8) i *Shift* reaktoru 380-R-003 (slika 10).¹⁷ Zbog emitiranja stakleničkih plinova tijekom proizvodnje, vodik proizveden ovom tehnologijom naziva se „sivi vodik“ i u rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka emitira najveće količine CO₂.¹⁷



Slika 8. Slikoviti prikaz dobivanja sinteznog plina u parnom reformera 380-H-001^{15,17}

Prirodni plin, kao sirovina, dolazi na postrojenje za proizvodnju vodika 380-HGU, s *battery limit*-a, pod tlakom od oko 46 bara te se regulacijskim ventilom podešava na tlak od približno 30 bara. Prirodnom plinu se pridodaje manja količina vodika, do postizanja molarnog omjera H₂/prirodni plin u iznosu od 0,003 (pri nižim omjerima postoji velika mogućnost toplinskog krekiranja), nakon čega se smjesa uvodi u reaktore 380-R-001 i 380-R-002 A/B (slike 9 i 10) u svrhu katalitičke hidrogenacije i desulfurizacije.¹⁵

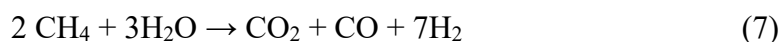


Slika 9. Shema toka prirodnog plina s battery limit-a u reaktore za katalitičku hidrogenaciju i desulfurizaciju 380-R-001 i 380-R-002A/B



Slika 10. Reaktori za katalitičku hidrogenaciju i desulfurizaciju 380-R-001, 380-R-002A/B i Shift reaktor 380-R-003¹⁷

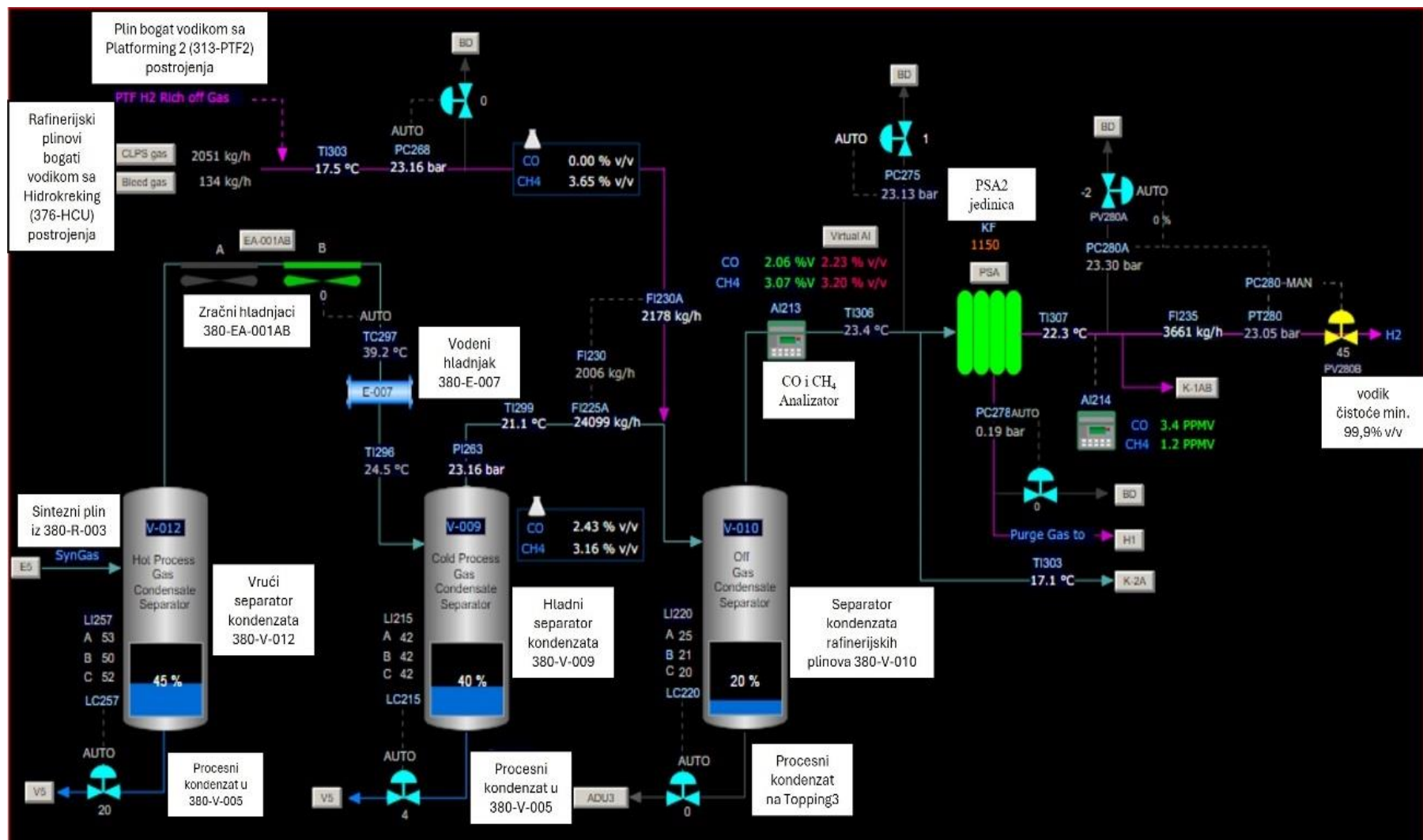
Nakon izlaska iz reaktora 380-R-001 i 380-R-002 A/B, desulfurizirani prirodni plin se, u suvišku, u točki miješanja (tzv. *mix* točka), miješa s visokotlačnom procesnom vodenom parom (30 bar g, 330 °C) u približnom masenom omjeru 4,3:1 kako bi se osiguralo potpuno odvijanje reakcija te spriječila deaktivacija (koksiranje) katalizatora. Šarža se zatim predgrijava u konvekcijskom dijelu peći, nakon čega se uvodi u radijacijsku zonu parnog reformera 380-H-001, u kojemu katalitičkom reakcijom metana te eventualno prisutnih ostalih nižih ugljikovodika iz prirodnog plina i vodene pare, prema izrazu (7), nastaje smjesa plinova H₂, CO, CO₂, neizreagirano metana i vodene pare:¹⁵



Ovakav plin naziva se sintezni plin (engl. *syngas*). Produkt se hladi prolaskom kroz generator visokotlačne pare 380-E-001, nakon čega se uvodi u *Shift* reaktor 380-R-003 (slika 10) u kojemu se katalitičkom reakcijom s vodenom parom vrši konverzija ugljikova monoksida u ugljikov dioksid uz izdvajanje dodatne količine vodika prema kemijskoj reakciji:¹⁵



Nastala smjesa plinova bogatih vodikom se hladi nizom izmjenjivača topline i zračnim hladnjakom te se u svrhu odvajanja kapljevine iz smjese plinova, uvodi prvo u vrući separator kondenzata 380-V-012, a zatim u hladni separator kondenzata 380-V-009. Procesni tok se po izlasku iz posude 380-V-009 miješa s tokom rafinerijskih plinova bogatih vodikom s 376-Hidrokreking (*Bleed* i *CLPS* plin) i 313-Platforming2 (recirkulirajući plin) postrojenja te se uvodi u separator kondenzata otpadnih plinova, posudu 380-V-010, u kojoj se dodatno odvaja eventualno prisutna kapljevina (koja bi uzrokovala uništenje slojeva adsorbensa). Navedeno je prikazano slikom 11 u Synthesis programu.^{15,17} Nakon prolaska kroz separatore kondenzata, plin se usmjerava u 380-PSA2 jedinicu na pročišćavanje.

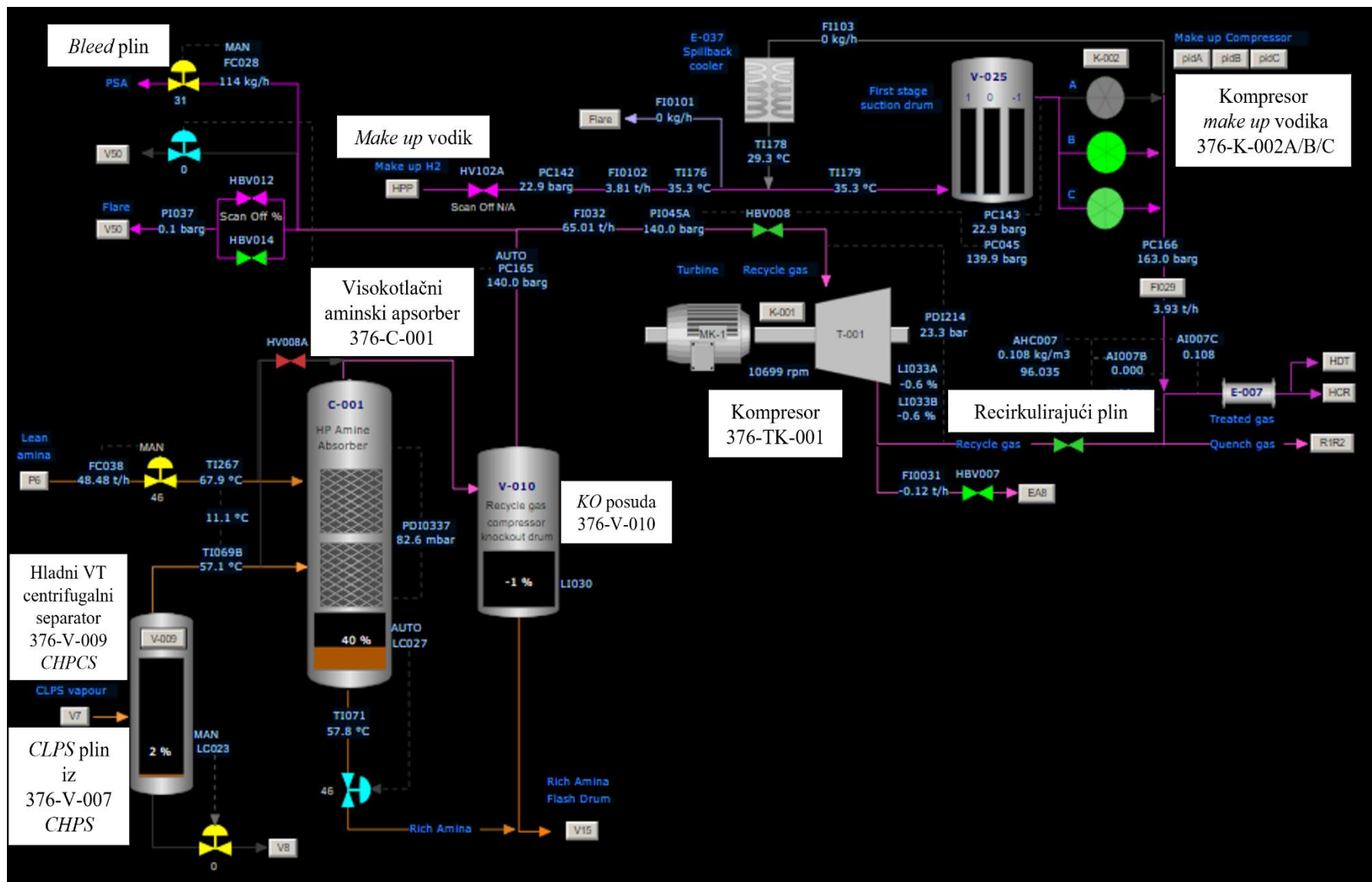


Slika 11. Odvajanje kondenzata iz sinteznog plina i rafinerijskih plinova bogatih vodikom s 376-HCU i 313-PTF2 u separatorima kondenzata¹

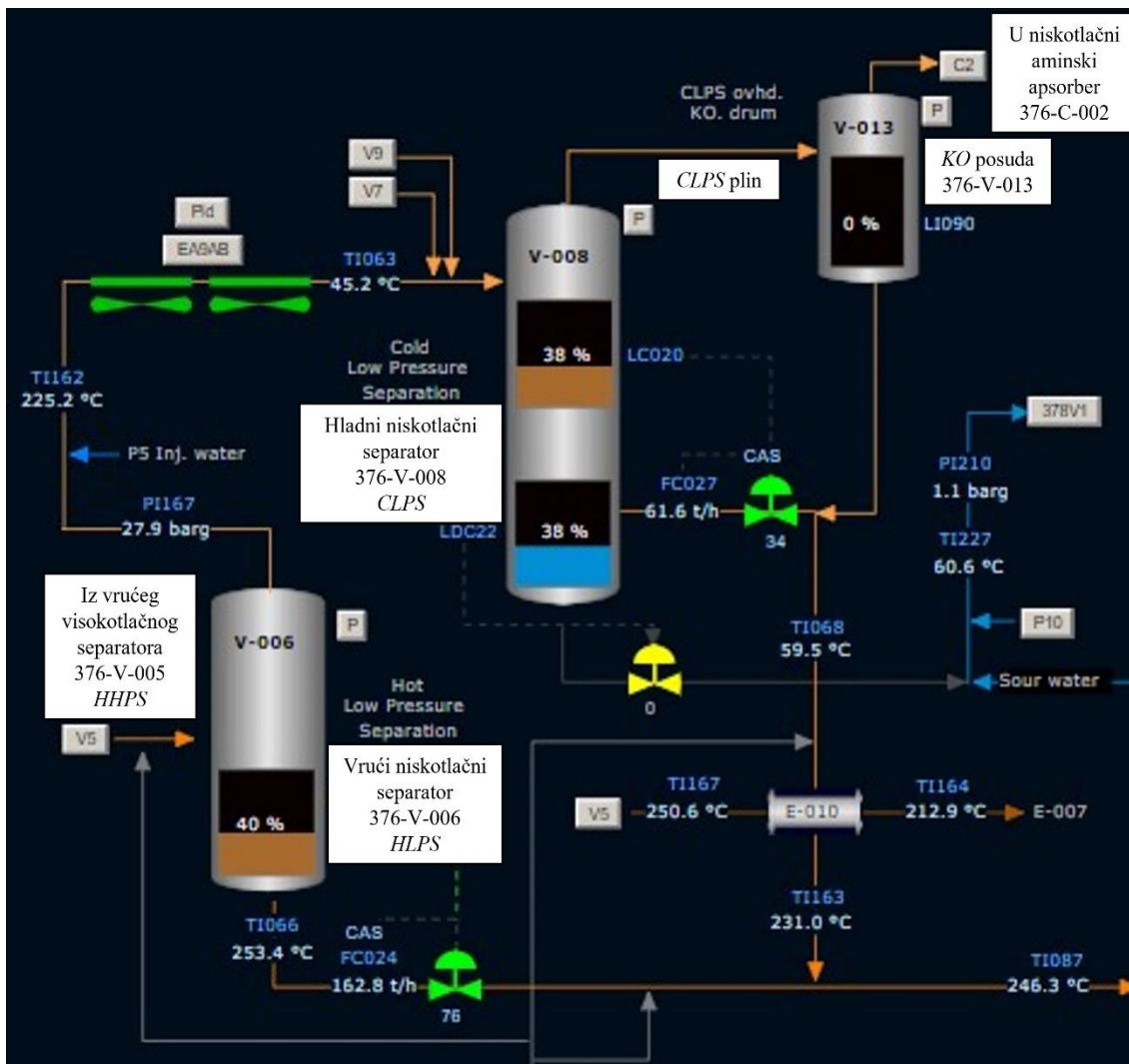
1.5.2. Plinovi bogati vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja

Kako je prethodno navedeno, plinovi bogati vodikom s 376-Hidrokrekinga (376-HCU) su *Bleed* i *CLPS* (engl. *Cold Low Pressure Separator*). *Bleed* je bezbojan, zapaljiv recirkulirajući plin koji se, na 376-Hidrokreking postrojenju, odvaja na visokotlačnoj sekciji (slika 12) prije usisa kompresora recirkulirajućeg plina 376-TK-001 i kontinuirano šalje na 380-HGU (cca. 150 kg h^{-1}), kako bi se održala potrebna količina vodika u recirkulirajućem plinu. Količina *Bleed* plina koja se usmjerava na obradu na 380-HGU nadoknađuje se vodikom čistoće min. 99,9 vol. % s 380-PSA2 jedinice.¹⁸

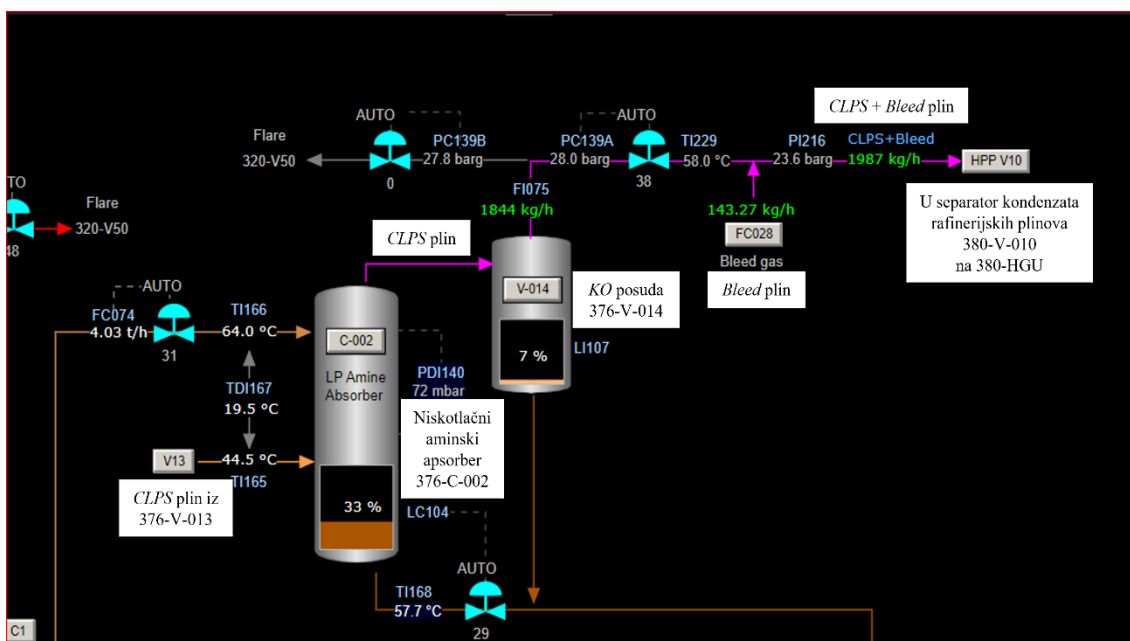
CLPS je bezbojan, zapaljiv procesni plin koji se, na 376-Hidrokreking postrojenju, izdvaja na niskotlačnoj sekciji, u hladnom niskotlačnom separatoru 376-V-008 *CLPS* (slika 13). Nakon izdvajanja se u niskotlačnom aaminskom apsorberu (376-C-002) ispire selektivnim otapalom, vodenom otopinom metil-dietanolamin-a (MDEA) (slika 14)¹⁸. Otopina MDEA-e apsorbira kisele plinove H_2S , prema kojemu je izrazito selektivna te CO_2 , prema kojemu je djelomično selektivna. Tako pročišćeni plin prolazi kroz separator kondenzata 376-V-014 (*KO* posuda) gdje se iz plina uklanja eventualno prisutna kapljevina. Konačno, plin se usmjerava prema 380-HGU (protokom od cca. 1850 kg h^{-1}), u separator kondenzata 380-V-010 te na obradu u 380-PSA2 jedinicu. U slučaju poremećaja u radu postrojenja za hidrokreiranje 376-HCU i/ili postrojenja za proizvodnju vodika 380-HGU, *CLPS* plin se, kao i *Bleed*, ne usmjerava na obradu u 380-PSA2 već se spaljuje na bakljama.



Slika 12. Odvajanje Bleed-a prije usisa kompresora recirkulirajućeg plina 376-TK-001



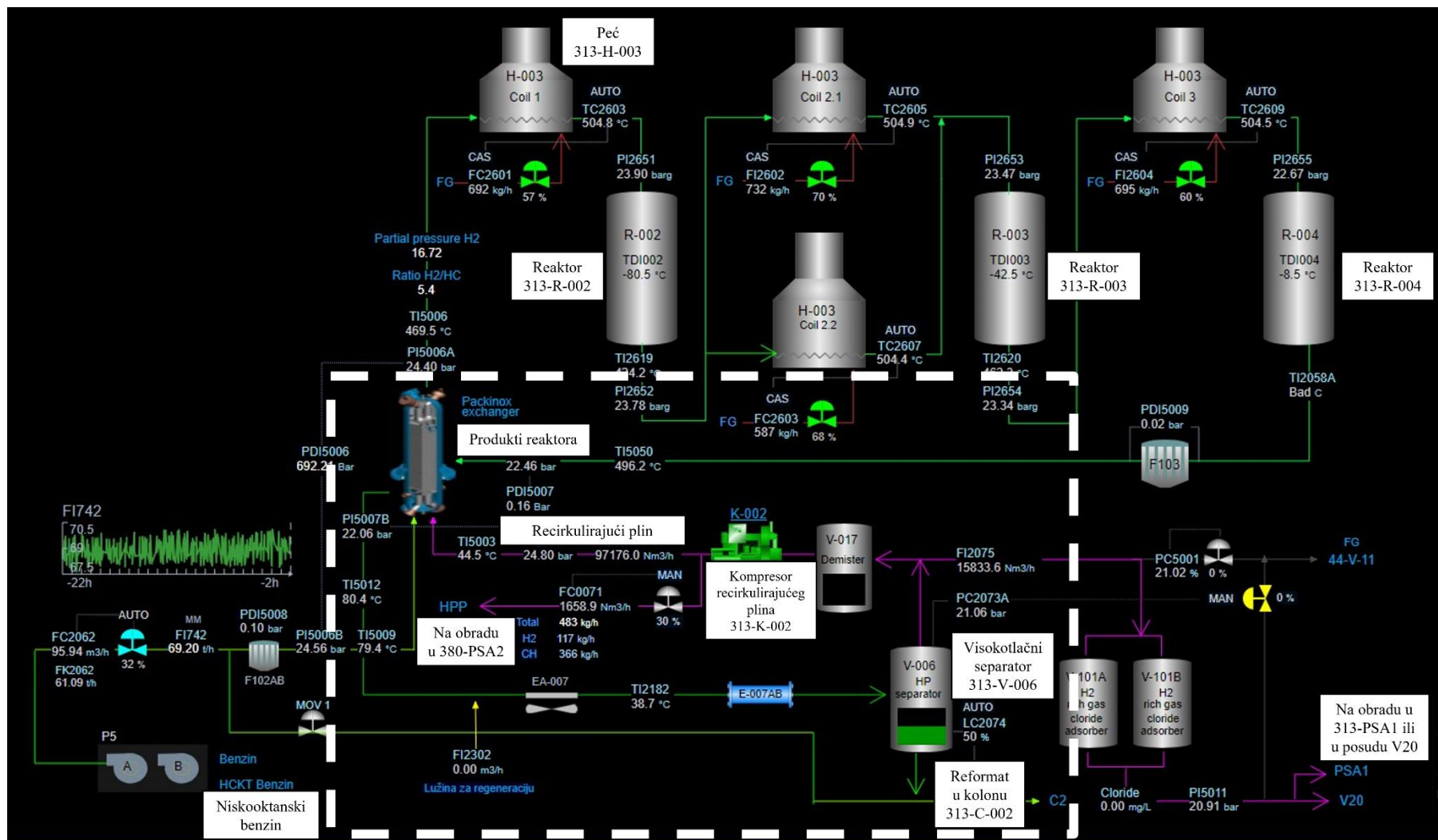
Slika 13. Odvajanje CLPS plina u hladnom niskotlačnom separatoru 376-V-008



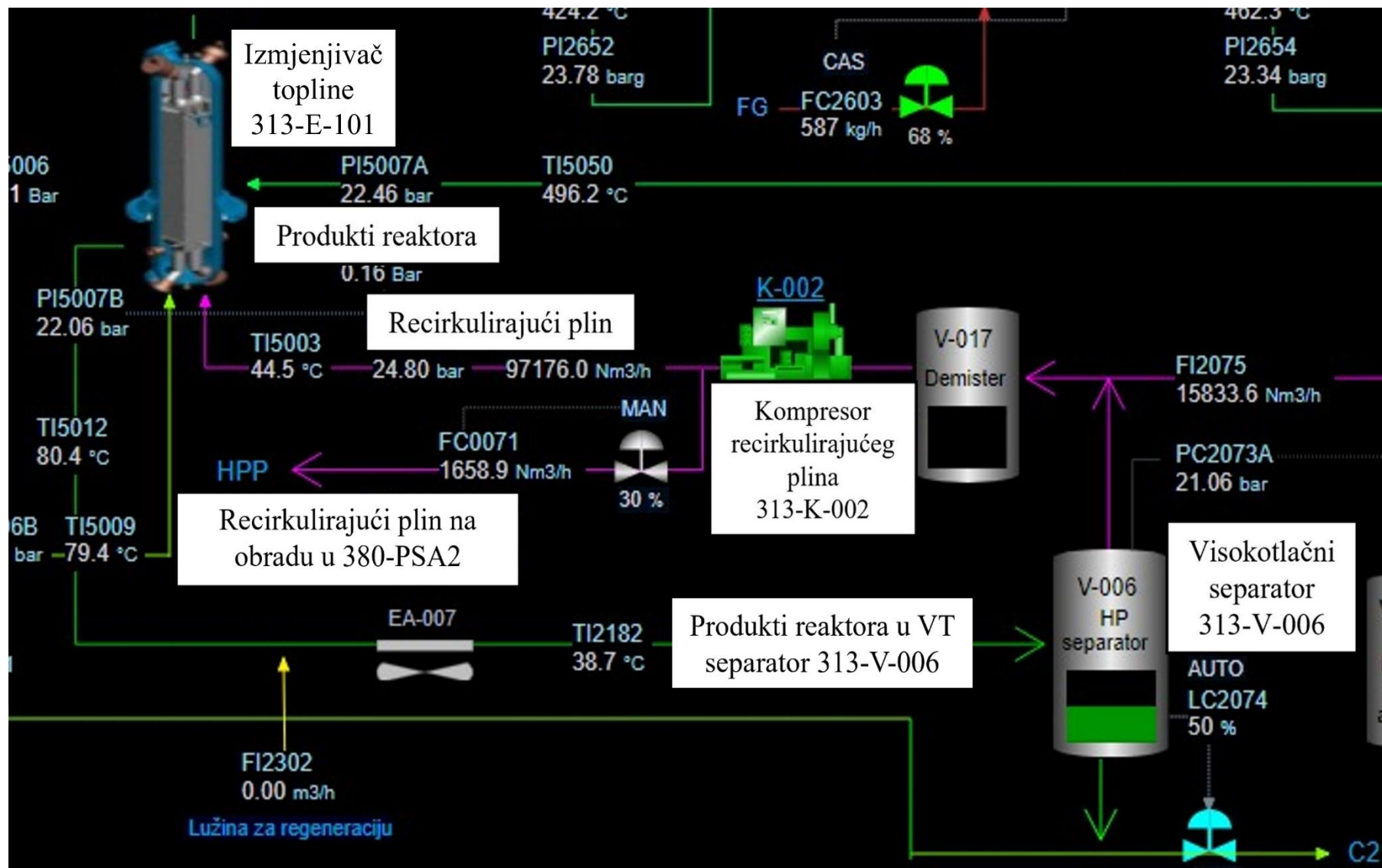
Slika 14. Obrada CLPS plina u niskotlačnom aminskom apsorberu 376-C-002

1.5.3. Reciklirajući plin bogat vodikom s 313-Platforming2 postrojenja

Recirkulirajući plin bogat vodikom s 313-Platforming2 (313-PTF2) postrojenja nastaje tijekom brojnih složenih kemijskih reakcija koje se odvijaju u reaktorima 313-R-002, 313-R-003 i 313-R-004 predočenim na slici 15. Od kapljevite frakcije, reformat benzina, se izdvaja na vrhu visokotlačnog separatora 313-V-006. Izdvojeni plin, preko posude s demisterom 313-V-017, u kojoj se izdvaja eventualno prisutna zaostala kapljevina, ulazi u kompresor recirkulirajućeg plina 313-TK-002 kojim se ubrizgava u sirovinu 313-Platforming2 postrojenja ili šalje na obradu na 380-PSA2 jedinicu, što je pobliže prikazano na slici 15a. U slučaju poremećaja u radu 313-Platforming2 postrojenja i/ili postrojenja za proizvodnju vodika 380-HGU, recirkulirajući plin bogat vodikom s 313-Platforming2 postrojenja te plinovi bogati vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja se ne šalju na obradu u 380-PSA2 jedinicu već se usmjeravaju na spaljivanje u sustavu baklji.



Slika 15. Odvajanje recirkulirajućeg plina od reformat benzina u visokotlačnom separatoru 313-V-006



Slika 15 a. Uvećani prikaz toka recirkulirajućeg plina od visokotlačnog separatora do 380-PSA2 jedinice

1.6. Pročišćavanje plinova na adsorpcijskoj jedinici - 380-PSA2

U rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka, adsorpcijska jedinica 380-PSA2 sagrađena je u okviru postrojenja za proizvodnju vodika 380-HGU, 2010. godine. Sastoji se od 12 adsorpcijskih kolona raspoređenih u 2 reda po 6 kolona, prikazanih slikom 16.



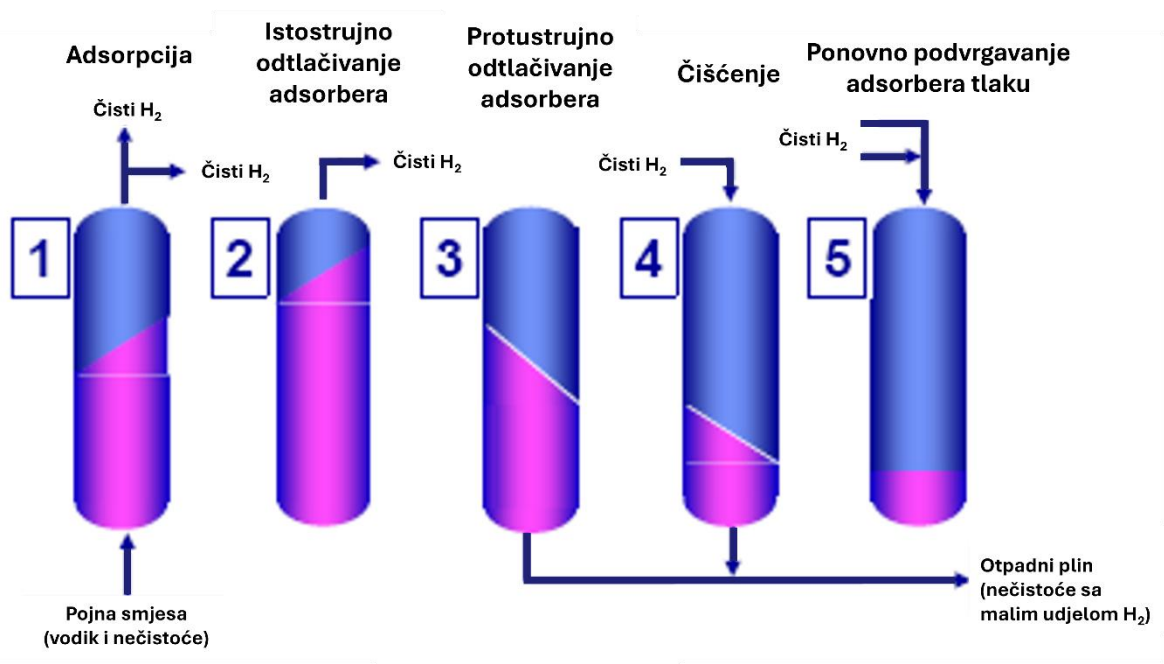
Slika 16. Adsorpcijske kolone na 380-PSA2 jedinici¹⁷

Iz pojne smjese u adsorberu se na odgovarajućim adsorbensima, koji će naknadno biti detaljno opisani, uklanja metan, ugljični monoksid, ugljični dioksid, dušik i vodena para te se dobiva glavni produkt, vodik visoke čistoće (99,9 vol %). Dakle, produkt vrha adsorbera je čisti vodik, a produkt dna koji se dobiva prilikom regeneracije kolone - otpadni plin. On služi kao osnovno gorivo za loženje procesne peći 380-H-001, a sadrži nečistoće CH_4 , CO , CO_2 , N_2 , te H_2 u prosječnom iznosu od 26,75 vol. %.¹⁷ Vodik u otpadnom plinu potječe iz koraka protustrujnog odtlačivanja i čišćenja adsorbera.

Svi adsorberi na 380-PSA2 jedinici naizmjenično prolaze kroz pet osnovnih tehnoloških koraka (slika 17):¹⁵

1. adsorpcija
2. istostrujno odtlačivanje
3. protustrujno odtlačivanje
4. čišćenje s tokom čistog vodika
5. ponovno podvrgavanje adsorbera tlaku (uz primjenu toka čistog vodika).

Korak 1 predstavlja proces adsorpcije, a koraci 2-5 proces regeneracije adsorbensa.



Slika 17. Prikaz osnovnih tehnoloških koraka PSA procesa

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Tijekom redovite proizvodnje na HDS kompleksu, analizirao se rad 380-PSA2 jedinice pri obradi triju različitih smjesa plinova pri zadanim kapacitetima.

Kao što je prethodno navedeno, svih 12 kolona 380-PSA2 jedinice napunjeno je na isti način, sa 7 različitih slojeva adsorbensa, što je prikazano slikom 18, dok su fizikalne karakteristike slojeva dane u tablici 1.



Slika 18. Prikaz adsorpcijske kolone sa slojevima adsorbensa na 380-PSA2

Tablica 1. Karakteristike slojeva adsorbensa u koloni 380-PSA2

Rbr. sloja.	Adsorbens	Visina sloja, mm	Veličina čestica, mm	Masa, kg	Volumen, m ³	Gustoća, kg m ⁻³	Masa pakiranja, kg
1.	Molekulska sita	140	1,6-3	700	0,91	769	140
2.	Molekulska sita	1380	1,6-3	6300	8,95	704	140
3.	Molekulska sita	420	1,6-3	2240	2,72	824	140
4.	Aktivni ugljen	1280	1,6	6500	8,30	783	650
5.	Aktivni ugljen	1370	6,12	5500	8,89	619	500
6.	Silika gel	540	2-5	2772	3,50	792	770
7.	Aktivirani aluminijev oksid	180	2,5-3,2	1400	1,80	778	700

U ovom radu analiziran je rad 380-PSA2 jedinice kada se na njoj obrađuje:

1. sintezni plin nastao u parnom reformeru 380-H-001 na 380-HGU postrojenju
2. smjesa sinteznog plina i plinova bogatih vodikom s 376-Hidrokrekinga (*Bleed* i *CLPS*)
3. smjesa sinteznog plina, *Bleed* i *CLPS* plina i recirkulirajućeg plina bogatog vodikom s 313-Platforming2 postrojenja.

U laboratoriju Kontrole kvalitete, u rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka, provodile su se analize ulazne sirovine (prirodnog plina) postrojenja 380-HGU, ulaznih sirovina (sinteznog plina s 380-HGU, plina s 376-Hidrokrekinga i plina s 313-Platforming2) te dobivenih produkata (vodika visoke čistoće i otpadnog plina) 380-PSA2 jedinice tijekom svibnja, lipnja i srpnja 2024. godine. Analize su se u ovim laboratorijima provodile prema standardima te postupcima Kontrole kvalitete.

2.1. Analize sirovine

2.1.1. Analiza prirodnog plina

Uzorkovanje te laboratorijska analiza prirodnog plina vrši se jedan put tjedno; ponedjeljkom u 9:00 sati. Sastav prirodnog plina ispituje se plinskom kromatografijom, primjenom standarda ASTM D 1945. Njome se određuje količina metana, etana, propana, dušika, CO₂, *i*-butana i *n*-butana. Dobiveni sastav koristi se za izračunavanje gustoće, relativne gustoće, molarne mase, Wobbeove značajke i ogrjevne vrijednosti prema standardu HRN EN ISO 6976.^{19,20}

2.1.2. Analiza sinteznog plina iz 380-V-009

Uzorkovanje i analiza sinteznog plina vrši se tri puta tjedno, ponedjeljkom srijedom i petkom u 9:00 sati. Sastav sinteznog plina određuje se plinskom kromatografijom, primjenom standarda ASTM D 1946. U ovom plinu se određuje količina vodika, metana, CO₂, dušika, CO, etana, kisika te C₆⁺ ugljikovodika.²¹

2.1.3. Analiza rafinerijskih plinova bogatih vodikom (*Bleed* i *CLPS*) s 376-Hidrokreking postrojenja

Sastav rafinerijskih plinova bogatih vodikom se određuje plinskom kromatografijom prema metodi UOP 539/ASTM D 1946. Identificiraju se slijedeće komponente: H₂, CO, CO₂, N₂, O₂, H₂S te pojedinačni ugljikovodici (metan, etan, propan, *i*-butan, *n*-butan, *i*-pentan, *n*-pentan, C₆⁺ ugljikovodici).²¹ Podatci o kemijskom sastavu se mogu koristiti za izračunavanje fizikalnih svojstava plina, kao što su ogrjevna (kalorična) vrijednost, relativna gustoća te molarna masa.²¹ Uzorkovanja te analize rafinerijskih plinova provode se tri puta tjedno; ponedjeljkom, srijedom i petkom u 14:00 sati.

2.1.4. Analiza recirkulirajućeg plina bogatog vodikom s 313-Platforming2 postrojenja

Zbog nemogućnosti uzorkovanja plina s kompresora recirkulirajućeg plina 313-K-002, nije bilo moguće analizirati sastav 313-Platforming2 recirkulirajućeg plina. Međutim, sastav ovog plina se prati tzv. indikatorom sastava, lociranom u postrojenju, koji analizira količinu vodika i ukupnih ugljikovodika u ovom plinu, a koja se očitava u Synthesis programu.

2.2. Analize produkata

2.2.1. Analiza vodika na izlazu iz 380-PSA2

Analiza proizvoda vrha adsorbera provodi se metodom UOP539/ASTM D 1946.²¹ Analiza se provodi plinskom kromatografijom, a određuje se sadržaj dušika, kisika, metana, ugljičnog dioksida i ugljičnog monoksida u vodikom iz 380-PSA2.²² Uzorkovanje te analiza se provodi tri puta tjedno; ponedjeljkom, srijedom i petkom u 9:00 sati.

Na postrojenju 380-HGU, procesni analizator AT-214 A/B određuje nečistoće (CO i CH₄) u vodikom, a laboratorijska metoda UOP539/ASTM D 1946 služi za provjeru ispravnosti rada ovog analizatora.¹⁵

2.2.2. Analiza otpadnog plina 380-PSA2

Otpadni plin 380-PSA2 jedinice se analizira plinskom kromatografijom, metodom prema standardu ASTM D 3588/ASTM 1946/HRN EN ISO 6976:2016, tri puta tjedno, ponedjeljkom, srijedom i petkom u 9:00 sati. Analizom se određuje količina vodika, metana, etana, propana, *i*-butana, *n*-butana, *i*-pentana, *n*-pentana, C₆⁺ ugljikovodika, CO₂, kisika, dušika i CO te se računa relativna gustoća, ogrijevna vrijednost i molarna masa.^{20,21}

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Učinkovitost 380-PSA2 jedinice

3.1.1 Utjecaj faktora kapaciteta na rad 380-PSA2 jedinice

Faktor kapaciteta adsorpcijskih kolona na 380-PSA2, KF, je omjer količine proizvedenog vodika i njegove čistoće i na 380-PSA2 jedinici izravno utječe na količinu i kvalitetu produkta vrha (vodik min 99,9 vol. %) i produkta dna (otpadni plin) te na vrijeme trajanja ciklusa adsorpcije. Radni kapacitet ove adsorpcijske jedinice je 30-80 % pri vrijednostima faktora kapaciteta u rasponu od 800 – 1150, ovisno o protoku sirovine.¹⁵

Općenito, viša vrijednost KF-a rezultira duljim trajanjem adsorpcijskog ciklusa, većom količinom dobivenog vodika, ali manjom čistoćom, dok smanjenje faktora kapaciteta ima za posljedicu suprotan učinak.

U tablici 2 su dani podaci o radu postrojenja pri kapacitetu od oko 45 % te rezultati laboratorijskih analiza vodika iz 380-PSA2, pri vrijednosti KF-a 800, dok su u tablici 3 prikazane istovjetne veličine za vrijednost KF-a 1150.

Tablica 2. Podaci o radu postrojenja i rezultati analize vodika iz 380-PSA2 pri faktoru kapaciteta, **KF = 800**.

Datum	Kapacitet postrojenja, %	KF	Količina proizvedenog vodika, kg h ⁻¹	
18. 4. 2024.	45,65	800	1884,89	
SEKCIJA	UZORAK	Rezultati analize		
		Sastav	Koncentracija, ppm	
380 - Proizvodnja vodika (HGU)	Vodik iz 380-PSA2	CH ₄	4	
		O ₂	3	
		N ₂	3	
		CO	0	
		CO ₂	0	

Tablica 3. Podaci o radu postrojenja i rezultati analize vodika iz 380-PSA2 pri faktoru kapaciteta, **KF = 1150**.

Datum	Kapacitet postrojenja, %	KF	Količina proizvedenog vodika, kg h ⁻¹	
17. 5. 2024.	45,46	1150	3712,72	
SEKCIJA	UZORAK	Rezultati analize		
		Sastav	Koncentracija, ppm	
380 - Proizvodnja vodika (HGU)	Vodik iz 380-PSA2	CH ₄	8	
		O ₂	3	
		N ₂	114	
		CO	16	
		CO ₂	0	

Iz podataka prikazanih u tablicama 2 i 3, vidljivo je da je za isti kapacitet postrojenja 380-HGU, uz KF=1150, količina vodika proizvedenog na 380-PSA2 gotovo dvostruko veća od količine proizvedene pri vrijednosti KF=800.

Količina proizvedenog vodika, 17. svibnja 2024. godine, iznosila je 3712,72 kg h⁻¹, što je povećanje za 196,97 % u odnosu na količinu proizvedenu 18. travnja. 2024.g. koja je iznosila 1884,88 kg h⁻¹ vodika.

Iz rezultata laboratorijskih analiza je vidljiva promjena čistoće vodika s promjenom KF-a. Povećanjem KF-a s 800 na 1150, u vodiku se očekivano povećala i količina nečistoća, prvenstveno dušika i to gotovo 38 puta (s 3 na 114 ppm). Osim dušika, značajna je i promjena količine ugljikova monoksida, koja je s 0 ppm porasla na 16 ppm, kao i količina metana, koja je dvostruko veća pri vrijednosti KF-a 1150.

3.2. Analiza rada 380-PSA2 jedinice

Rad 380-PSA2 jedinice analiziran je svakodnevnim praćenjem protoka i rezultata laboratorijskih analiza iz kojih se određivao sastav i količine sirovina i produkata u određenom vremenskom periodu i pri različitim kapacitetima postrojenja za proizvodnju vodika 380-HGU.

Navedeni parametri su praćeni za tri sagledavane pojne smjese. Maseni protoci i rezultati laboratorijskih analiza pojedinih sirovina te produkata dani su za mjerenja provedena u 9 sati.

Količine glavnog produkta, vodika, na izlazu iz 380-PSA2 jedinice, za sva tri slučaja su izračunate uz pretpostavku da je, zbog gubitka određene količine vodika u otpadnom plinu 380-PSA2, u stupnjevima protustrujnog odtlačivanja i čišćenja, rekuperacija vodika u 380-PSA2 adsorpcijskim kolonama iznosila 89 %. Količine vodika u pojnim smjesama na ulazu u 380-PSA2 jedinicu, predstavljaju izmjerene vrijednosti. Usporedba i opis rezultata analiza te maseni protoci plinova prikazani su dijagramima na slikama od 19 do 26 te tablicama od 4 do 12.

3.2.1. Pročišćavanje sinteznog plina s 380-HGU postrojenju

Na 380-PSA2 jedinici se obrađuje isključivo sintezni plin proizveden na postrojenju 380-HGU (u parnom reformeru 380-H-001 te *Shift* reaktoru 380-R-003) samo u slučaju zaustavljanja i pokretanja postrojenja 380-HGU do stabilizacije njegova rada te pri poremećaju u radu postrojenja 376-HCU i 313-PTF2.

U tablici 4 dani su rezultati laboratorijske analize i protoci pojne smjese 1 (sinteznog plina) te produkata (čistog vodika i otpadnog plina) 380-PSA2 jedinice. Podaci se odnose na dan 3. svibnja 2024., pri kapacitetu postrojenja za proizvodnju vodika 380-HGU od 50,86 %. Slikama 19 i 20 prikazane su promjene procesnih parametara tijekom proizvodnje vodika u travnju i svibnju 2024. godine.

Tablica 4: Sastav i protoci sirovina i produkata 380-PSA2 3.5.2024. pri kapacitetu postrojenja 50,86 %

SIROVINA				PRODUKTI				
Sintezni plin s 380-HGU				Vodik			Otpadni plin 380-PSA2	
Sastav		Maseni protok, kg h ⁻¹	Maseni protok vodika, kg h ⁻¹	Sastav		Maseni protok, kg h ⁻¹ (uz rekuperaciju od 89 %)	Sastav	
Komponenta	mas. %			Komponenta	mas. %		Komponenta	mas. %
Vodik	15,07	17300,20	2607,14	H ₂	99,90	2320,12	Vodik	3,41
Metan	5,25						Metan	6,10
CO ₂	76,25						Etan	0
Dušik	0,27						Propan	0,04
CO	3,16						i-butan	0
Etan	0						n-butan	0
C ₆ ⁺ ugljikovodici	0						i-pentan	0
O ₂	0						n-pentan	0
							C ₆ ⁺ ugljikovodici	0,15
							CO ₂	82,62
		O ₂	0,99					
		N ₂	2,81					
		CO	3,90					
				Zaostale nečistoće	0,01			

Pojna smjesa adsorpcijske jedinice u prosjeku sadrži preko 55 vol. % vodika te oko 12 vol. % CO₂ dok ostatak čine dušik, ugljikov monoksid, nekonvertirani metan te ostali niži ugljikovodici. Prema podacima danim tablicom 4, u kojoj su količine pojedinih komponenti u plinu prikazane u masenim postotcima, može se uočiti da je u sinteznom plinu, zbog velike molekulske mase, najzastupljeniji ugljikov dioksid ($M_r(\text{CO}_2) = 44,01 \text{ g/mol}$) dok je vodik, zbog najniže molekulske mase ($M_r(\text{H}_2) = 2,02 \text{ g/mol}$), na drugom mjestu. Iz tablice 4, također je vidljivo da je maseni protok sinteznog plina 3. svibnja 2024. g. iznosio 17300,20 kg h⁻¹, a otpadnog plina 2320,12 kg h⁻¹. Maseni protok vodika u sinteznom plinu, izračunat je pomoću izraza:

$$\dot{m}(\text{H}_2)_{\text{u sinteznom plinu}} = \dot{m}(\text{sinteznog plina}) \cdot \omega(\text{H}_2)_{\text{u sinteznom plinu}} \quad (9)$$

gdje je:

\dot{m} – maseni protok, kg h⁻¹

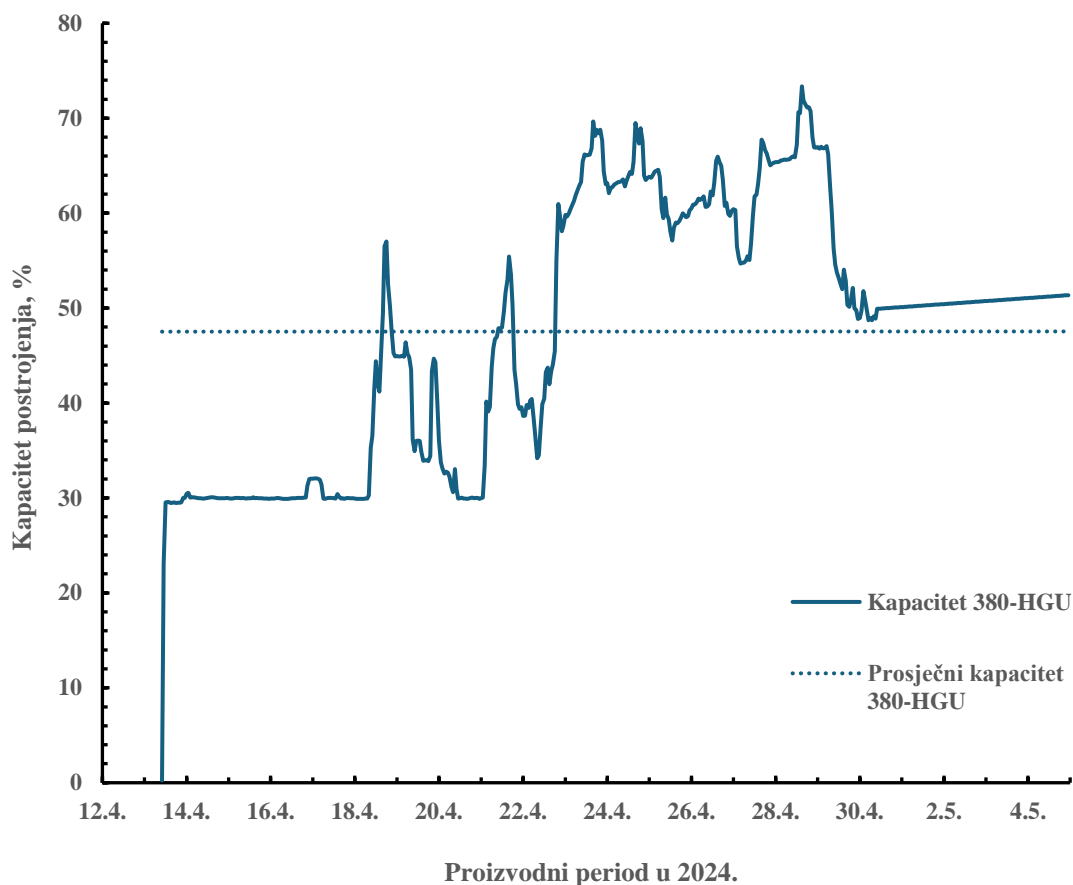
ω – maseni udio

i iznosi 2607,14 kg h⁻¹. Maseni postotak vodika u otpadnom plinu iznosi 3,41 %, a CO₂ 82,62 %, dok ostatak čine kisik, dušik, ugljikov monoksid te niži ugljikovodici. Maseni protok čistog vodika, na izlazu iz 380-PSA2, izračunat je primjenjujući izraz:

$$\dot{m}(\text{H}_2)_{\text{na izlazu iz 380-PSA2}} = \sum_{i=1}^n (\dot{m}_i(\text{H}_2)_{\text{u sirovini}} \cdot 0,89) \quad (10)$$

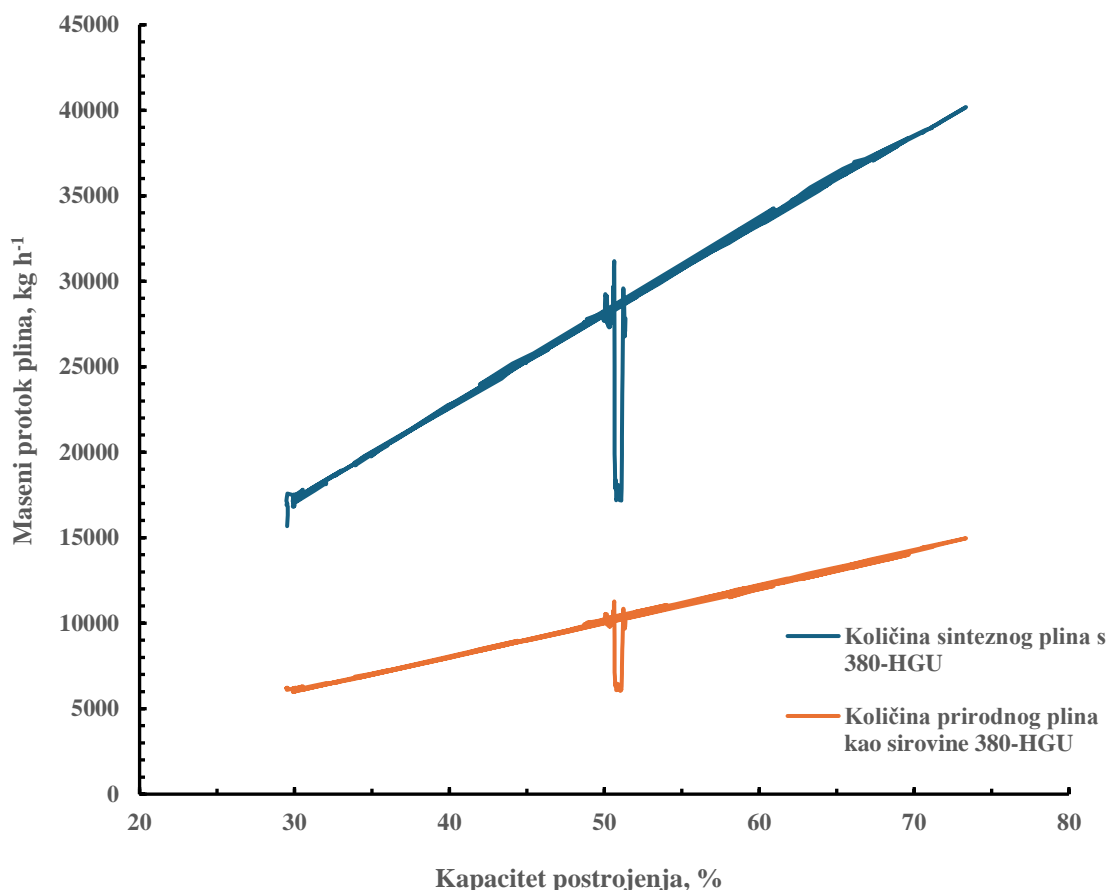
i iznosi 2320,12 kg h⁻¹.

Iz slike 19 je vidljivo da je proizvodnja na 380-HGU započela 13. travnja 2024., na minimalnom kapacitetu od oko 30 %. U proizvodnom vremenskom periodu od 13. do 18. travnja 2024., kapacitet postrojenja 380-HGU se nije značajnije mijenjao. U razdoblju od 18. do 29. travnja, mogu se uočiti česte, značajne promjene u kapacitetu. U navedenom razdoblju, kapacitet se mijenjao u rasponu od 29,89 % do 73,35 %. Najniža vrijednost, od 29,89 %, zabilježena je 20. travnja, a najviša, od 73,35 %, zabilježena je 28. travnja. Prosječna vrijednost kapaciteta postrojenja za period od 13. travnja do 4. svibnja iznosi 47,66 %. Tijekom daljnje proizvodnje, do 4. svibnja, postrojenje je radilo pri gotovo stalnom kapacitetu.



Slika 19. Promjena kapaciteta postrojenja 380-HGU u vremenskom periodu od 13.4.2024. do 4.5.2024.

Količina sinteznog plina koja se proizvodi u parnom reformeru 380-H-001 ovisi o količini prirodnog plina kao sirovine te raste s kapacitetom, što je prikazano na slici 20. Prirodni plin je uvijek približno jednake kaloričnosti i po kemijskom sastavu je većinom metan s udjelom oko 98,5 mol %. Uz metan, prirodni plin sadrži manje količine nižih ugljikovodika, dušika, CO₂, H₂S-a i merkaptanskog sumpora. U periodu od 13. travnja do 4. svibnja potrošnja prirodnog plina je varirala između 5987,88 kg h⁻¹ i 14965,53 kg h⁻¹. Najmanja potrošena količina prirodnog plina zabilježena je 17. travnja pri kapacitetu 29,96 %, a najveća 28. travnja pri kapacitetu od 73,35 %. Iz grafa na slici 20 je vidljivo da količine nastalih plinova linearno rastu s promjenom kapaciteta postrojenja 380-HGU, uz iznimku 3. svibnja kada je, uslijed poremećaja u radu postrojenja, došlo do naglog smanjenja u dobavi prirodnog plina, što je za posljedicu imalo smanjenje količine nastalog sinteznog plina.



Slika 20. Promjena količine prirodnog plina kao sirovine i nastalog sinteznog plina s kapacitetom 380-HGU u vremenskom periodu od 13.4.2024. do 4.5.2024.

Količina nastalog stakleničkog plina, CO₂, koja se emitira u atmosferu tijekom procesa proizvodnje vodika, spaljivanjem otpadnog plina 380-PSA2 i prirodnog plina na plamenicima peći 380-H-001, direktno je proporcionalna količini vodika proizvedenog na postrojenju 380-HGU. Približan maseni omjer emitiranog CO₂ i proizvedenog vodika je 10:1. Iz navedenog slijedi da se u rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka, 3. svibnja 2024., za proizvodnju 2320,12 kg h⁻¹ vodika, emitiralo približno 23201,24 kg h⁻¹ CO₂.

3.2.2. Pročišćavanje smjese sinteznog plina i plinova bogatih vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja

Uz sintezni plin na 380-PSA2 jedinici se obrađuju plinovi *Bleed* i *CLPS* izdvojeni na 376-HCU (smjesa 2). Količina plina koja s 376-HCU dolazi na obradu na 380-HGU ovisi o procesnim parametrima obaju postrojenja.

Bleed i *CLPS* plinovi se spajaju u jedan tok već na 376-HCU te smjesa dotječe na 380-HGU, gdje se i uzorkuje. Prije ulaza u separator kondenzata (380-V-009) miješaju se s tokom sinteznog plina iz parnog reformera 380-HGU te kao novonastala smjesa obrađuju na 380-PSA2 jedinici.

Tablicama 5 i 6 prikazane su protoci i sastav sirovina i produkata 380-PSA2 jedinice za 26. lipnja 2024., pri kapacitetu postrojenja 380-HGU od 50,62 %, a tablicama 7 i 8 količine i rezultati analiza sirovina i produkata 28. lipnja pri kapacitetu od 45,73 %. Sastav sirovina i produkata, dobiven laboratorijskom analizom, za 12. srpnja 2024., dan je tablicama 9 i 10. Rezultati laboratorijskih analiza za sve plinove su prikazani u masenim postotcima. Na slikama 21, 22 i 23 predložene su promjene procesnih parametara postrojenja 380-HGU.

Tablica 5. Sastav i protok sirovina dana 26.6.2024., pri kapacitetu postrojenja 380-HGU od 50,62 %

SINTEZNI PLIN			PLIN S 376-HIDROKREKINGA (BLEED + CLPS)				
Sastav		Maseni protok, kg h ⁻¹	Maseni protok vodika, kg h ⁻¹	Sastav		Maseni protok, kg h ⁻¹	Maseni protok vodika u HCU plinu, kg h ⁻¹
Komponenta	mas. %			Komponenta	mas. %		
Vodik	14,97	28416,43	4253,94	Vodik	37,31	1800,24	671,67
Metan	6,28			Metan	13,07		
CO ₂	70,81			Etan	8,14		
Dušik	0,46			Propan	12,39		
CO	7,48			i-butan	10,65		
Etan	0			n-butan	5,44		
C ₆ ⁺ ugljikovodici	0			i-pentan	4,26		
Kisik	0			n-pentan	1,76		
				C ₆ ⁺ ugljikovodici	4,91		
				Dušik	2,05		
				H ₂ S	0		
				CO ₂	0		
				CO	0		
		Kisik	0				

Tablica 6. Sastav i protok produkata dana 26.6.2024., pri kapacitetu postrojenja 380-HGU od 50,62 %

VODIK			OTPADNI PLIN 380-PSA2	
Sastav		Maseni protok (uz rekuperaciju od 89%), kg h ⁻¹	Sastav	
Komponenta	mas. %		Komponenta	mas. %
Vodik	99,90	4383,79	Vodik	1,93
			Metan	7,17
			Etan	0
			Propan	0
			i-butan	0
			n-butan	0
			i-pentan	0
			n-pentan	0
Zaostale nečistoće	0,01		C ₆ ⁺ ugljikovodici	0
			CO ₂	80,86
		Kisik	0,20	
		Dušik	0,72	
			CO	9,13

Iz podataka prikazanih u tablici 5 je vidljivo da je pri obradi smjese 2 pri kapacitetu od 50,62 %, kao i u prvom slučaju, u sinteznom plinu najzastupljeniji CO₂ s 70,81 mas. %, a potom vodik s 14,97 mas. %. Etan, kisik i C₆⁺ ugljikovodici nisu pronađeni u analiziranom uzorku sinteznog plina. U plinu s 376-Hidrokrekinga najzastupljeniji je bio vodik s 37,31 mas. %, zatim propan te i-butan. Ostatak plina s 376-HCU su činili metan, etan, n-butan, i-pentan, n-pentan i C₆⁺ ugljikovodici, dok analizom nisu uočene količine O₂, CO, CO₂, H₂S. Protok sinteznog plina 26. lipnja 2024. iznosio je 28416,43 kg h⁻¹. Koristeći podatke o sastavu i protoku sinteznog plina, maseni protok vodika u sinteznom plinu, izračunat prema izrazu (9), iznosio je 4253,94 kg h⁻¹.

Sastavi te maseni protok produkata adsorbera pri 50,62 % kapacitetu prikazani su u tablici 6. U produktu, tj. vodik u su pomoću analizatora sastava AI214, instaliranog u postrojenju, određene prisutne količine zaostalog, nekonvertiranog metana i ugljikova monoksida, a laboratorijskom analizom se potvrdila ispravnost navedenog analizatora, već ranije opisanim postupkom. Maseni protok vodika na izlazu iz adsorpcijske jedinice, uzimajući u obzir rekuperaciju vodika u 380-PSA2 od 89 mas. %, izračunat prema izrazu (10), iznosio je 4383,79 kg h⁻¹. Iz analize otpadnog plina, može se vidjeti da je CO₂ prvi po zastupljenosti s 80,82 mas. %, a zatim CO. Ostatak otpadnog plina čine vodik, dušik, kisik i metan. Količina vodika u otpadnom plinu iznosila je 1,93 mas. %, što je unutar radnog naloga i odgovara vrijednosti od oko 27 vol. %. Analizom, u otpadnom plinu, nije utvrđeno prisustvo etana, propana, izomera butana i pentana te C₆⁺ ugljikovodika.

Tablica 7. Sastav i protok sirovina dana 28.6.2024., pri kapacitetu postrojenja 380-HGU od 45,73 %

SINTEZNI PLIN				PLIN S 376-HIDROKREKINGA (BLEED + CLPS)			
Sastav		Maseni protok, kg h ⁻¹	Maseni protok vodika, kg h ⁻¹	Sastav		Maseni protok, kg h ⁻¹	Maseni protok vodika u HCU plinu, kg h ⁻¹
Komponenta	mas. %			Komponenta	mas. %		
Vodik	14,96	25958,22	3882,17	Vodik	37,89	1755,86	665,25
Metan	6,23			Metan	12,65		
CO ₂	71,92			Etan	7,80		
Dušik	0,43			Propan	11,90		
CO	6,46			i-butan	10,65		
Etan	0			n-butan	5,39		
C ₆ ⁺ ugljikovodici	0			i-pentan	4,46		
Kisik	0			n-pentan	1,78		
				C ₆ ⁺ ugljikovodici	6,03		
				Dušik	1,44		
				H ₂ S	0		
				CO ₂	0		
				CO	0		
		Kisik	0				

Tablica 8. Sastav i protok produkata dana 28.6.2024., pri kapacitetu postrojenja 380-HGU od 45,73 %

VODIK			OTPADNI PLIN 380-PSA2	
Sastav		Maseni protok (uz rekuperaciju od 89%), kg h ⁻¹	Sastav	
Komponenta	mas. %		Komponenta	mas. %
Vodik	99,90	4047.2	Vodik	1,64
			Metan	7,86
			Etan	0
			Propan	0
			i-butan	0
			n-butan	0
			i-pentan	0
			n-pentan	0
Zaostale nečistoće	0,01	4047.2	C ₆ ⁺ ugljikovodici	0
			CO ₂	79,62
			Kisik	0,74
			Dušik	2,29
			CO	7,84

Tablicom 7 prikazan je sastav sirovina pri kapacitetu postrojenja za proizvodnju vodika 380-HGU od 45,73 %, dok je sastav produkata, za isti kapacitet, dan tablicom 8. Iz podataka se može vidjeti da je, kao i u prethodno prikazanim analizama, CO₂ najzastupljenija komponenta u glavnoj sirovini, sinteznom plinu. Primjenom izraza (9) i podataka o sastavu i protoku sinteznog plina utvrđeno je da je maseni protok vodika u sinteznom plinu iznosio 3882,17 kg h⁻¹. U plinu bogatom vodikom s 376-Hidrokrekinga, prvi po zastupljenosti je bio vodik s 37,89 mas. %, a zatim redom metan, propan, C₆⁺ ugljikovodici, i-butan, etan, n-butan, izomeri pentana te dušik. Kisik, sumporovodik, CO, i CO₂ analizom uzorka plina s 376-HCU nisu pronađeni. Maseni protok plina bogatog vodikom s 376-HCU iznosio je 1755,86 kg h⁻¹, a vodika u njemu 665,25 kg h⁻¹.

U čistom vodikom, prema očitavanju analizatora sastava AI214, CO te nekonvertirani metan, bili su prisutni u iznosu manjem od 0,01 mas. %. Laboratorijskom analizom otpadnog plina utvrđeno je da je CO₂ najzastupljenija komponenta, a zatim redom metan, CO, dušik, vodik te kisik. Prisustvo etana, propana, izomera butana i pentana te viših C₆⁺ ugljikovodika analizom nije dokazano. Ukupna količina vodika na izlazu iz 380-PSA2 jedinice, pri kapacitetu postrojenja 380-HGU od 45,73 % iznosila je 4047,2 kg h⁻¹.

Tablica 9. Sastav i protok sirovina 380-PSA2 dana 12.7.2024., pri kapacitetu postrojenja 380-HGU od 44,66 %.

SINTEZNI PLIN			PLIN S 376-HIDROKREKINGA (<i>BLEED</i> + <i>CLPS</i>)				
Sastav		Maseni protok, kg h ⁻¹	Maseni protok vodika u sinteznom plinu, kg h ⁻¹	Sastav		Maseni protok, kg h ⁻¹	Maseni protok vodika u HCU plinu, kg h ⁻¹
Komponenta	mas. %			Komponenta	mas. %		
Vodik	15,15	25297,95	3832,64	Vodik	29,03	1901,20	551,92
Metan	5,08			Metan	14,73		
CO ₂	73,77			Etan	12,69		
Dušik	0,60			Propan	15,47		
CO	5,39			i-butan	9,91		
Etan	0			n-butan	5,87		
C ₆ ⁺ ugljikovodici	0			i-pentan	4,18		
Kisik	0			n-pentan	1,79		
				C ₆ ⁺ ugljikovodici	4,99		
				Dušik	1,34		
				H ₂ S	0		
				CO ₂	0		
				CO	0		
		Kisik	0				

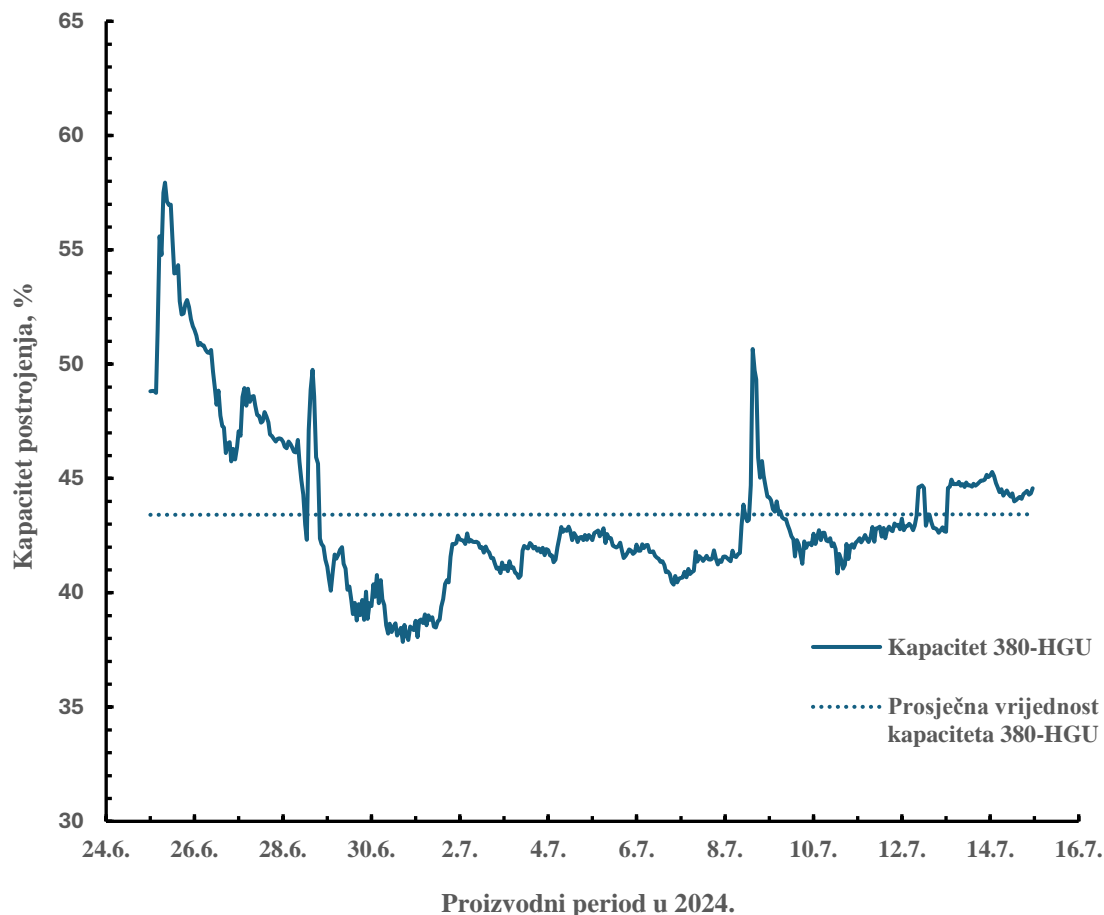
Tablica 10. Sastav i protok produkata 380-PSA2 dana 12.7.2024., pri kapacitetu postrojenja 380-HGU od 44,66 %.

VODIK			OTPADNI PLIN 380-PSA2	
Sastav		Maseni protok (uz rekuperaciju od 89%), kg h ⁻¹	Sastav	
Komponenta	mas. %		Komponenta	mas. %
Vodik	99,90	3902,26	Vodik	1,89
			Metan	7,06
			Etan	0,80
			Propan	0,90
			i-butan	0,58
			n-butan	0,29
			i-pentan	0,10
Zaostale nečistoće	0,01		n-pentan	0
			C ₆ ⁺ ugljikovodici	0
			CO ₂	79,43
		Kisik	0,42	
		Dušik	1,46	
		CO	7,08	

Sastav sinteznog plina i plina bogatog vodikom s 376-HCU, pri kapacitetu postrojenja 380-HGU od 44,66 %, (tablice 9 i 10) ukazuje da je kao i u prethodnom slučaju, ugljikov dioksid najzastupljeniji u obje sirovine te otpadnom plinu. Količine ostalih komponenti također se nisu znatno mijenjale. Sadržaj vodika u sinteznom plinu iznosio je 15,15 mas. %, što je gotovo jednaka vrijednost kao pri kapacitetu od 50,62 %, 26. lipnja 2024., kada je iznosio 14,97 mas. %. Vodik je u oba slučaja bio drugi po zastupljenosti, dok je CO bio na trećem mjestu prema mjerenjima za oba kapaciteta.

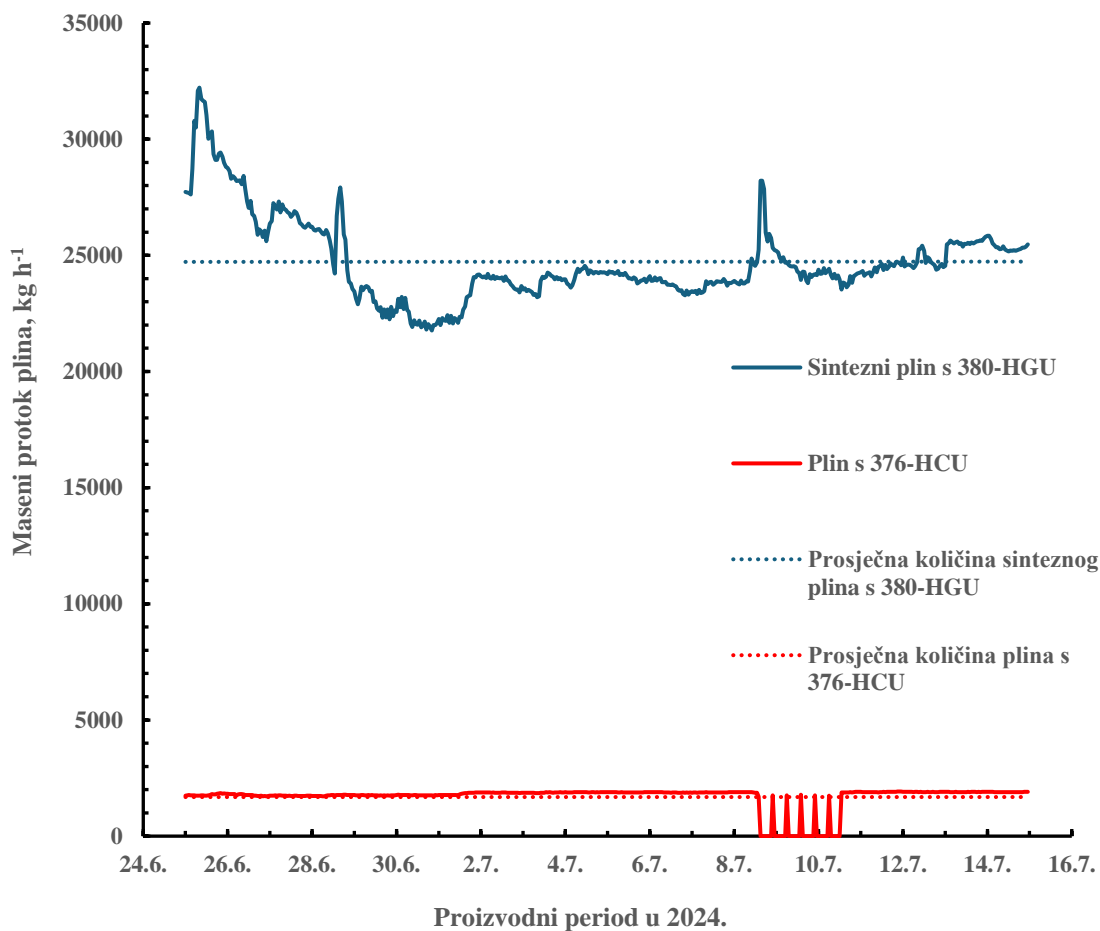
Vidljivo je da se smanjenjem kapaciteta postrojenja 380-HGU, s 50,62 % na 44,66 %, količina nastalog sinteznog plina smanjila s 28416,43 kg h⁻¹ na 25297,95 kg h⁻¹, tj. za gotovo 10,97 %. S obzirom na činjenicu da je sintezni plin osnovna sirovina za proizvodnju vodika, smanjenje količine nastalog sinteznog plina direktno utječe na količinu dobivenog vodika. Prema izrazu (9), maseni protok vodika u sinteznom plinu, pri ovom kapacitetu, iznosio je 3832,64 kg h⁻¹.

Na slici 21 grafički je prikazana promjena kapaciteta postrojenja 380-HGU u proizvodnom razdoblju od 25. lipnja do 15. srpnja 2024. godine. Iz grafa je moguće vidjeti značajne promjene kapaciteta i relativno velika odstupanja od srednje vrijednosti što ukazuje na nestabilnosti u radu postrojenja 380-HGU. Kapacitet je u naznačenom proizvodnom periodu varirao između 37,85 % i 57,95 %. U navedenom vremenskom periodu, rad postrojenja pri najmanjem kapacitetu, od 37,85 %, zabilježen je 30. lipnja, a pri najvećem, od 57,95 %, 25. lipnja 2024. Uzimajući u obzir sve zabilježene kapacitete pri radu postrojenja u periodu od 25. lipnja do 14. srpnja, prosječni kapacitet postrojenja 380-HGU je iznosio 43,42 %.



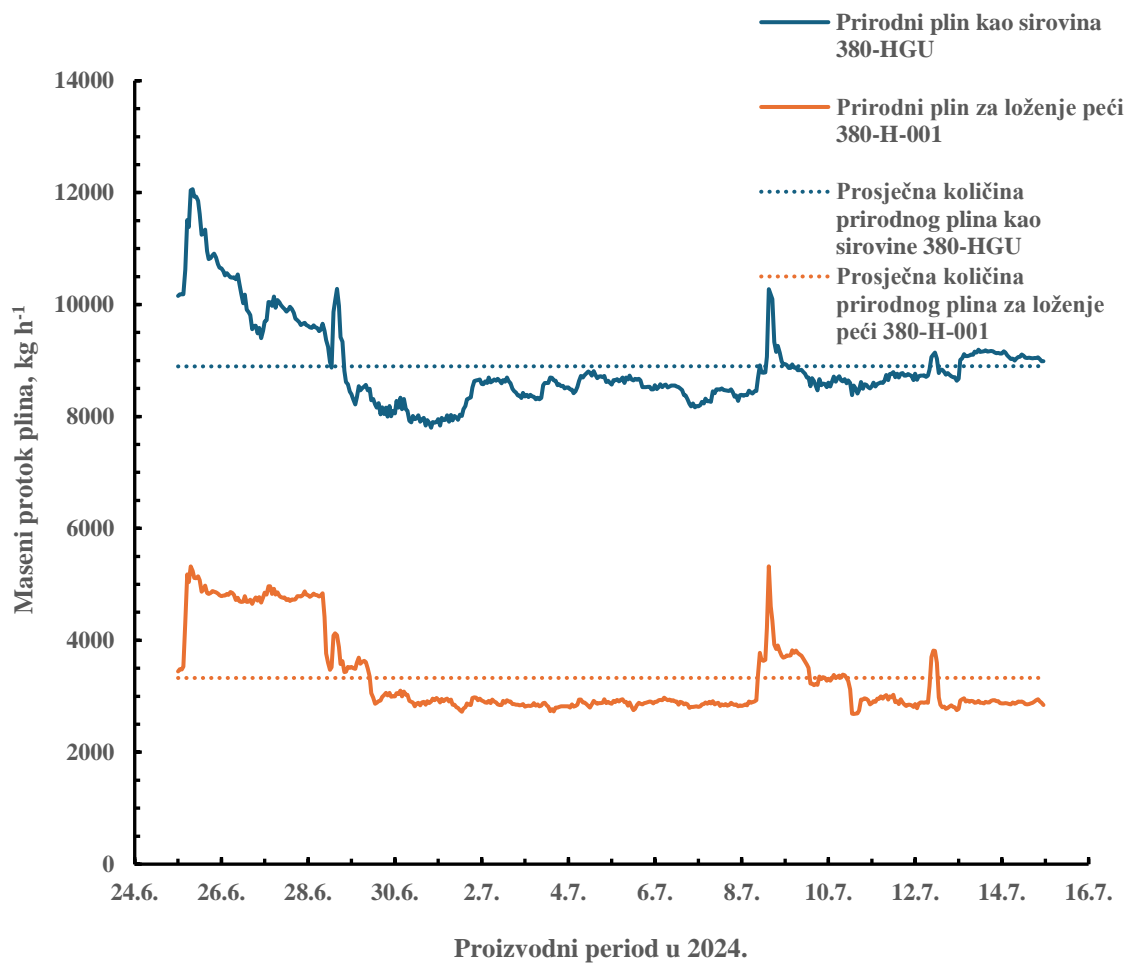
Slika 21. Promjena kapaciteta postrojenja 380-HGU u proizvodnom periodu od 25.6.2024. do 15.7.2024.

Na slici 22 su prikazani maseni protoci sirovina 380-PSA2. Najniži protok sinteznog plina u periodu od 25. lipnja do 15. srpnja zabilježen je 25. lipnja ($32219,90 \text{ kg h}^{-1}$), a najviši 30. lipnja ($21765,39 \text{ kg h}^{-1}$). Uspoređujući krivulju protoka sinteznog plina prikazanog na slici 22, s krivuljom kapaciteta postrojenja 380-HGU, na slici 21, može se uočiti istovjetan trend, što je očekivano, s obzirom na to da količina nastalog produkta (sinteznog plina) ovisi o kapacitetu postrojenja 380-HGU. Maseni protok plina s 376-HCU, u periodu od 25. lipnja do 15. srpnja, mijenjao se između vrijednosti $1702,98 \text{ kg h}^{-1}$ i $1919,34 \text{ kg h}^{-1}$ uz prekide. Najmanja količina sinteznog plina koja se pročišćavala u 380-PSA2 zabilježena je 8. srpnja, a najveća 11. srpnja 2024. Prosječna količina plina s 376-HCU za promatrani period iznosila je $1682,42 \text{ kg h}^{-1}$.



Slika 22. Promjena količine sinteznog plina i plina s 376-HCU u proizvodnom periodu od 25.6.2024. do 15.7.2024.

Na slici 23 prikazana je količina prirodnog plina koji se trošio kao sirovina na postrojenju 380-HGU te količina prirodnog plina koji se trošio kao gorivo za loženje plamenika parnog reformera, peći reaktora 380-H001, u razdoblju od 25. lipnja do 15. srpnja 2024. Uspoređujući količine prirodnog plina potrošenog kao sirovina i potrošnje prirodnog plina za loženje (slika 23) s kapacitetom postrojenja (slika 21) te količinom nastalog sinteznog plina pri tom kapacitetu (slika 22) može se uočiti gotovo istovjetan trend sve 4 krivulje. Blago odstupanje krivulje količine prirodnog plina za loženje od trenda ostalih krivulja je vidljivo samo 26. i 27. lipnja. Istovjetan trend krivulja, očekivano, ukazuje na međusobnu korelaciju sva 4 parametra.



Slika 23. Promjena količine prirodnog plina kao sirovine i prirodnog plina za loženje peći 380-H-001 u proizvodnom periodu od 25.6.2024. do 15.7.2024.

3.2.3. Pročišćavanje smjese sinteznog plina, plinova bogatih vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja i recirkulirajućeg plina s 313-Platforming2 postrojenja

Prije ulaza u adsorpcijsku jedinicu 380-PSA2, recirkulirajući plin bogat vodikom s 313-Platforming2 postrojenja se miješa s plinom bogatim vodikom s 376-HCU postrojenja, a zatim i sinteznim plinom iz 380-H-001 te se konačno šalje u obradu na 380-PSA2.

Za recirkulirajući plin bogat vodikom s 313-Platforming2 postrojenja se nisu provodile laboratorijske analize već je približan sastav plina određen analizatorom sastava, instaliranom u postrojenju. Razlog je nemogućnost uzorkovanja recirkulirajućeg plina s kompresora 313-K-002. Sastav te maseni protok izmjeren analizatorom recirkulirajućeg plina očitao je u Synthesis programu. Količina vodika i prisutnih ugljikovodika, koji se ne analiziraju zasebno već kao skupina spojeva također se određivala i pratila preko Synthesis programa.

Tablicama 11 i 12 prikazani su maseni protoci i rezultati laboratorijskih analiza uzoraka sirovina i produkata 380-PSA2 jedinice za 15. srpnja 2024., pri kapacitetu postrojenja od 44,23 %. U tablicama 13 i 14 dani su podatci o sastavu i protoku sirovina i produkata adsorpcijske jedinice za 22. srpnja 2024., pri kapacitetu postrojenja od 38,98 %, a tablicama 15 i 16 podatci o sastavu i protoku sirovina za 26. srpnja 2024., pri kapacitetu postrojenja 380-HGU od 42,37 %.

Tablica 11. Sastav i protok sirovina 380-PSA2 jedinice dana 15.7.2024. pri kapacitetu postrojenja 380-HGU od 44,23 %.

SINTEZNI PLIN				PLIN S 376-HIDROKREKINGA (BLEED + CLPS)			
Sastav		Maseni protok, kg h ⁻¹	Maseni protok vodika u sinteznom plinu, kg h ⁻¹	Sastav		Maseni protok, kg h ⁻¹	Maseni protok vodika u HCU plinu, kg h ⁻¹
Komponenta	mas. %			Komponenta	mas. %		
Vodik	15,22	25247,55	3842,68	Vodik	28,77	1883,86	541,99
Metan	4,96			Metan	15,33		
CO ₂	73,01			Etan	13,82		
Dušik	0,63			Propan	15,55		
CO	6,18			i-butan	9,29		
Etan	0			n-butan	5,65		
C ₆ ⁺ ugljikovodici	0			i-pentan	3,80		
Kisik	0			n-pentan	1,66		
RECIRKULIRAJUĆI PLIN S 313-PLATFORMINGA2				C ₆ ⁺ ugljikovodici	4,83		
Sastav		Maseni protok, kg h ⁻¹	Maseni protok vodika u rec. plinu, kg h ⁻¹	Dušik	1,29		
Komponenta	mas. %			H ₂ S	0		
Vodik	28,51	470	134	CO ₂	0		
Ugljikovodici	71,49			CO	0		
				Kisik	0		

Tablica 12. Sastav i protok produkata 380-PSA2 jedinice dana 15.7.2024., pri kapacitetu postrojenja 380-HGU od 44,23 %.

VODIK			OTPADNI PLIN 380-PSA2	
Sastav		Maseni protok (uz rekuperaciju od 89%), kg h ⁻¹	Sastav	
Komponenta	mas. %		Komponenta	mas. %
Vodik	99,90	4021,62	Vodik	2,51
			Metan	8,41
			Etan	0,93
			Propan	0,70
			i-butan	0,40
			n-butan	0,19
			i-pentan	0,09
			n-pentan	0
			C ₆ ⁺ ugljikovodici	0
			CO ₂	65,30
Zaostale nečistoće	0,01	4021,62	Kisik	3,64
			Dušik	7,45
			CO	10,38

Iz tablice 11 može se vidjeti da je maseni protok sinteznog plina 15. srpnja pri kapacitetu od 44,23 % iznosio 25247,55 kg h⁻¹. Koristeći podatke o sastavu i protoku sinteznog plina, analogno izrazu (9) utvrđeno je da je maseni protok vodika u sinteznom plinu iznosio 541,99 kg h⁻¹.

Sukladno prethodnim mjerenjima te prema podacima iz tablica 11 i 12, CO₂ je bio najzastupljenija komponenta u sinteznom i otpadnom plinu. Iz tablica je jasno da je vodik bio prvi po zastupljenosti u plinu s 376-Hidrokrekinga, drugi u sinteznom plinu, a tek peti u otpadnom plinu. CO je bio drugi po zastupljenosti u otpadnom plinu, a treći u sinteznom plinu. Uzimajući u obzir rekuperaciju od 89 mas. %, maseni protok vodika na izlazu is 380-PSA2 jedinice, dobiven korištenjem izraza (10), iznosio je 4021,62 kg h⁻¹. Laboratorijskim analizama plina nisu pronađeni etan, kisik te viši C₆⁺ ugljikovodici u ispitivanom uzorku sinteznog plina te se pokazalo da plin bogat vodikom s 376-HCU nije sadržavao kisik, CO, CO₂ i H₂S. Maseni protok recirkulirajućeg plina s 313-Platforming2 postrojenja izmjeren je analizatorom sastava i iznosi 470 kg h⁻¹. Sadržaj vodika u navedenom plinu također je određen analizatorom sastava te iznosi 134 kg h⁻¹. Otpadni plin je uz 10,38 mas. % CO te 8,41 mas. % metana, sadržavao manje količine etana, izomera butana, i-pentan te kisik i dušik, dok prisutnost n-pentana i C₆⁺ ugljikovodika laboratorijskom analizom nije utvrđena.

Tablica 13. Sastav i protok sirovina 380-PSA2 jedinice dana 22.7.2024. pri kapacitetu postrojenja 380-HGU od 38,98 %.

SINTEZNI PLIN				PLIN S 376-HIDROKREKINGA (<i>BLEED</i> + <i>CLPS</i>)			
Sastav		Maseni protok, kg h ⁻¹	Maseni protok vodika u sinteznom plinu, kg h ⁻¹	Sastav		Maseni protok, kg h ⁻¹	Maseni protok vodika u HCU plinu, kg h ⁻¹
Komponenta	mas. %			Komponenta	mas. %		
Vodik	15,32	22320,14	3419,80	Vodik	28,23	1821,10	514,01
Metan	4,93			Metan	15,32		
CO ₂	74,60			Etan	13,17		
Dušik	0,44			Propan	14,68		
CO	4,71			i-butan	7,70		
Etan	0			n-butan	5,07		
C ₆ ⁺ ugljikovodici	0			i-pentan	2,92		
Kisik	0			n-pentan	1,28		
RECIRKULIRAJUĆI PLIN S 313-PLATFORMINGA2				C ₆ ⁺ ugljikovodici	10,72		
				Dušik	0,91		
Sastav		Maseni protok, kg h ⁻¹	Maseni protok vodika u rec. plinu, kg h ⁻¹	H ₂ S	0		
Komponenta	mas. %			CO ₂	0		
Vodik	28,51	497	132	CO	0		
Ugljikovodici	71,49			Kisik	0		

Tablica 14. Sastav i protok produkata 380-PSA2 jedinice dana 22.7.2024.. pri kapacitetu postrojenja 380-HGU od 38,98 %.

VODIK			OTPADNI PLIN 380-PSA2	
Sastav		Maseni protok (uz rekuperaciju od 89%), kg h ⁻¹	Sastav	
Komponenta	mas. %		Komponenta	mas. %
Vodik	99,90	3618,57	Vodik	2,29
			Metan	8,15
			Etan	0,92
			Propan	0,58
			i-butan	0,21
			n-butan	0
			i-pentan	0
			n-pentan	0
			C ₆ ⁺ ugljikovodici	0
			CO ₂	60,16
Zaostale nečistoće	0,01	3618,57	Kisik	6,07
			Dušik	14,13
			CO	7,50

Tablica 15 prikazuje protoke i rezultate laboratorijskih analiza sirovina 380-PSA2 jedinice, pri kapacitetu postrojenja 380-HGU od 38,98 %. Iz podataka je vidljivo da su u sinteznom plinu, kao i u prethodno prikazanim slučajevima, po zastupljenosti CO₂ s 74,60 mas. %, vodik s 15,32 mas.% te redom metan, dušik i CO₂, dok u ispitivanom uzorku sinteznog plina nisu bili prisutni etan, kisik i C₆⁺ ugljikovodici. Maseni protok sinteznog plina iznosio je 22320,14 kg h⁻¹, a protok u njemu sadržanog vodika 3419,80 kg h⁻¹. U plinu bogatom vodikom s 376-HCU postrojenja najzastupljeniji je bio vodik s 28,23 mas. %, zatim redom metan, etan, propan i C₆⁺ ugljikovodici. Udio manji od 10 mas. % pojedinačno su imali izomeri butana i pentana te dušik. Prisustvo kisika, CO, CO₂ i sumporovodika, kao i u prethodnim uzorcima plina s 376-HCU, laboratorijskom analizom nije utvrđeno. Maseni protok plina bogatog vodikom s 376-HCU je iznosio 1821,10 kg h⁻¹, a protok vodika u ovom plinu 514,01 kg h⁻¹. Količina plina s 313-Platforming2 postrojenja iznosila je 497 kg h⁻¹, a protok u njemu sadržanog vodika 132 kg h⁻¹. Ukupna količina CO i nekonvertiranog metana u glavnom proizvodu 380-PSA2 jedinice je iznosila manje od 0,01 mas. %. Maseni protok čistog vodika, koji nastaje kao osnovni produkt 380-PSA2 jedinice, iznosio je 3618,57 kg h⁻¹. Prema sastavu otpadnog plina 380-PSA2 jedinice, najveći postotak ima CO₂, a zatim dušik, metan, CO te kisik. Etan, propan i i-butan u otpadnom plinu su prisutni s manje od 1 mas. % pojedinačno. Analizom nisu nađeni tragovi n-butana, izomera pentana te C₆⁺ ugljikovodici.

Tablica 15. Sastav i protok sirovina 380-PSA2 jedinice dana 26.7.2024., pri kapacitetu postrojenja 380-HGU od 42,37 %.

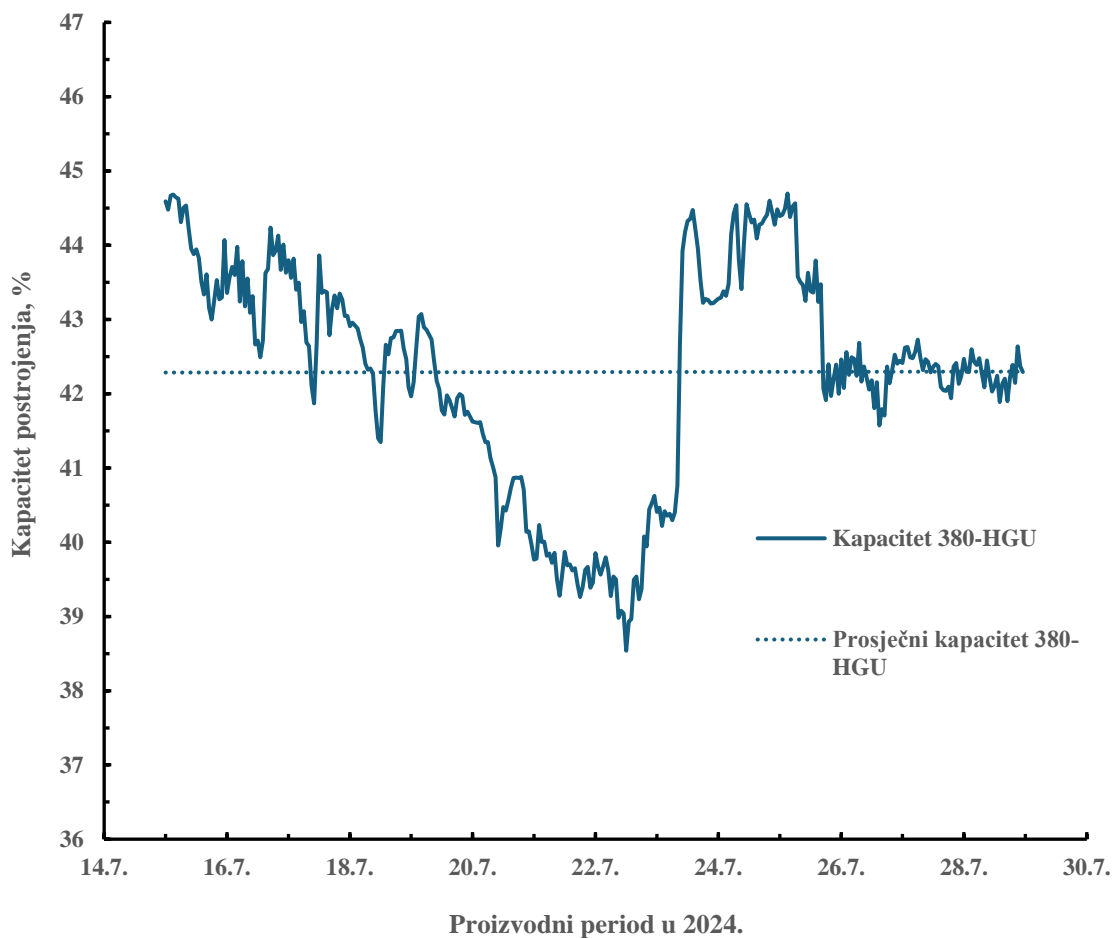
SINTEZNI PLIN				PLIN S 376-HIDROKREKINGA (BLEED + CLPS)					
Sastav		Maseni protok, kg h ⁻¹	Maseni protok vodika u sinteznom plinu, kg h ⁻¹	Sastav		Maseni protok, kg h ⁻¹	Maseni protok vodika u HCU plinu, kg h ⁻¹		
Komponenta	mas. %			Komponenta	mas. %				
Vodik	14,55	24245,47	3527,72	Vodik	29,82	1877,83	559,97		
Metan	4,91			Metan	16,83				
CO ₂	70,82			Etan	13,57				
Dušik	0,53			Propan	15,02				
CO	5,15			i-butan	8,12				
Etan	0			n-butan	5,25				
C ₆ ⁺ ugljikovodici	4,04			i-pentan	3,07				
Kisik	0			n-pentan	1,35				
RECIRKULIRAJUĆI PLIN S 313-PLATFORMINGA2				C ₆ ⁺ ugljikovodici	5,73				
				Dušik	1,24				
Sastav		maseni protok, kg h ⁻¹	maseni protok vodika u rec. plinu, kg h ⁻¹	H ₂ S	0				
Komponenta	mas. %			CO ₂	0				
Vodik	25,96	493	128	CO	0				
Ugljikovodici	74,04			Kisik	0				

Tablica 16. Sastav i protoci produkata 380-PSA2 jedinice dana 26.7.2024. pri kapacitetu postrojenja 380-HGU od 42,37 %.

VODIK			OTPADNI PLIN 380-PSA2	
Sastav		Maseni protok (uz rekuperaciju od 89%), kg h ⁻¹	Sastav	
Komponenta	mas. %		Komponenta	mas. %
Vodik	99,90	3751,96	Vodik	1,81
			Metan	7,10
			Etan	1,05
			Propan	0,98
			i-butan	0,47
			n-butan	0,21
			i-pentan	0,05
			n-pentan	0
			C ₆ ⁺ ugljikovodici	0
			CO ₂	78,51
Zaostale nečistoće	0,01		Kisik	0,84
			Dušik	2,50
			CO	6,47

Tablicom 15 su prikazani rezultati laboratorijskih analiza sirovina, sinteznog plina te plina bogatog vodikom s 376-HCU, pri kapacitetu postrojenja od 42,37 %, dok su tablicom 16 dani su maseni protoci te sastav produkata; vodika i otpadnog plina. Kao i u prethodnim slučajevima CO₂ je bio najzastupljeniji u sinteznom plinu (70,82 mas. %) koji je sirovina 380-PSA2 jedinice te u otpadnom plinu (78,51 mas. %). Maseni protok sinteznog plina iznosio je 24245,47 kg h⁻¹. Korištenjem izraza (9) utvrđeno je da je maseni protok vodika u sinteznom plinu iznosio 3527,72 kg h⁻¹, u plinu s 376-HCU 559,97 kg h⁻¹, a u recirkulirajućem plinu s 313-Platforming 2 postrojenja 128 kg h⁻¹. U sinteznom plinu je nakon CO₂ i vodika najzastupljeniji bio CO s 5,15 mas. % pa zatim redom nekonvertirani metan, C₆⁺ ugljikovodici te dušik, dok etan i kisik analizom nisu pronađeni u ispitivanom uzorku. U plinu bogatim vodikom s 376-Hidrokreking postrojenja, nakon vodika, po zastupljenosti redom idu metan, propan, etan, izomeri butana te C₆⁺ ugljikovodici. Uz navedene komponente, plin s 376-HCU u manjim količinama je sadržavao i izomere pentana te dušik, dok nisu pronađeni CO, CO₂, kisik i H₂S. Uzimajući u obzir rekuperaciju vodika od 89 mas %, količina čistog vodika na izlazu iz 380-PSA2 jedinice, pri kapacitetu od 42,37 % izračunata pomoću izraza (10), iznosila je 3751,96 kg h⁻¹. Dakle, sastav otpadnog plina se nije značajno promijenio u odnosu na prethodno prikazane slučajeve.

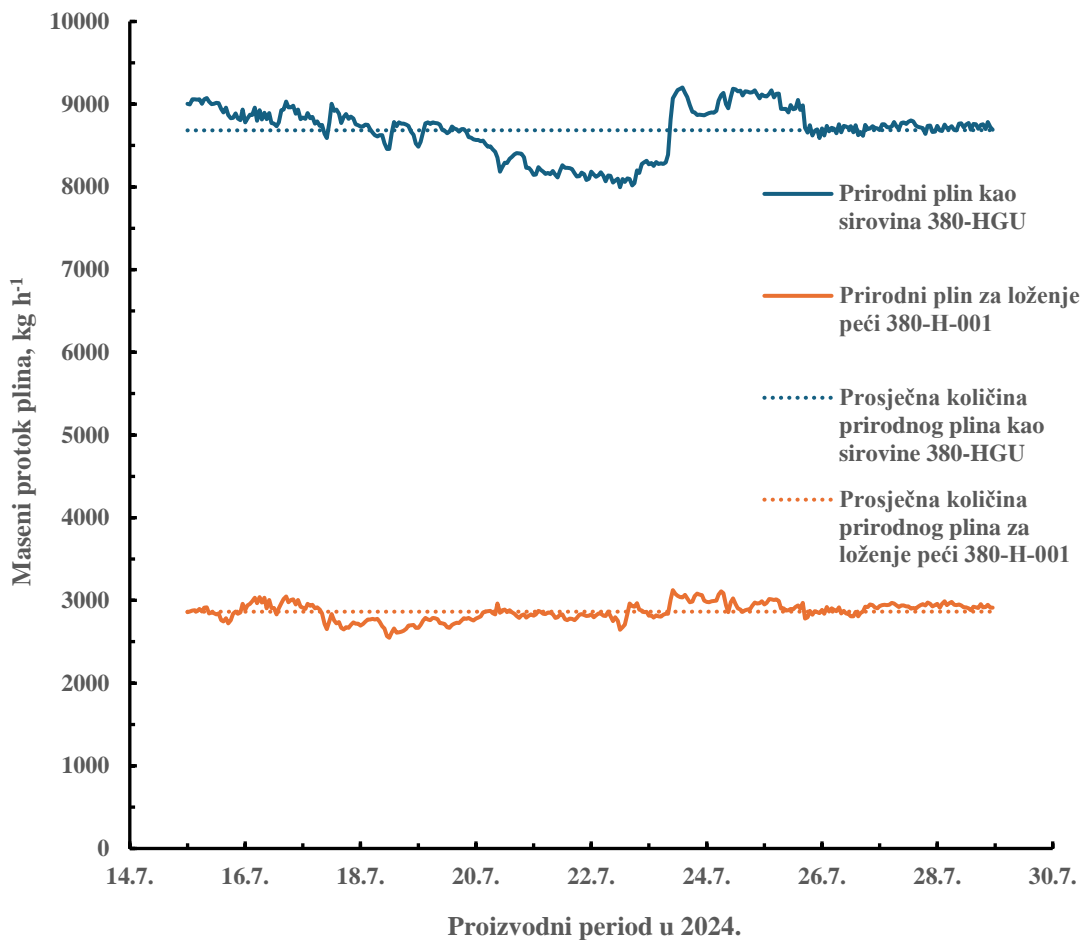
Na slici slici 24 su prikazane fluktuacije kapaciteta postrojenja za proizvodnju vodika u proizvodnom periodu od 15. do 29. srpnja 2024. U navedenom razdoblju kapacitet je varirao između 38,54 % i 44,70 %. Uzimajući u obzir svakodnevne kapacitete u ovom periodu, prosječni kapacitet postrojenja je iznosio 42,29 %.



Slika 24. Promjena kapaciteta postrojenja 380-HGU u proizvodnom periodu od 15.7.2024. do 29.7.2024.

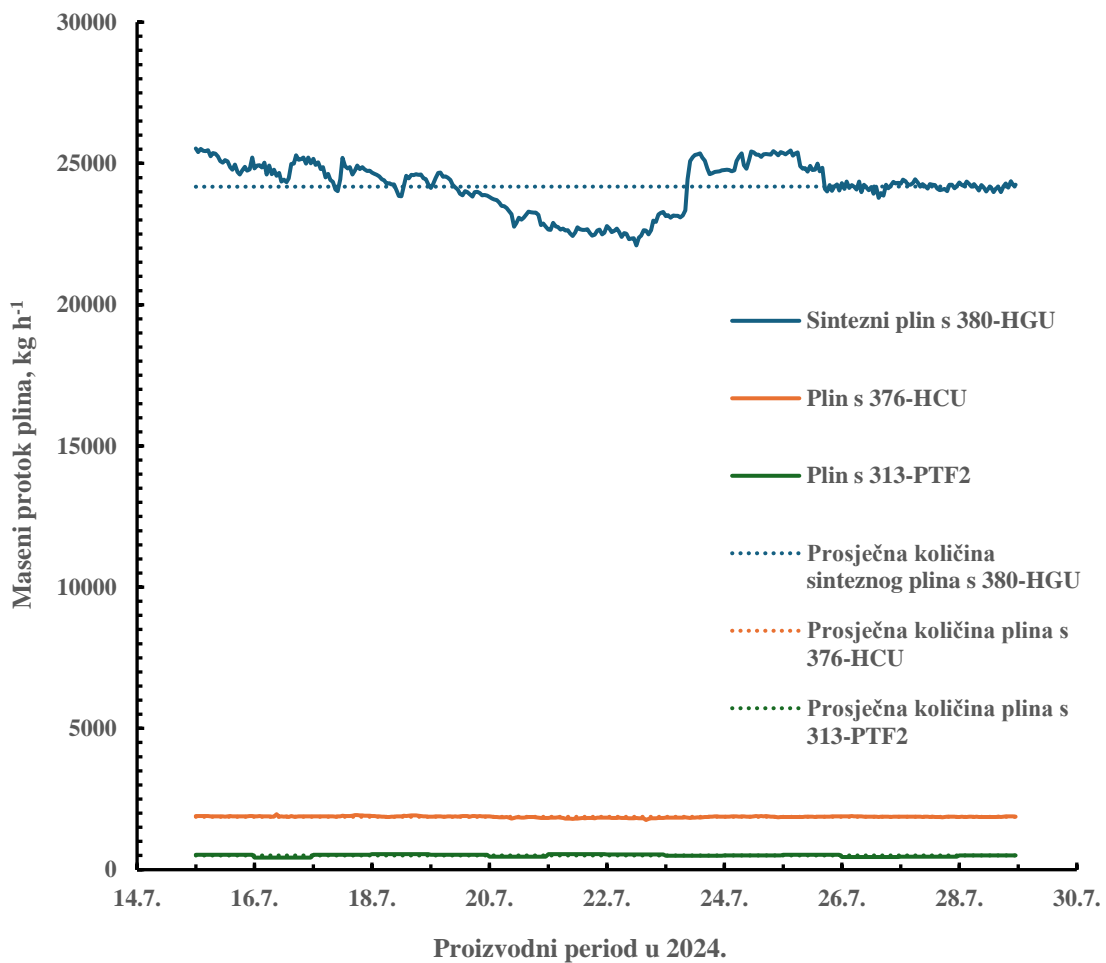
Na slici 25 dana je usporedba potrošnje prirodnog plina kao sirovine za Postrojenje za proizvodnju vodika 380-HGU i količine prirodnog plina koji se troši za loženje plamenika parnog reformera, peći-reaktora 380-H-001 u periodu od 15. do 29. srpnja. Potrošnja prirodnog plina kao sirovine u navedenom razdoblju iznosila je između $9201,90 \text{ kg h}^{-1}$ i $7995,76 \text{ kg h}^{-1}$ (s prosječnom vrijednošću od oko $8684,94 \text{ kg h}^{-1}$). Količina prirodnog plina koja se troši kao sirovina ovisi o trenutnim zahtjevima rafinerije za vodikom, kao i o količini plinova bogatih vodikom koji se s drugih postrojenja usmjeravaju prema 380-HGU, na obradu u 380-PSA2 jedinicu.

Količina prirodnog plina koji se trošio za loženje plamenika peći 380-H-001 bila je značajno manja i u promatranom periodu je iznosila između $2548,25 \text{ kg h}^{-1}$ i $3123,82 \text{ kg h}^{-1}$. Količina plina koji se trošila za loženje plamenika peći 380-H-001 kao i količina koja se troši kao sirovina 380-HGU, ovisile su o kapacitetu postrojenja 380-HGU. Prosječna potrošnja za promatrano razdoblje je iznosila $2863,69 \text{ kg h}^{-1}$.



Slika 25. Promjena količine prirodnog plina kao sirovine 380-HGU i prirodnog plina za loženje plamenika peći 380-H-001 u periodu od 15.7.2024. do 29.7.2024.

Slikom 26 prikazani su protoci smjese triju plinova koja čini sirovinu 380-PSA2 jedinice, za razdoblje od 15. do 29. srpnja 2024. Iz slike je jasno da je u ovom periodu sintezni plin s prosječnim masenim protokom od 24179,44 kg h⁻¹ zauzimao najveći udio u ukupnoj smjesi, sa značajno manjim protokom bio je potom plin bogat vodikom s 376-Hidrokrekinga s protokom od 1871,15 kg h⁻¹, dok je prosječna količina plina s 313-Platforminga2 iznosila oko 503,36 kg h⁻¹.



Slika 26. Promjena količine sinteznog plina, plina s 376-HCU i plina s 313-PTF2 u proizvodnom periodu od 15.7.2024. do 29.7.2024.

3.3. Ekonomske uštede na 380-PSA2 jedinici

U ovom dijelu rada analizirat će se ekonomske uštede kada se na 380-PSA2 jedinici umjesto sinteznog plina, tj. pojne smjese 1, obrađuju pojne smjese:

2. smjesa sinteznog plina, *Bleed* i *CLPS* plina s 376-Hidrokrekinga
3. smjesa sinteznog plina, *Bleed* i *CLPS* plina i recirkulirajući plina bogatog vodikom s 313-Platforming2 postrojenja.

Uštede nisu sagledavane u slučaju kada se na 380-PSA2 jedinici obrađuje pojna smjesa 1 - sintezni plin s 380-HGU postrojenja, jer je sintezni plin osnovna sirovina za proizvodnju vodika na postrojenju 380-HGU te se prilikom obrade pojne smjese sastavljene od isključivo od sinteznog plina, na adsorpcijskoj jedinici ne ostvaruju uštede.

Naime, kada se na 380-PSA2 jedinici pročišćavaju smjese 2 i 3 dobiva se određena količina vodika koja će djelomično podmiriti potrebe za vodikom ostalih postrojenja u Rafineriji. Ovime se značajno smanjuje potrošnja prirodnog plina, ali i količina CO₂ koja se emitira u atmosferu, što je izuzetno važno s ekološkog aspekta, a čime se ujedno izbjegava plaćanje tzv. emisijskih kvota. Ove kvote predstavljaju dozvoljenu količinu emitiranja stakleničkih plinova pri čemu jedna emisijska jedinica predstavlja pravo na emisiju jedne tone CO₂ eq.²³

U rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka, maksimalno se nastoji izbjeći usmjeravanje smjese 2. i 3, tj. plinova s 376-HCU i 313-PTF2 postrojenja u sustav loživog plina ili njihovo spaljivanje na bakljama kako bi se ostvarila što veća ekonomska ušteda.

U promatranom vremenskom razdoblju, u kojem je analiziran režim rada 380-PSA2 jedinice pri obradi pojne smjese 2 i 3 iz sadržaja vodika prikazanog u rezultatima analize produkata i sirovina (tablice 5 do 16) te primjenom teorijskog masenog omjera danog izrazom (11) izračunate su teorijske količine CO₂ nastalog pri promatranim uvjetima.

$$\text{masa (CO}_2\text{)}_{\text{teor}} = 10 \cdot \text{masa (H}_2\text{)} \quad (11)$$

3.3.1. Uštede prirodnog plina i smanjenje emisije CO₂ uslijed obrade plinova bogatih vodikom s 376-HCU i recirkulirajućeg plina s 313-PTF2 postrojenja

Teorijska ušteda prirodnog plina izražava se *teorijskom masom nepotrošenog prirodnog plina – masa PP_{teor}* , a računa se iz omjera mase vodika u sinteznom plinu i mase prirodnog plina potrošenog za nastajanje vodika. Masa vodika u sinteznom plinu množi se s 0,89 zbog pretpostavke da je rekuperacija vodika u 380-PSA2 jedinici bila 89 mas. %.

Teorijska masa nepotrošenog prirodnog plina izračunata je pomoću izraza (12).

$$\text{masa } PP_{teor} = \frac{\text{masa vodika u SP} \cdot 0,89}{\text{masa PP potrošenog kao sirovina}} \cdot \text{masa vodika u PBV} \quad (12)$$

gdje je:

PP – prirodni plin

SP – sintezi plin

PBV – plin bogat vodikom.

Novčana ušteda se izračunala uzimajući u obzir cijene prirodnog plina i cijene emisijske jedinice koje su bile aktualne za analizirani period. Iznos koji se uštedio u pojedinom slučaju predstavlja produkt teorijske količine prirodnog plina, dobivene pomoću izraza (12) i cijene prirodnog plina. Tablicom 17 prikazane su cijene prirodnog plina, a tablicom 18 cijene emisijske jedinice CO₂ u promatranom razdoblju tijekom 2024.

Tablica 17. Cijene prirodnog plina u promatranom razdoblju

Prirodni plin	Mjesec, 2024.	Cijena, €/t
	Svibanj	524
	Lipanj	567
	Srpanj	552

Tablica 18. Cijene emisijske jedinice CO₂ u promatranom razdoblju

Emisijska jedinica	Mjesec, 2024.	Cijena, €/t
	Svibanj	55,24
	Lipanj	55,84
	Srpanj	62,17

Maseni protoci vodika u sinteznom plinu, plinu bogatom vodikom s 376-HCU i recirkulirajućem plinu s 313-PTF2, prikazani su u tablicama 19 i 20. Izračunati su, kao što je prethodno navedeno, uz pretpostavku da je rekuperacija vodika u 380-PSA2 jedinici 89 %.

Tablica 19. Kapaciteti i karakteristike tokova pri obradi pojne smjese 2 u promatranom razdoblju

Smjesa	Datum	Kapacitet 380-HGU, %	\dot{m}_{H_2} u sinteznom plinu, $kg\ h^{-1}$	\dot{m}_{PP} , $kg\ h^{-1}$	$\frac{\dot{m}_{PP}}{\dot{m}_{H_2\ u\ sin.pl.}}$	\dot{m}_{H_2} u plinu s 376-HCU, $kg\ h^{-1}$	\dot{m}_{H_2} u plinu s 313-PTF2, $kg\ h^{-1}$
2	26.6.2024.	50,62	3786,34	10536,61	2,78	597,78	/
	28.6.2024.	45,73	3455,13	9532,86	2,76	592,07	
	12.7.2024.	44,66	3411,52	9106,87	2,67	491,14	

Tablica 20. Kapaciteti i karakteristike tokova pri obradi pojne smjese 3 u promatranom razdoblju

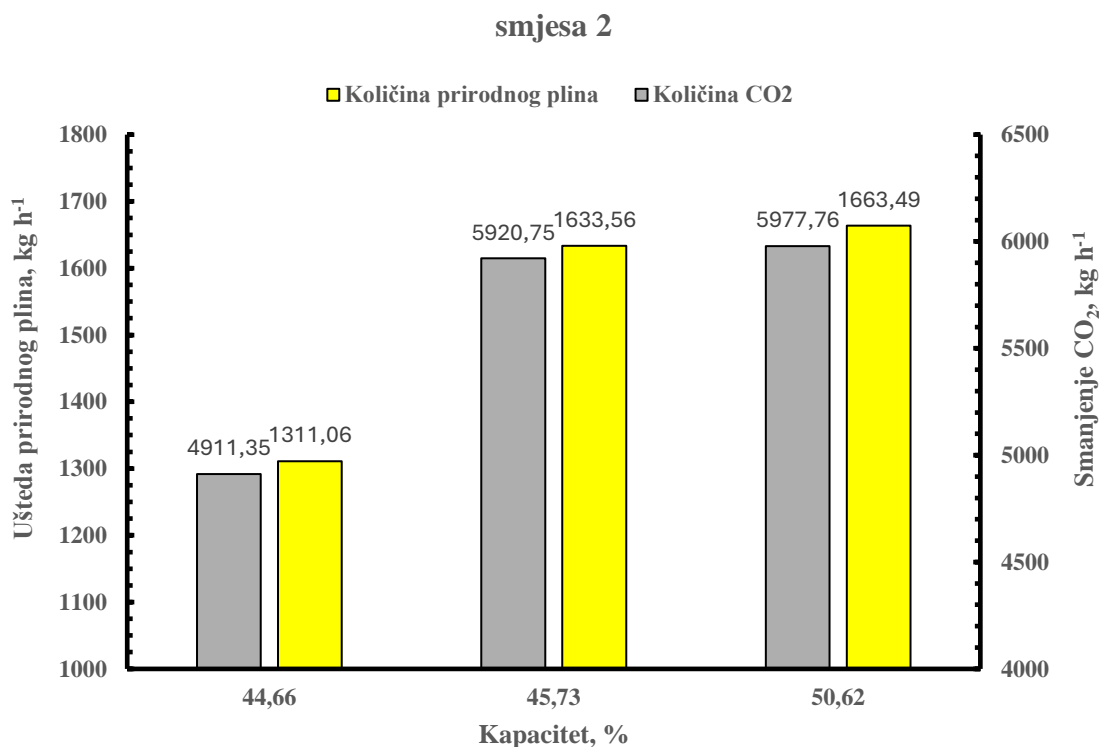
Smjesa	Datum	Kapacitet 380-HGU, %	\dot{m}_{H_2} u sinteznom plinu, $kg\ h^{-1}$	\dot{m}_{PP} , $kg\ h^{-1}$	$\frac{\dot{m}_{PP}}{\dot{m}_{H_2\ u\ sin.pl.}}$	\dot{m}_{H_2} u plinu s 376-HCU, $kg\ h^{-1}$	\dot{m}_{H_2} u plinu s 313-PTF2, $kg\ h^{-1}$
3	15.7.2024.	44,23	3419,15	9033,72	2,64	482,44	119,26
	22.7.2024.	38,98	3043,62	8052,43	2,65	457,47	117,48
	26.7.2024.	42,37	3140,17	8737,96	2,78	498,33	113,92

Tablicom 21 prikazane su izračunate teorijske novčane uštede uslijed smanjenja potrošnje prirodnog plina kao sirovine i smanjenja emitiranja CO₂, prilikom obrade pojne smjese 2 i 3, za promatrano razdoblje.

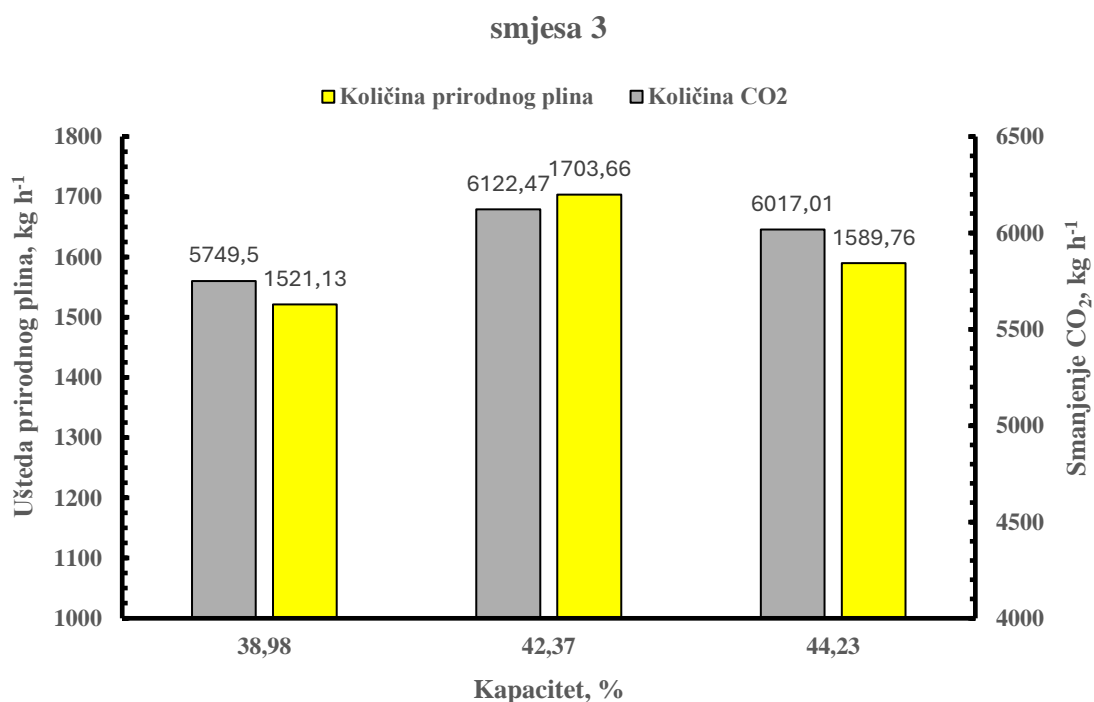
Tablica 21. *Teorijska novčana ušteda zbog teorijskog smanjenja potrošnje prirodnog plina i emitiranja CO₂*

Pojna smjesa	Datum	Kapacitet postrojenja 380-HGU, %	Ušteda zbog	
			smanjenja potrošnje PP, €/h	smanjenja emitiranja CO ₂ , €/h
2	26.6.2024.	50,62	943,19	333,80
	28.6.2024.	45,73	926,23	330,61
	12.7.2024.	44,66	723,70	305,34
3	15.7.2024.	44,23	877,55	374,08
	22.7.2024.	38,98	839,66	357,45
	26.7.2024.	42,37	940,42	380,63

Prilikom obrade pojne smjese 2, grafički prikaz teorijskog smanjenja količine prirodnog plina kao sirovine i emitiranog CO₂ pri tri promatrana kapaciteta, od 44,66 do 50,62 %, prikazan je na slici 27. Istovjetan prikaz uštede prirodnog plina i smanjenje emitiranog CO₂ prilikom obrade pojne smjese 3, za kapacitete od 42,37 do 44,23 % dan je na slici 28.



Slika 27. Količine uštedenog prirodnog plina i teorijski emitiranog CO₂, kada se na 380-PSA2 jedinici obrađuje pojna smjesa 2, pri tri kapaciteta



Slika 28. Količine uštedenog prirodnog plina i teorijski emitiranog CO₂, kada se na 380-PSA2 jedinici obrađuje smjesa 3, pri tri kapaciteta

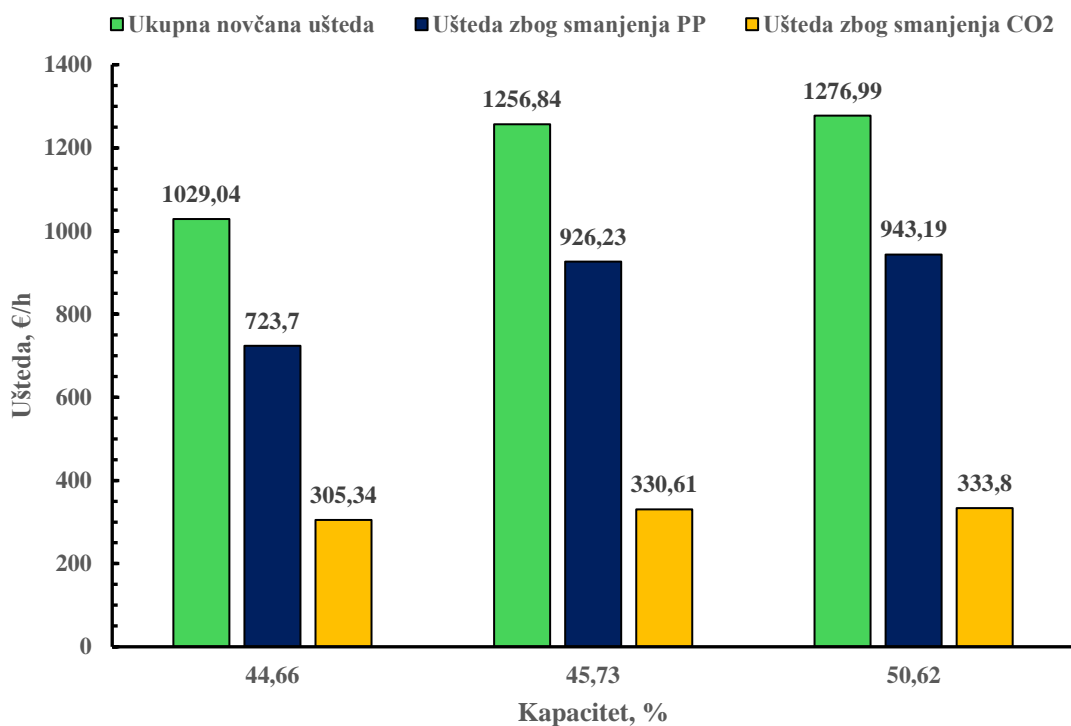
Iz slike 27 je vidljivo da su pri obradi smjese 2 s povećanjem kapaciteta za mali iznos, od 44,66 do 45,73 %, ušteda prirodnog plina te smanjnje emitiranog CO₂ značajno porasli te da se daljnim povećanjem kapaciteta uštede značajnije ne mijenjaju. Na slici 28 pri obradi smjese 2, vidljivo je također povećanje ušteda prirodnog plina te smanjnje CO₂ s povećanjem kapaciteta 380-HGU s 38,98 na 42,37 %, međutim daljnjim povećanjem kapaciteta navedene uštede se smanjuju. Usporedbom slika 27 i 28 je također uočljivo da su obradom pojne smjese 3, na 380-PSA2 adsorpcijskoj jedinici, uštede prirodnog plina i smanjnje emisija CO₂ veće pri sličnim kapacitetima. Uzrok ovakvog trenda je činjenica da se iz pojne smjese 3, pročišćavanjem na 380-PSA2 jedinici, izdvojila veća količina vodika iz plinova s 376-HCU i 313-PTF2, a manja količina iz sinteznog plina.

Ukupne novčane uštede zbog smanjenja potrošnje prirodnog plina kada se na 380-PSA2 jedinici obrađivala pojna smjesa 2 pri kapacitetima od 44,66 do 50,62 % prikazane su na slici 29, dok su iste za smjesu 3 pri kapacitetima od 38,98 do 44,23% prikazane na slici 30.

Na slici 29, može se uočiti da prilikom obrade pojne smjese 2, porastom kapaciteta postrojenja 380-HGU, raste i ukupna novčana ušteda, zbog istovremene uštede na prirodnom plinu i smanjenju emisije CO₂.

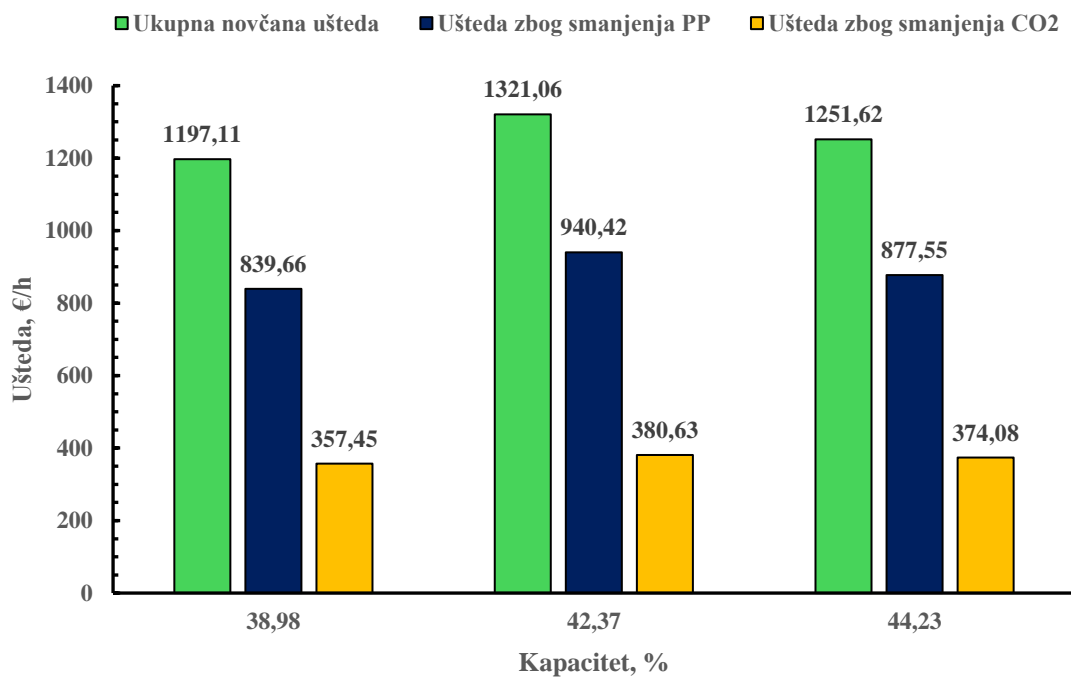
U slučaju obrade pojne smjese 3 na adsorpcijskoj jedinici, također se može uočiti trend povećanja ukupne novčane uštede s povećanjem kapaciteta, pri kapacitetu od 42,37 %, vidljivo je blago odstupanje od spomenutog trenda (slika 30). Također se iz rezultata može uočiti da je pri kapacitetima nižim od 45,73 % ušteda veća pri obradi pojne smjese 3.

smjesa 2



Slika 29. Ukupna novčana ušteda pri obradi pojne smjese 2 na 380-PSA2

smjesa 3



Slika 30. Ukupna novčana ušteda pri obradi pojne smjese 3 na 380-PSA2

4. ZAKLJUČAK

Sagledavanjem rada adsorpcijske jedinice uz promjenu tlaka 380-PSA2 u okviru rada postrojenja za proizvodnju vodika 380 HGU, u rafineriji Proizvodnja Rafinerije i marketing lokacija Rijeka INA d.d., kad se na njoj obrađuje sintezni plin (smjesa 1) te smjesa sinteznog plina, *Bleed* i *CLPS* plina (smjese 2) i smjesa sinteznog plina, *Bleed* i *CLPS* plina i recirkulirajućeg plina bogatog vodikom s 313-Platforming2 postrojenja (smjesa 3), pri tri kapaciteta, doneseni su sljedeći zaključci:

1. Povećanjem vrijednosti faktora kapaciteta, KF, s 800 na 1150 uvidjelo se da se količina vodika proizvedenog na 380-PSA2 jedinici povećava, dok se njegova čistoća smanjuje. Povećanje KF-a također uzrokuje neznatno smanjenje količine otpadnog plina 380-PSA2 jedinice.
2. Povećanjem kapaciteta postrojenja 380-HGU, povećava se količina potrošenog prirodnog plina i količina prirodnog plina za loženje plamenika peći-reaktora 380-H-001 te posljedično i količina sinteznog plina koji nastaje kao produkt neovisno o vrsti pojne smjese koja se obrađuje na 380-PSA2 adsorpcijskoj jedinici.
3. Prilikom pročišćavanja smjesa 2 i 3, povećana je ukupna učinkovitost postrojenja 380-HGU s obzirom na uštedu prirodnog plina koja se pritom ostvaruje.
4. Smanjenjem kapaciteta prilikom obrade pojne smjese 2, s 50,62 % na 44,66 %, količina vodika izdvojenog iz sinteznog plina smanjila se za 9,90 %.
5. Smanjenjem kapaciteta prilikom obrade pojne smjese 3, s 44,23 % na 38,98 %, količina vodika izdvojenog iz sinteznog plina smanjila se za 10,98 %.
6. Ušteda prirodnog plina i smanjenje emitiranog CO₂ pri obradi smjesa 2 i 3 povećavaju se s povećanjem kapaciteta do optimalne vrijednosti od oko 45 %.

5. LITERATURA

1. S. Sircar, T. C. Golden, Pressure Swing Adsorption Technology for Hydrogen Production in Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies (eds K. Liu, C. Song and V. Subramani), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009, str. 414–450. doi: <https://doi.org/10.1002/9780470561256.ch10>
2. URL: https://www.lindeengineering.com/en/images/HA_H_1_1_e_09_150dpi_NB_tm19-6130.pdf (21.3.2024.)
3. URL: <https://thepetrosolutions.com/hydrogen-recovery-by-pressure-swing-adsorption/> (21.3.2024.)
4. A. de Haan, H. Bosch, Industrial Separation Processes - Fundamentals, Walter de Gruyter, 2013, str. 145-166.
5. J. Geankopolis, Transport Processes and Separation Process Principles, Fourth Edition, Prentice Hall Professional Technical Reference, 2003, str. 1071-1087.
6. J. D. Seader, E. J. Henley, D. K. Roper, Separation Process Principles, Chemical and Biochemical Operations, Third Edition, John Wiley Incorporated, 2010, str. 568-621.
7. B. Crittenden, W. J. Thomas, Adsorption Technology and Design, Elsevier Science, 1998, str. 1-30.
8. URL: <https://psiberg.com/physisorption-vs-chemisorption/> (23.3.2024.)
9. T. Kovačić, B. Andričić, Kataliza, Interna skripta, Kemijsko - tehnološki fakultet, Split, 2010.
10. E. Worch, Adsorption Technology in Water Treatment, Walter de Gruyter, 2012, str. 1-24.
11. URL: <https://www.geeksforgeeks.org/adsorption-isotherms/> (25.3.2024.)
12. Sing, K.S.W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, IUPAC Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis, Pure and Applied Chemistry, **57** (1985) 603-619, doi: <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
13. URL: <https://www.kelleychempacking.com/activated-alumina-adsorbent-product/> (6.4.2024.)

14. URL: <https://sodimate-inc.com/activated-carbon-types-applications-advantages/> (6.4.2024.)
15. Tehnološki priručnik za kontinuirani rad postrojenja 380-HGU, Postrojenje za proizvodnju vodika, INA Industrija nafte d.d., Rafinerija nafte Rijeka.
16. URL: <https://www.gtg-plin.com/assets/13.-vodik-komprimirani.pdf> (31.7.2024.)
17. INA New hydrocracker complex, Hydrogen Generation Unit 380, INA Industrija nafte d.d., Rijeka, PPT prezentacija, 2010.
18. Izvještaj, 380-HGU Postrojenje za proizvodnju vodika, Začepljenje demistera na 380-V-008, 03/2022, INA Industrija nafte d.d., Rafinerija nafte Rijeka, Procesna tehnologija.
19. Radna uputa, Određivanje sastava prirodnog plina (prema ASTM D 1945), Izdanje: 04, INA Industrija nafte d.d., Rafinerije i Marketing, Rafinerija nafte Rijeka, Kontrola kvalitete.
20. Radna uputa, Prirodni plin – izračunavanje toplinske vrijednosti, gustoće, relativne gustoće i Wobbeove značajke sastava (prema HRN EN ISO 6976), Izdanje: 03, INA Industrija nafte d.d., Rafinerije i Marketing, Rafinerija nafte Rijeka, Kontrola kvalitete.
21. Radna uputa, Određivanje sastava rafinerijskih plinova (prema UOP 539/ASTM D 1946), Izdanje: 05, INA Industrija nafte d.d., Rafinerije i Marketing, Rafinerija nafte Rijeka, Kontrola kvalitete.
22. Radna uputa, Određivanje nečistoća u vodiku (prema UOP539/ASTM D 1946), Izdanje: 01, INA Industrija nafte d.d., Rafinerije i Marketing, Rafinerija nafte Rijeka, Kontrola kvalitete.
23. URL: <https://mingo.gov.hr/o-ministarstvu-1065/djelokrug/uprava-za-klimatske-aktivnosti-1879/sustav-trgovanja-emisijama-staklenickih-plinova/1890> (15.7.2024.)