

# Sinteza mreže izmjenjivača vodika u rafinerijskim postrojenjima

---

**Brnadić, Gabriela**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:334503>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-27**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Gabriela Brnadić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Gabriela Brnadić

SINTEZA MREŽE IZMJENJIVAČA VODIKA U RAFINERIJSKIM POSTROJENJIMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Igor Dejanović

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Igor Dejanović

prof. dr. sc. Vesna Tomašić

prof. dr. sc. Nenad Bolf

Zagreb, rujan 2017.

*Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Igoru Dejanović na velikom doprinosu prilikom izrade ovoga rada danog kroz svoje znanje, iskustvo, savjete i razumijevanje.*

## SAŽETAK RADA

(Sinteza mreže izmjenjivača vodika u rafinerijskim postrojenjima)

Vodikova mreža može se opisati kao sustav procesa u rafineriji koji međusobno djeluju i komuniciraju preko distribucije vodika. Ti procesi dijele se na proizvođače, potrošače, te jedinice za pročišćavanje vodika. Dobro upravljanje vodikom znači i maksimalno iskorištenje vodika, pri čemu važnu ulogu ima i kvalitetna bilanca tokova tvari u kojima se nalazi vodik.

Pristup integraciji sustava vodika može se podijeliti na dvije kategorije: pinch analiza i metode matematičkog programiranja koje se temelje na optimizaciji superstrukture. Pinch analiza je grafička metoda koja daje jasan vizualan prikaz korištenja suviška vodika. Njena najveća prednost je jednostavnost, dok prednost metode matematičkog programiranja je mogućnost pregleda niza ograničenja i varijabli. To se prvenstveno odnosi na ograničenje tlaka, kapaciteta, te operativne i investicijske troškove nove opreme i cjevovoda. Neke od metoda matematičkog programiranja su: metoda linearnog programiranja (LP), mješovitog cjelobrojnog linearnog programiranja (MILP), nelinearnog programiranja (NLP) ili mješovitog cjelobrojnog nelinearnog programiranja (MINLP).

**Ključne riječi:** sustav vodika, mreža tokova vodika, integracija, pinch analiza, matematičko programiranje, superstruktura, optimizacija

## SUMMARY

(Hydrogen network synthesis in a petroleum refinery)

A hydrogen network can be described as refinery process systems that interact and communicate with each other through hydrogen distribution. These processes can be categorized as hydrogen producers, hydrogen consumers, and hydrogen purification units. Effective hydrogen management means maximum utilization of hydrogen, whereby mass balance of streams containing hydrogen plays important role in solving hydrogen network optimization problem.

Hydrogen integration methods can be divided into two categories: pinch analysis and mathematical programming approaches based on superstructure optimization. Pinch analysis is a graphical method that provides a clear insight into the utilization of excess hydrogen. Its greatest advantage is simplicity, while the advantage of the mathematical programming method is the possibility of considering a large number of constraints and variables. This is related primarily to the restrictions of pressure, unit capacity, operating, and investment costs of new equipment and pipelines. Some of the methods of mathematical programming are: linear programming (LP), mixed integer linear programming (MILP), non-linear programming (NLP) and mixed integer non-linear programming (MINLP).

**Keywords:** hydrogen network, hydrogen distribution, integration, pinch analysis, mathematical programming methods, superstructure, optimization

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. PROCESI PRERADE NAFTE .....	2
3. VAŽNOST VODIKA U NAFTNOJ INDUSTRIJI .....	3
4. SUSTAV VODIKA U RAFINERIJSKIM POSTROJENJIMA .....	5
4.1. Proizvođači vodika .....	5
4.2. Pročišćavanje vodika .....	11
4.3. Potrošači vodika .....	13
5. INTEGRACIJA VODIKA .....	16
5.1. Pinch analiza .....	17
5.2. Metode matematičnog programiranja temeljene na optimizaciji superstrukture .....	20
5.2.1. Nelinearno programiranje (NLP) .....	22
5.2.2. Mješovito cjelobrojno nelinearno programiranje (MINLP) .....	24
6. VIŠEPERIODNO UPRAVLJANJE VODIKOM .....	25
6.2. Konstrukcija i optimizacija višeperiodne vodikove mreže .....	26
7. ZAKLJUČAK .....	27
POPIS SIMBOLA .....	28
LITERATURA .....	29
ŽIVOTOPIS .....	31

## **1. UVOD:**

Rafinerijska postrojenja sastoje se od više složenih procesa, uključujući proizvodnju i potrošnju vodika. Mreža vodika predstavlja važan sustav u rafinerijama jer je vodik vrijedan i važan resurs, koji se prvenstveno koristi kao reagens u procesima hidroobrade kojima se poboljšava kvaliteta međuproizvoda i gotovih proizvoda, štite skupi katalizatori i procesna oprema.

Proizvodnja i obrada vodika uzrokuje velike troškove, što potiče na racionalno upravljanje vodikom u rafinerijama i optimizaciju rada postojećih postrojenja koji čine dijelove distribucijske mreže. Metodologije sustavnog pristupa sintezi i optimiranju procesa, koje za cilj imaju optimalno gospodarenje resursima u proizvodnim procesima, nazivamo metodama integracije.

Metode i integraciju sustava vodika možemo podijeliti na grafičke metode temeljene na pinch analizi i matematičke metode temeljene na optimizaciji superstrukture, procesnih shema koje u sebi sadrže sve moguće izvedbe procesa, a čijom se redukcijom dolazi do optimalne sheme.

U ovom radu opisani su procesi proizvodnje, pročišćavanja i potrošnje vodika, te metode integracije koje nam mogu pomoći pri smanjenju operativnih troškova i proizvodnji nafte veće kvalitete, kao i ispunjenju sve strožih propisa o zaštiti okoliša.

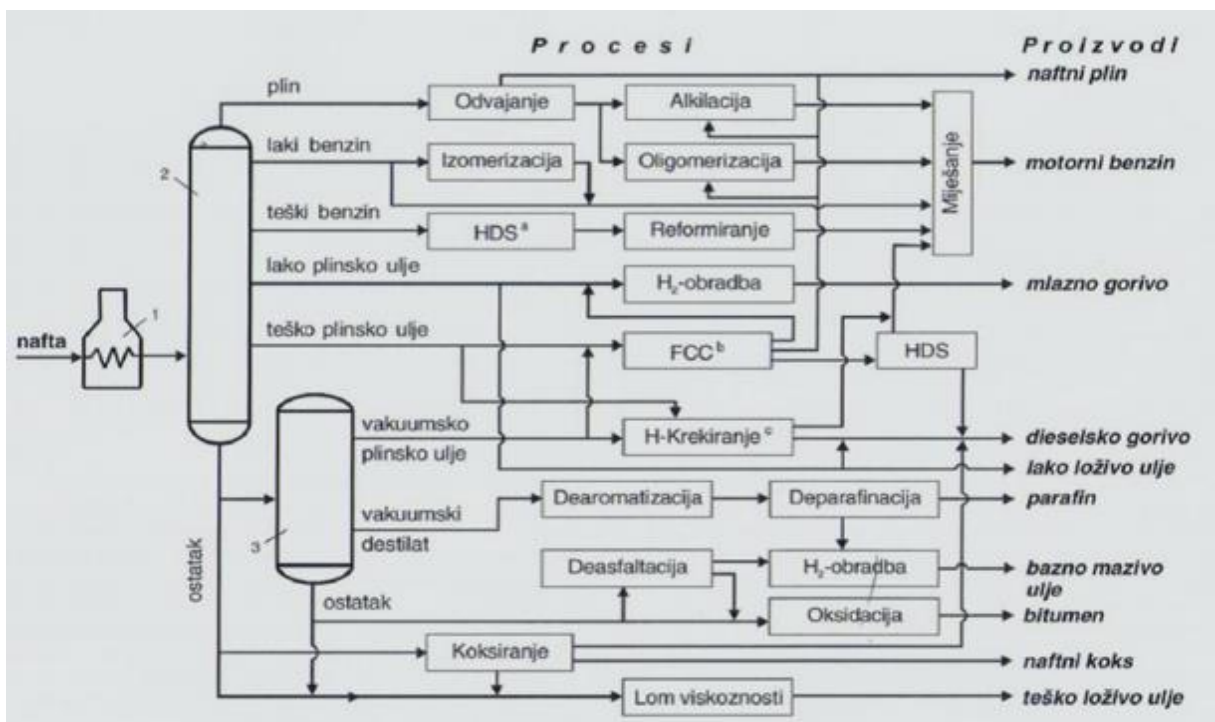


## 2. PROCESI PRERADE NAFTE

Nafta se sastoji od velikog broja ugljikovodika (oko tri tisuće), te drugih spojeva i sastavnica s velikim razlikama u vrelištima. Ne može se izravno upotrebljavati pa se uporabni proizvodi dobivaju raznim procesima prerade. Procesii prerade nafte mogu se razvrstati u sljedeće skupine<sup>1</sup>:

- Procesii odvajanja (separacijski, primarni procesii)
  - a) konvencionalne metode destilacije: atmosferska i vakuumska,
  - b) napredne metode destilacije: ekstraktivna, azeotropna, destilacija vodenom parom,
  - c) apsorpcija, adsorpcija, desorpcija, ekstrakcija, kristalizacija...
- Procesii pretvorbe (konverzijski, sekundarni procesii)
  - a) cijepanje većih molekula u manje (parno krekiranje ili piroliza, toplinsko krekiranje, katalitičko krekiranje, hidrokrekiranje)
  - b) pregradnja molekula (reformiranje, izomerizacija)
  - c) povećanje molekularne mase (alkilacija, oligomerizacija, polimerizacija)
- Procesii obrade
  - a) obrada vodikom (hidrodesulfurizacija, hidrorafinacija)
  - b) oksidacija destilacijskih ostataka (bitumen)
  - c) kemijske metode

Shema rafinerijskog postrojenja prikazana je na slici 1.



Slika 1. Temeljni procesi i proizvodi prerade nafte. Tumačenje oznaka: 1 – peć, 2 – atmosferska destilacija, 3 – vakuumska destilacija; <sup>a</sup> hidrodesulfurizacija, <sup>b</sup> katalitičko krekiranje, <sup>c</sup> hidrokrekiranje.

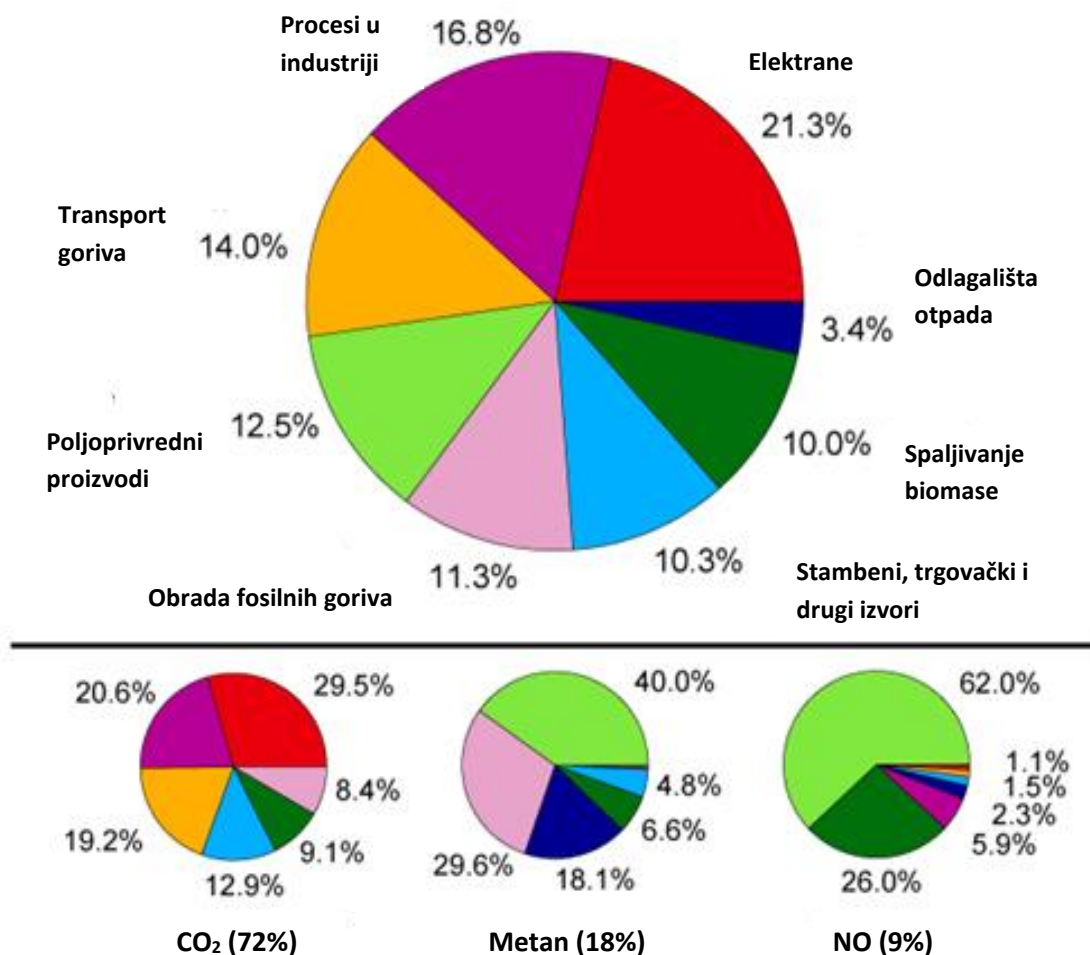
### 3. VAŽNOST VODIKA U NAFTNOJ INDUSTRIJI

Naftna industrija je obavezana sve strožim zakonima o zaštiti okoliša na smanjenu emisiju stakleničkih plinova i drugih onečišćujućih tvari. Prosječna godišnja emisija stakleničkih plinova prikazana je na slici 2. Jedna od glavnih onečišćujućih tvari su sumporovi oksidi, kiseli plinovi koji nastaju iz sumporovih spojeva tijekom izgaranja goriva. Molni udjeli spojeva sumpora u motornim gorivima utječu na kvalitetu goriva i ograničena su do 10 ppm. Većina antropogenih emisija sumporovih oksida u okoliš ( $SO_x$ ) potječe od sumpora sadržanog u gorivu, najviše u obliku sumporovog (IV) oksida ( $SO_2$ ). Sumporovi i dušikovi oksidi zajedno doprinose kiseloj kiši. Dušikovi oksidi ( $NO_x$ ) su dušikov (II) oksid (NO) i dušikov (IV) oksid ( $NO_2$ ). Emisije dušikovih oksida nastaju gotovo isključivo izgaranjem fosilnih goriva u kotlovima, grijačima, motorima, bakljama i turbinama, te ovise o vrsti i količini spaljenog goriva i vrsti uređaja u kojem se spaljuju. Dušikovi oksidi mogu dovesti, u prisutnosti hlapivih organskih spojeva i sunčeve svjetlosti, do stvaranja smoga.<sup>2</sup>Osim ekoloških, organski spojevi sumpora, dušika, kisika i aromatskih spojeva koncentriranih u

frakcijama „teške“ nafte izazivaju tehnološke probleme jer uzrokuju trovanje katalizatora, te sumpor uzrokuje koroziju.

„Teške“ nafte imaju jači utjecaj na okoliš od onih „laganih“, jer sadrže više ugljika u odnosu na vodik, čime se oslobađa više ugljičnog dioksida po količini spaljene iskorištene energije. Prerada teške sirove nafte, kao i visoke cijene nafte stvaraju potrebu za učinkovitom i racionalnom potrošnjom vodika.

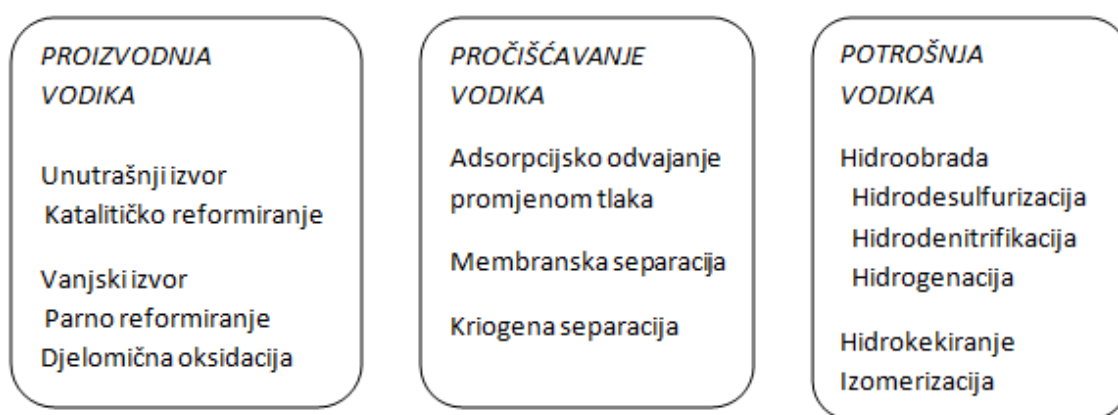
Procesi obrade nafte vodikom su od velikog značaja, posebno u smislu poboljšanja kvalitete međuproizvoda i gotovih proizvoda, u pogledu zaštite katalizatora i procesne opreme. Ti procesi utječu na smanjenje operativnih troškova, smanjuju potrebu za novim kapacitetima, te osobito su značajni u proizvodnji niskosumpornih goriva. Potrebno je analizirati distribucijsku mrežu vodika i osigurati njegovo maksimalno iskorištenje pomoću integracije sustava.



Slika 2. Prosječna godišnja emisija stakleničkih plinova po zonama<sup>3</sup>

## 4. SUSTAV VODIKA U RAFINERIJSKIM POSTROJENJIMA

Vodikova mreža može se opisati kao sustav sastavljen od procesa u rafineriji koji međusobno djeluju i komuniciraju preko distribucije vodika. Ti procesi se na osnovu njihovog doprinosa vodikovoj mreži mogu podijeliti na proizvođače, potrošače, te jedinice za pročišćavanje vodika. Njihova podjela prikazana je na slici 3. Proizvođači vodika su jedinice koje snabdijevaju vodikom distribucijski sustav vodika kao što je proces katalitičkog reformiranja, dok vodikovi potrošači predstavljaju procese obrade kao što suhidrokrekiranje, hidrobrada, podmazivanje opreme, izomerizacija, hidrolealizacija itd.<sup>4</sup>



Slika 3. Proces koji čine mrežu vodika<sup>5</sup>

### 4.1. Proizvođači vodika<sup>1</sup>

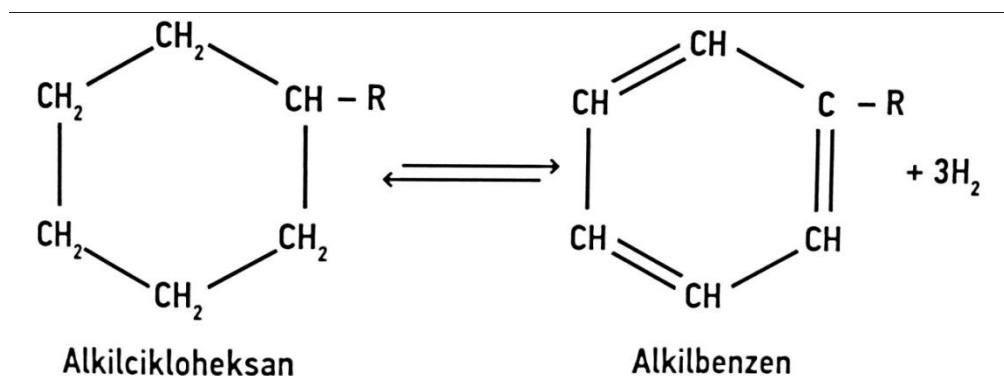
Bitan unutarnji izvor vodika je proces katalitičkog reformiranja u kojem vodik nastaje prilikom katalitičkog reformiranja sirovine dehidrogeniranjem alkana i cikloalkana u aromatske ugljikovodike. Količina vodika iz procesa katalitičkog reformiranja ne zadovoljava potrebe rafinerije, tako da se vodik mora i dodatno proizvoditi.

Za dodatnu proizvodnju vodika najčešće se koristi proces parnog reformiranja iz sirovina, kao što je prirodni plin, UNP ili jednostavni benzen. Vodik se djelomičnom oksidacijom može dobiti iz otpadnih plinova. Otpadni plinovi nastaju kao proizvod izgaranja u peći, generatoru pare ili bilo kojem ložištu, predstavljaju smjesu plinova nastalih oksidacijom gorivih sastojaka u gorivu, te višak dušika i kisika koji ne sudjeluju u toj kemijskoj reakciji. Parno reformiranje i djelomična oksidacija vodika su vanjski izvori vodika.

*Katalitičko reformiranje* jedan je od najvažnijih procesa u naftnoj industriji, omogućuje proizvodnju motornih benzina velike kvalitete i proizvodnju vodika. Sama riječ „reformiranje“ ukazuje na promjenu oblika kemijskih spojeva, do koje dolazi kemijskim reakcijama u prisutnosti katalizatora. Reakcije katalitičkog reformiranja mogu se svrstati u četiri kategorije:

1. Dehidrogenacija naftena
2. Izomerizacija naftena i parafina
3. Dehidrociklizacija parafina
4. Hidrokrekiranje

Najveće količine vodika dobivaju se reakcijama dehidrogenacije. Reakcije dehidrogenacije su brze i jednostavne, vrlo su endotermne i odvijaju se uz prisutnost metalnog katalizatora, a pogoduju im visoke temperature i niski tlak. Produkti su vodik i aromatski ugljikovodici. (Slika 4.)



**Slika 4. Reakcija hidrogenacije<sup>6</sup>**

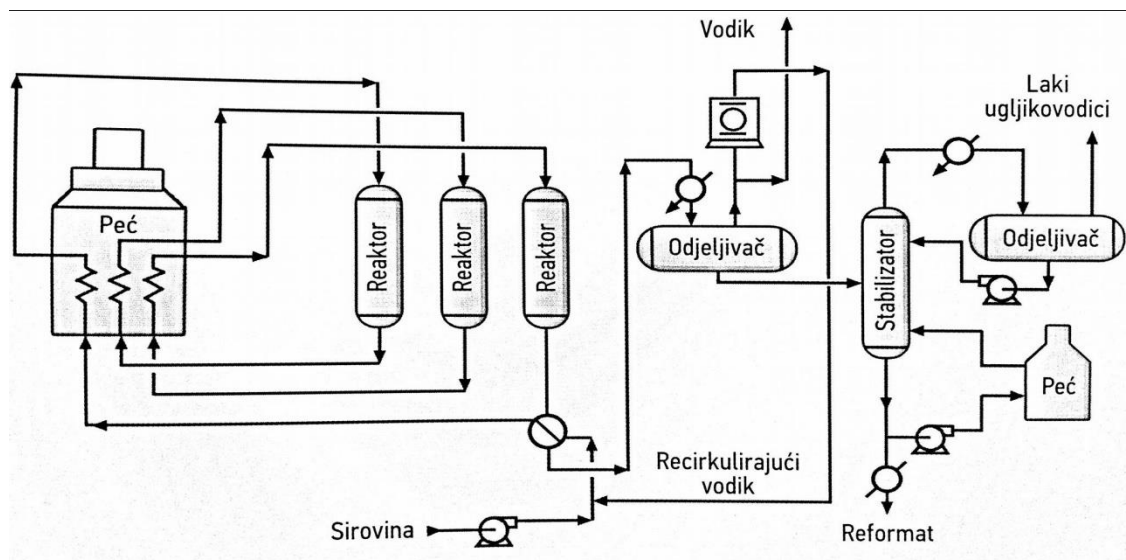
Prvi katalizatori bili su monometalni na bazi platine, gdje je nosač bio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ovi katalizatori su omogućavali proizvodnju visokooktanskog benzina, ali su se zbog taloženja koksa na katalizatoru, brzo deaktivirali. Da bi se to spriječilo razvili su se bimetalni katalizatori koji daju benzin velike kvalitete, ali budući da su oni osjetljivi na sumpor i vlagu, sirovinu za reformiranje je potrebnonajprije hidrodesulfurizirati. Metali koji se koriste u bimetalnim katalizatorima su renij, kositar, iridij ili germanij, ovisno o tome što se želi dobiti od katalizatora.

Čimbenici koji utječu na proces katalitičkog reformiranja su:

- Vrsta katalizatora – obično se pripremaju na osnovu zahtjeva rafinerije glede iscrpka, aktiviteta i stabilnosti katalizatora;
- Tlak u reaktoru – kreće se od 3,5 bar do 20,0 bar, ovisno o vrsti procesa;
- Temperatura u reaktoru – temperaturno područje kod postrojenja s fiksnim katalizatorima katalitičkog reformiranja je 490–528 °C, a kod postrojenja s pokretnim katalizatorom 525–540 °C. S porastom temperature, raste i oktanski broj;
- Prostorna brzina – ona je pokazatelj vremena zadržavanja u reaktoru, također utječe na oktansku vrijednost reformata;
- Omjer vodik/ugljkovodici – kod niskotlačnih procesa omjer je 2,5:1–3,5:1, a kod visokotlačnih procesa omjer se kreće i do 8,0:1.

Postoje dvije vrste procesa katalitičko reformiranja:

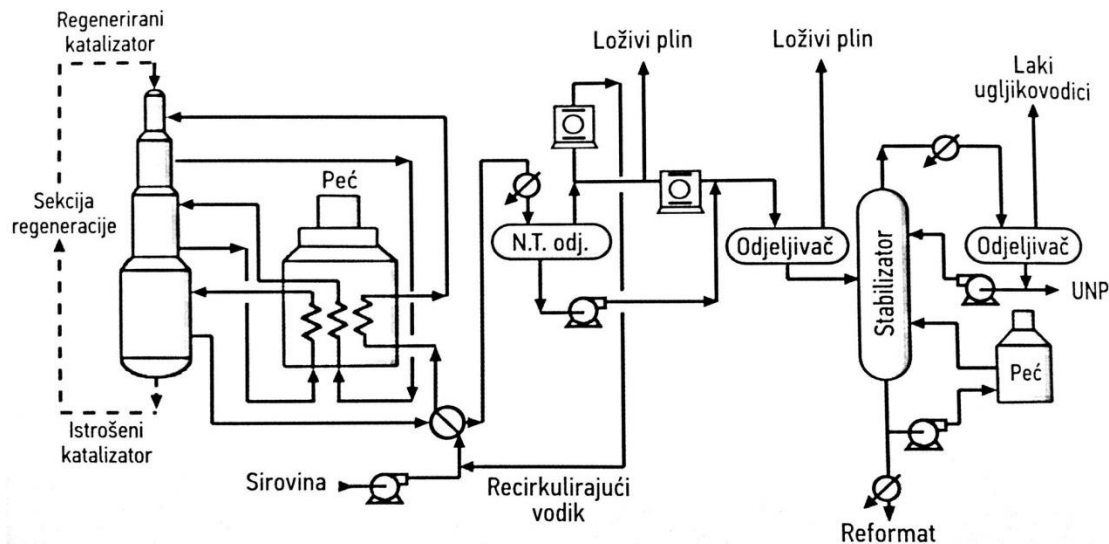
- Semiregenerativno reformiranje s fiksnim slojem katalizatora (Slika 5.)
- Reformiranje s kontinuiranom regeneracijom katalizatora tj. s pokretnim slojem katalizatora (Slika 6.)



**Slika 5. Shema procesa semiregenerativnog reformiranja<sup>6</sup>**

Sirovina se miješa s reciklirajućim vodikom, te se predgrijava u izmjenjivaču topline s proizvodom zadnjeg reaktora. Zatim se u peći zagrijava na željenu temperaturu prije ulaza u prvi reaktor. U prva dva reaktora se odvijaju reakcije dehidrociklizacije parafina i dehidrogenacije naftena u aromatske spojeve(endotermne reakcije), a u trećem reaktoru se odvijaju reakcije hidrokrekinga parafina koje su egzotermne. Produkt zadnjeg reaktora

izmjenjuje toplinu sa sirovinom, te nakon dodatnog hlađenja odlazi u odjeljivač, gdje se izdvaja plin bogat vodikom. Dio plina se recirkulira u sustav, a dio se koristi za druge procese. Tekuća faza s dna odjeljivača odlazi u stabilizator, destilacijsku kolonu kojom se smanjuje tlak para reformata izdvajanjem lakših spojeva. Na vrhu stabilizatora izdvaja se loživi plin koji se vraća u sustav za potrebe loženja i ukapljeni naftni plin koji odlazi u spremnik. Proizvod s dna stabilizatora je reformat koji odlazi u spremnik.



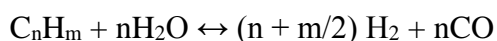
**Slika 6. Shema katalitičkog reformiranja s kontinuiranom regeneracijom katalizatora<sup>6</sup>**

Iz slike 6. vidljivo je da razlika između dva tipa procesa katalitičkog reformiranja je jedino u reaktorskoj sekciji. Kod reformiranja s kontinuiranom regeneracijom katalizatora postrojenje radi bez zaustavljanja jer se katalizator djelomično kontinuirano regenerira, dok kod semiregenerativnog reformiranja regeneracija katalizatora se provodi kada postrojenje ne radi (svakih 7–10 dana).

*Parno reformiranje* je postupak dobivanja sinteznog plina (CO i H<sub>2</sub>) iz lakših ugljikovodika i vodene pare, endoternom reakcijom uz heterogene katalizatore, pri visokoj temperaturi (700-800 °C) i tlaku oko 20 bar. Temeljna reakcija dobivanja sinteznog plina je:



Ova jednadžba se generalno može prikazati kao:

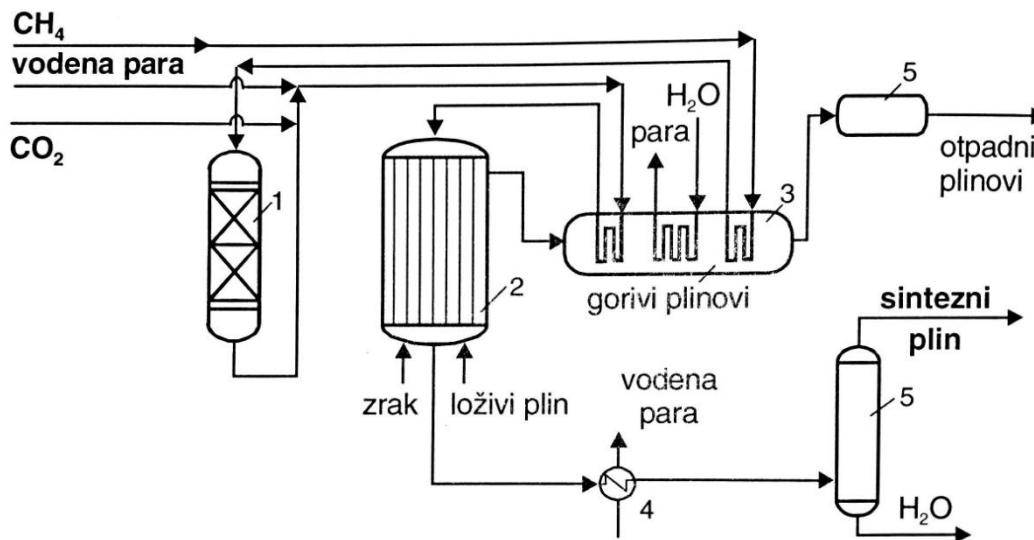


Proces parnog reformiranja sastoji se od dvije cjeline:

- uklanjanje sumporovih spojeva iz metana
- pretvorba metana u sintezni plin

Sumporovi spojevi su katalitički otrovi metalnih katalizatora pa je potrebno prije procesa parnog reformiranja sniziti udio sumpora na  $S < 1 \text{ mg kg}^{-1}$ . Najdjelotvorniji postupak uklanjanja sumpora je proces hidrodesulfurizacije, a nastali  $\text{H}_2\text{S}$  se iz ekoloških razloga mora prevesti u neaktivan oblik ili elementarni sumpor.

Pretvorba metana je visokotemperaturni proces, a potrebna toplina se osigurava izravnim i neizravnim zagrijavanjem cijevnog reaktora. Proces pretvorbe metana prikazan je na slici 7.



**Slika 7. Shema procesa pretvorbe metana u sintezni plin: 1 – reaktor za odvajanje  $\text{H}_2\text{S}$ , 2 – cijevni reaktor, 3 – predgrijač, 4 – izmjenjivač topline, 5 – kondenzator<sup>1</sup>**

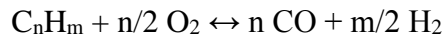
Proces parnog reformiranja odvija se u cijevnom reaktoru uz katalizator Ni na nosačima MgO ili  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Reaktorske cijevi izrađene od Co-Ni-čelika i ispunjene su granulama katalizatora. Reakcijska smjesa se zagrijava, prvo neizravno u izmjenjivaču topline, a zatim izravno plinovima izgaranja u reaktoru peći, gdje se postiže temperatura oko  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  i konverzija oko 90 %.

Količina proizvedenog vodika može se povećati konverzijom dijela ili ukupno nastalog CO reakcijom:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ .

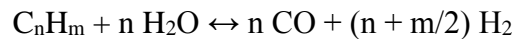


*Djelomična oksidacija* je proces pretvorbe gotovo svih ugljikovodičnih sirovina (metan, loživo ulje, sirova nafta) u sintezni plin. Tijekom procesa odvijaju se dvije istodobne reakcije:

- egzotermna reakcija djelomične oksidacije:

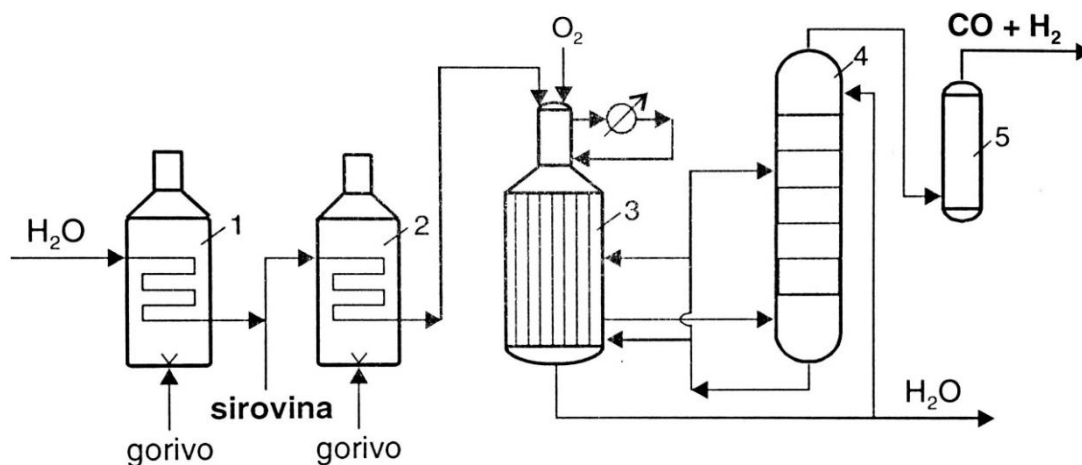


- endotermna reakcija hidratacije ugljikovodika vodenom parom:



Sporedne reakcije su nastajanje koksa i u manjoj količini reakcije potpune oksidacije, uz oslobađanje velike količine reakcijske topline.

Shema procesa djelomične oksidacije prikazana je na slici 8. Proces se odvija samozagrijavanjem zbog velike reakcijske topline (temperature 1200–1500°C, i tlak 30–80 bar). Vodena para omogućava izotermne uvjete zbog većeg toplinskog kapaciteta u odnosu na ugljikovodike i smanjuje udjele sporednih reakcija, koje oslobađaju velike količine topline. Nedostatak ovog procesa je što preradom „težih“ sirovina nastaje više CO u odnosu na H<sub>2</sub> i što se reakcije oksidacije moraju provoditi uz kisik, a ne uz zrak.



**Slika 8. Shema procesa djelomične oksidacije loživog ulja: 1,2 – predgrijavanje sirovine (peć), 3 – reaktor, 4 – pročištač plinova, 5 – odvajanje ugljika (čađe)<sup>1</sup>**

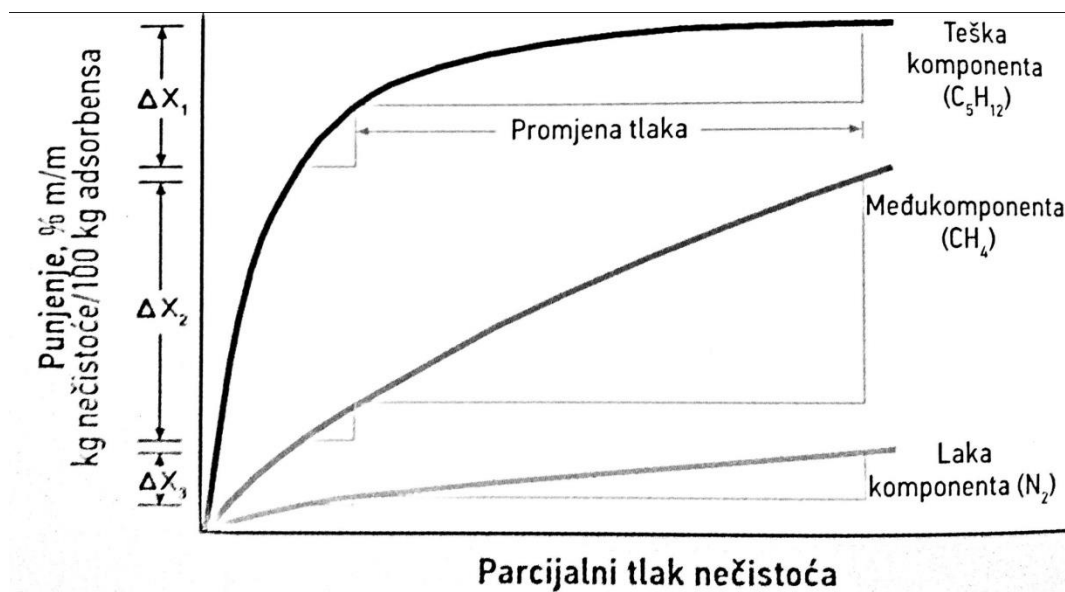
Loživo ulje tlači se na 40-100 bar, zagrijava se izravno s gorivim plinom u cijevnoj peći i raspršuje u smjesi vodene pare koja je predgrijana na 400 °C. Smjesa se uvodi u reaktor u koji se dozira i kisik, temperatura u reaktoru je oko 1500 °C. Nastali plinovi hlade se u izmjenjivačima topline, a zatim prolaze kroz zagrijač pojne vode gdje se hlade do temperature rosišta, ispiru vodom i odvaja se čađa. Maseni udio čađe u plinovima koja se odvaja iznosi

oko 1,5 – 2,5 %. Nastali sintezni plin se zatim pročišćava filtriranjem. Potrebno je sprovesti i naknadno čišćenje od kiselih plinova.

## 4.2. Pročišćavanje vodika

Postoje razni procesi koji proizvode vodik različite čistoće, pri različitim tlakovima. Proces koji troše vodik zahtijevaju da struja vodika bude određene čistoće i na određenom tlaku, zbog čega su u mreži vodika potrebni različiti uređaji za čišćenje struje vodika te kompresori. Da bi se otpadni vodik vratio ponovno u mrežu potreban je niz kompresora te postrojenja za obradu, odnosno čišćenje. Procesima pročišćavanja vodika povećava se udio vodika u otpadnim plinovima, a najčešći proces je adsorpcija uz promjenu tlaka<sup>2</sup>.

Adsorpcija uz promjenu tlaka (*Pressure swing adsorption – PSA*) temelji se na kapacitetu adsorbensa da adsorbira više nečistoća pri visokom parcijalnom tlaku plinske faze, nego pri nižem tlaku.



Slika 9. Princip rada PSA procesa<sup>6</sup>

Princip procesa prikazan je na slici 9. Nečistoće su adsorbirane pri visokom parcijalnom tlaku, a desorbiraju se pri niskom parcijalnom tlaku. Vodik se adsorbira u vrlo malim količinama.

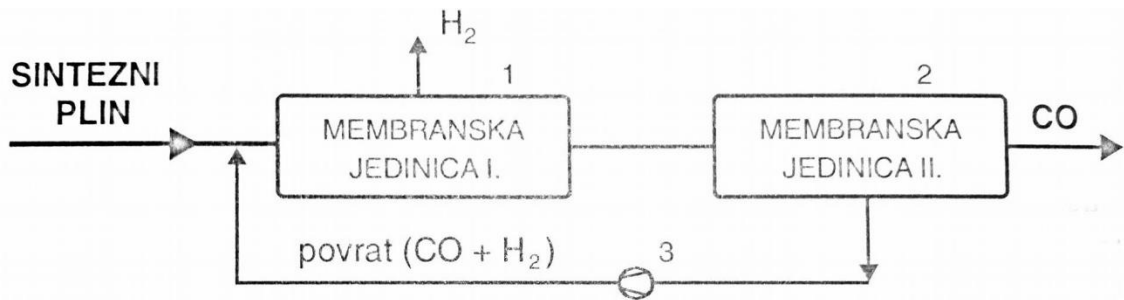
Proces radi na temelju cikličkih izmjena adsorbera. Višebrojni adsorberi se koriste radi osiguravanja konstantnog protoka sirovine, produkta (vodik) i otpadnog plina. Svaki adsorber ulazi u proces postepeno u određenim vremenskim razmacima.

Vodik dobiven ovim procesom sadrži vrlo male količine nečistoća (one nečistoće koje su bile prisutne u sirovini, a nisu se adsobirale u adsorberima). PSA separacija je kromatografske prirode, odnosno najlakše nečistoće će se prve pojaviti u proizvodu, a zatim teže koje se bolje adsorbiraju. Prednost PSA procesa je mogućnost uklanjanja čistoća do bilo kojeg nivoa i proizvodnja vodika vrlo visoke čistoće. Postrojenje PSA sastoji se od 4 do 12 adsorbera, više adsorbera je potrebno za veću čistoću vodika ili za veći kapacitet. Na slici 10. prikazano je postrojenje PSA sa pet adsorbera.



**Slika 10. PSA postrojenje sa pet adsorbera<sup>7</sup>**

*Membranska separacija* zasniva se na razlici u relativnim propusnim brzinama sastavnica. Ta je brzina značajno velika za vodik. Uređaj se sastoji od vlaknaste polimerne membranske jedinice smještene u čeličnim cijevima (slika 11.). Tlak plina je 20-50 bar. Uređaj se sastoji od dvije membranske jedinice, što omogućava potpuno odvajanje H<sub>2</sub> i CO. Prodiranje vodika i nečistoća kroz polimerne membrane se odvija u dva mehanizma koji slijede jedan iza drugog: komponenta plinske faze se otapa u membranama, a zatim prolazi kroz njih.



**Slika 11. Shema procesa odvajanja H<sub>2</sub> i CO iz sintetskog plina membranskom separacijom, 1 – membranski uređaj I., 2 – membranski uređaj II., 3 – kompresor<sup>1</sup>**

*Kriogena separacija* je niskotemperaturni proces koji se temelji na hlađenju smjese CO i H<sub>2</sub>, odnosno na razlici u temperaturama vrelišta (relativna hlapivost) i odvajanju nekondenziranog vodika, vodik ima visoku relativnu hlapivost. Očišćena plinska smjesa se opet provodi kroz kolonu jer je potrebno ukloniti tragove CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, a zatim se hladi do -190 °C i tlaka 20–40 bar. Hlađenje se provodi u dva stupnja:

1. s hladnim, izlazećim plinom
2. u koloni protustrujno tekućim metanom.

Na dnu kolone se dobiva čisti CO, a s vrha kolone se odvodi nekondenzirani vodik, te se zatim kondenzira i time čisti od tragova metana. Proces je potrebno sprovesti da se što manje energije troši na izravno hlađenje.

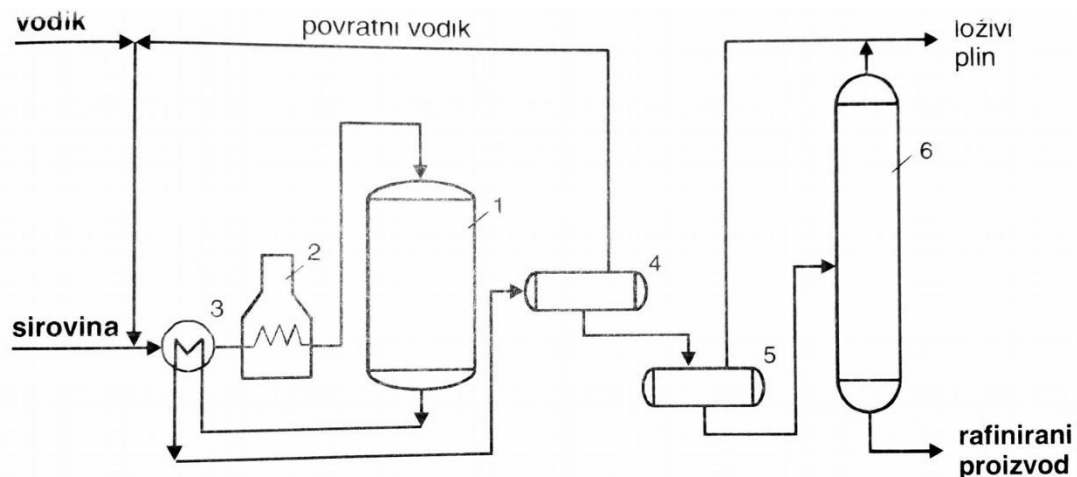
### 4.3. Potrošači vodika

Brojni su naftni proizvodi kojima se odstranjivanjem nepoželjnih sastojaka, katalitičkim postupcima obrade vodikom, poboljšava njihova kvaliteta. Proizvedeni vodik odgovarajuće čistoće koristi se za procese hidroobrade, hidrokrekiranja i izomerizacije.

*Hidroobrada* se sastoji od procesa koji provode uklanjanje tehnološki i ekoloških štetnih sumporovih, dušikovih i kisikovih spojeva postupcima hidrodesulfurizacija, hidrodenuitrifikacije i hidrodoksigenacije. Najvažniji čimbenici koji utječu na proces hidroobrade su:

- omjer vodik/sirovina: 50–350 (m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>)/(1 m<sup>3</sup> sirovine), količina vodika ovisi o vrsti sirovine, „teže“ sirovine trebaju više vodika.

- Temperatura: optimalna je 300–400 °C, „lake“ sirovine zahtijevaju niže temperature, a „teške“ sirovine zahtijevaju visoke temperature.
- Tlak: u rasponu je 15–175 bar, najčešće oko 70 bar. „Lake“ sirovine se obrađuju pri nižim tlakovima (do 25 bar), a „teže sirovine“ pri višim tlakovima.
- Prostorna brzina: također ovisi o vrsti sirovine koja se obrađuje, u rasponu je 0,1–12 h<sup>-1</sup>. Što je sirovina teža, prostorna brzina je manja (dulje je vrijeme zadržavanja u reaktorskom prostoru).



**Slika 12. Shema procesa hidroobrade: 1 – reaktor, 2 – peć, 3 – izmjenjivač toplote, 4 visokotlačni odjeljivač, 5 – niskotlačni odjeljivač, 6 – striper kolona<sup>1</sup>**

Tipični proces hidroobrade prikazan je na slici 12.. Reakcijska smjesa i vodik pod tlakom se miješaju i predzagrijavaju u izmjenjivaču toplote, zatim u peći da dostignu temperaturu od oko 300–400 °C, te ulaze u reaktor uz prisustvo katalizatora. Za poboljšanje kvalitete produkata reakcije uvodi se struja ugljikovodika, vodikovih sulfida, amonijaka i vode, a slobodni metali se talože na katalizatoru.<sup>8</sup> Produkti reakcije se odvođuju u visokotlačni odjeljivač gdje se odvaja neizreagirani vodik, koji recirkulira u procesu, a zatim se u niskotlačnom odjeljivaču odvajaju H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> i plinoviti ugljikovodici. Stripper kolona služi za odvajanje niskohlapljivih sastojaka. Dobiveni rafinirani produkt odvođuje se s dna kolone u spremnik.

Hidrodesulfurizacija je proces u kojem uz djelotvorne katalizatore se razgrađuju i uklanjaju sumporovi spojevi. Kao katalizator hidrodesulfurizacije najčešće se koristi smjesa oksida

kobalta i molibdena ( $\text{MoO}_3$  i  $\text{CoMoO}_4$ ) na nosaču  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zbog prisutnosti vodika, oksidi ne prelaze u sulfide, stoga je aktivnost katalizatora dugotrajna.

Procesom hidrogenacije se zasićuju dvostruke veze alkena, kao i drugi nezasićeni ugljikovodici, adicijom vodika na dvostruku, odnosno trostruku vezu. Hidrogenacijom sumporovih spojeva nastaje odgovarajući ugljikovodik i  $\text{H}_2\text{S}$ . Reakcije hidrogenacije prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Reakcije hidrogenacija sumporovih spojeva<sup>1</sup>

Vrsta spoja	Reakcija	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
Merkaptani	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-SH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}$	- 71,2
Sulfidi	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}$	- 113,3
Tiofen	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$	- 280,7
Dibenzotiofen	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$	- 46,1

Hidrogenitifikacija je proces uklanjanja dušikovih spojeva (amini, pirol, piridin), a hidrogenacijom dušikovih spojeva nastaju odgovarajući ugljikovodici i amonijak.

Hidrideoksigenacija je proces uklanjanja kisikovih spojeva (fenoli, esteri, organske kiseline), a procesom hidrogenacije kisikovih spojeva uz odgovarajući ugljikovodik nastaje voda.

*Hidrokreiranje* je proces koji objedinjuje katalitičko kreiranje i hidrogenaciju uz prisustvo katalizatora. Služi za pretvorbu lakših i teških naftnih frakcija u vrijednije produkte. Ima velik izbor polaznih sirovina, ali i velike investicijske i procesne troškove. Proces hidrokreiranja troši značajne količine vodika u odnosu na proces hidroobrade, pa tako „blago“ hidrokreiranje troši  $140 \text{ m}^3 \text{ H}_2 / \text{m}^3$  sirovine, a „oštro“ hidrokreiranje troši čak  $220 \text{ m}^3 \text{ H}_2 / \text{m}^3$  sirovine, dok procesom hidroobrade se troši  $110 \text{ m}^3 \text{ H}_2 / \text{m}^3$  sirovine.

*Izomerizacija* je proces u kojem se n-alkani prevode u izoalkane i time povećavaju oktanski broj motornog benzina, odnosno poboljšavaju njegovu kvalitetu. U tablici 2. nalaze se vrijednosti oktanskih brojeva nekih n-alkana.

Tablica 2. Vrijednosti oktanskih brojeva čistih ugljikovodika<sup>9</sup>

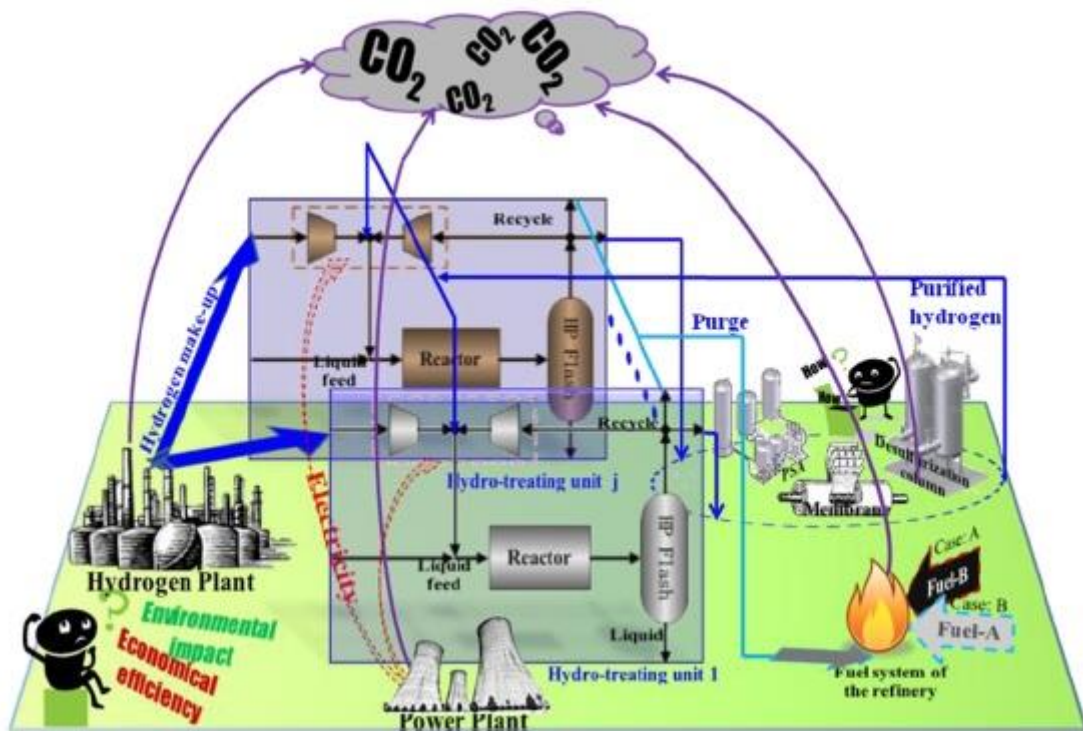
n-pentan	61	2-metil pentan	75
n-heksan	25	2,2-dimetil butan	96
n-heptan	0	2,3,3-trimetil butan	101
n-oktan	-17	1,2,3-trimetil benzen	118
Cikloheksan	77	1,3,5-trimetil benzen	170
Benzen	108	Toulen	104

## 5. INTEGRACIJA VODIKA

U posljednja dva stoljeća sve više raste prijetnja od globalnog zatopljenja i klimatskih promjena. Zbog toga, balansiranje ekonomskih i ekoloških ciljeva potiču istraživanja o održivim razvojem. Jedan od problema održivosti s kojim se susreću naftne rafinerije jest udio CO<sub>2</sub> u emisiji stakleničkih plinova. Vlada SAD-a nastoji regulirati emisiju u naftnim rafinerijama, koja zajedno sa emisijom u elektranama fosilnih goriva čini 40% ukupne emisije stakleničkih plinova emitiranih u SAD-u.<sup>10</sup> Usprkos tome, naftne rafinerije sadrže komponente koje i dalje povećavaju emisiju CO<sub>2</sub>. Sama vodikova mreža može uzrokovati veliku emisiju stakleničkih plinova, ako proces ispušta previše CO<sub>2</sub>, što dovodi do pada značaja vodikove mreže. Izvori sirove nafte su sve „teži“, a prisutnost sumpora i dušika se povećava, to također smanjuje kvalitetu motornih goriva. Kao rezultat toga povećana je potreba za procesima hidrobrade za uklanjanje neželjenog sadržaja, te je sve veća potražnja za vodikom u rafinerijama. Upravljanje vodikom postalo je jedan od ključnih procesa u rafinerijama.

Visoki troškovi proizvodnje i skladištenja vodika potiču racionalno upravljanje vodikom u rafinerijama i optimizaciju rada postojećih postrojenja koji čine određene dijelove distribucijske mreže. Racionalno korištenje vodika postiže se maksimalnom iskoristivosti vodika, smanjenjem emisija stakleničkih plinova zahvaljujući smanjenom korištenju fosilnih goriva. Procijenjeno je da na svaku tonu proizvedenog vodika se oslobodi 9-12 tona CO<sub>2</sub>.<sup>5</sup> Emisija CO<sub>2</sub> u distribucijskom sustavu vodika prikazana je na slici 13. Integracija je vrlo efikasna metoda optimizacije procesa. Općenito, ova metoda se može podijeliti na dvije

kategorije: grafički pristup koji se temelji na termodinamičkim načelima (pinch analiza), i metode matematičkog programiranja koje se temelje na optimiranju superstrukture.



Slika 13. Emisija CO<sub>2</sub> u distribucijskom sustavu vodika<sup>4</sup>

### 5.1. Pinch analiza

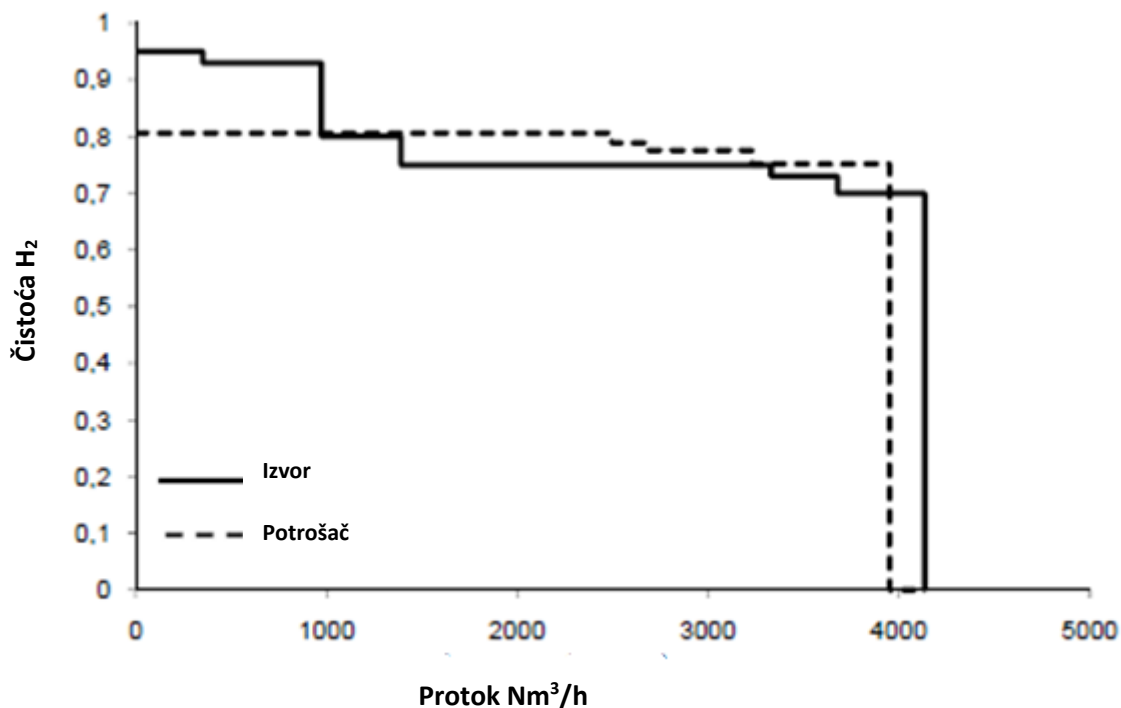
Jedan od pristupa sinteze mreže temelji se na termodinamičkim načelima gdje korisnik pješice ili pomoću programskih sustava sintetizira mrežu. Pinch analiza je grafička metoda koja daje jasan vizualan prikaz korištenja suviška vodika. Njena najveća prednost je jednostavnost. Izraz *pinch* proizlazi iz činjenice da se na dijagramu ovisnosti čistoće vodika o protoku, između krivulja javlja uski, stisnuti diokoji čini razliku termodinamičkih svojstava u sustavima.

Pinch analiza sustava vodika sastoji se od tri koraka<sup>11</sup>:

1. prikupljanje podataka o procesnim strujama vodika
2. izrada sastavne krivulje vodika
3. izrada dijagrama suviška vodika

Struja koja uzima vodik iz distribucijskog sustava naziva se potrošač, a struja koja taj vodik čini dostupnim naziva se izvor. I potrošač i izvor su definirani protocima i čistoćom, odnosno udjelom vodika. Prvi korak pri provođenju pinch analize vodika jest prikupiti sve podatke o izvorima i potrošačima vodika, te izraditi profil čistoće koji je prikazan na slici 14.

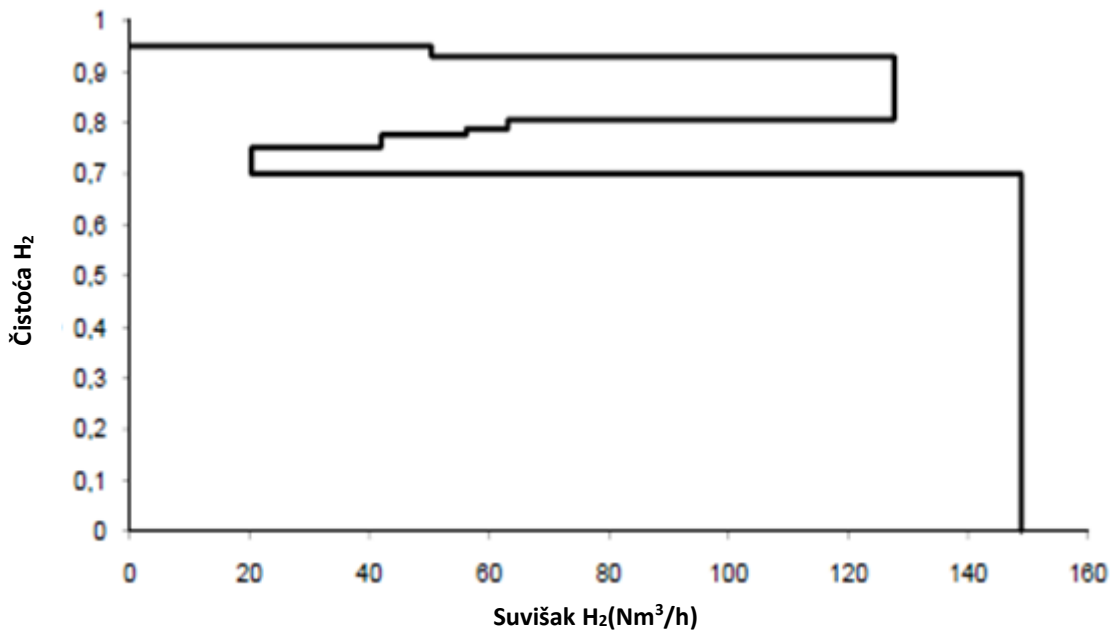




**Slika 14. Profil čistoće koji prikazuje sve potrošače i izvore distribucijskog sustava vodika<sup>11</sup>**

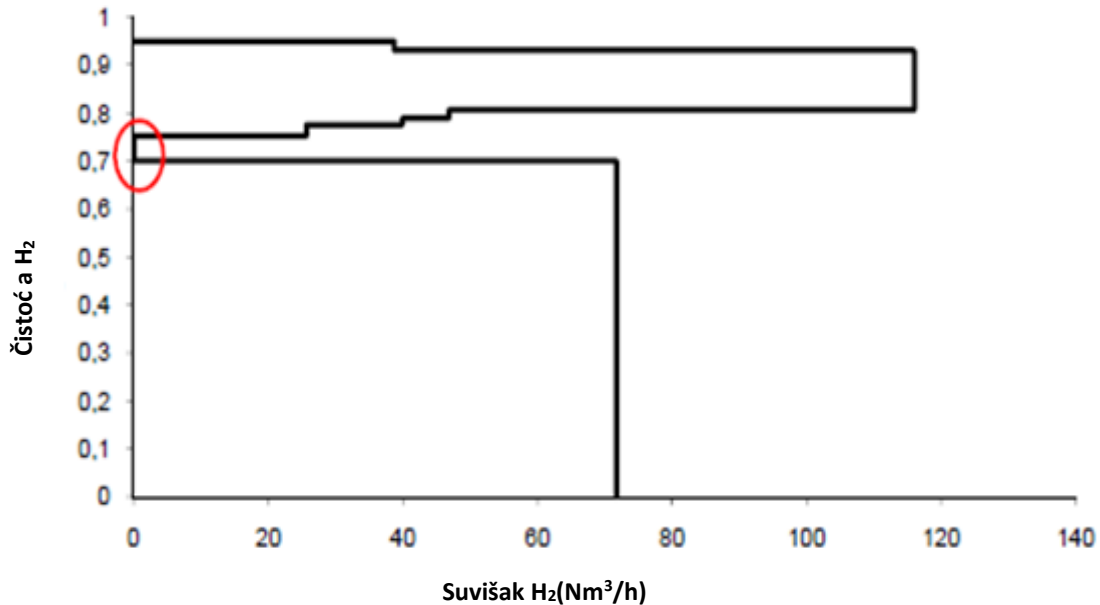
Kreće se od potrošača najveće čistoće. Horizontalna linija potrošača od točke  $x=0$  određena je dužinom protoka i ta udaljenost definira čistoću. Sljedeća vrijednost potrošača također je predstavljena horizontalnom linijom i ima manju vrijednost čistoće. Dužina i ove linije je određena protokom, ali sada počinje u onoj  $x$  vrijednosti gdje je završila prethodna. Ucertani potrošači su povezani okomitom crtom. Taj postupak se ponavlja za sve ostale vrijednosti potrošača prikazanih na slici 14., te daju krivulju koja se naziva profil čistoće potrošača vodika unutar promatranog sustava. Isti postupak se provodi i za izvore vodika unutar tog istog sustava. Profili čistoće izvora i potrošača vodika stvaraju zatvoreni prostor. Svaki put kada je profil izvora iznad profila potrošača dolazi do pozitivnog odstupanja, odnosno područja suviška vodika, u obrnutom slučaju dolazi do negativnog odstupanja, odnosno područja manjka vodika.

Minimalna potrošnja vodika određuje se iz dijagrama suviška. Dijagram suviška vodika nam govori o tome koliko vodika ima u suvišku za svaku vrijednost čistoće. Sve dok krivulja na osi  $y$  ne dostigne svoju maksimalnu vrijednost u sustavu je prisutno više vodika nego što je to potrebno u idealnom slučaju.



**Slika 15. Dijagram suviška<sup>11</sup>**

Podešavanjem brzine protoka izvora, oblik krivulje se mijenja, a cilj je da krivulja ide do ordinate, a ne preko nje. Najniža vrijednost ovog dijela, odnosno gdje je  $x=0$  predstavlja pinch područje, područje u kojem koncentracija vodika nije niti u suvišku niti u manjku. Na taj način se određuje minimalna količina vodika potrebna za rad u rafinerijskim postrojenjima. Budući da nijedan dio krivulje vodika na slici 15. ne dodiruje ordinatu, sustav ne sadrži pinch područje, što znači da vodik visoke čistoće nije iskorišten. Ako smanjujemo protok izvora povezanog s proizvodnjom visoke čistoće vodika, dijagram se steže, što dovodi do kretanja krivulje prema ordinati. Stegnut sustav prikazan je na slici 16. i crveni krug označava mjesto gdje je pinch područje.



Slika 16. Dijagram koji prikazuje pinch područje<sup>11</sup>

Saznanjima iz dijagama suviška moguće je odrediti minimalnu potrošnju, te ostvariti minimalne teorijske troškove. To treba povezati sa ekonomskim i praktičnim aspektima kako bi se ostvarila najfleksibilnija vodikova mreža. Međutim, pinch analiza ne uzima u obzir pojedina ograničenja procesa, kao što je ograničenje tlaka. Stvarni tokovi su mogući samo kada je izlazni tlak izvora viši od ulaznog tlaka potrošača vodika, inače se ugrađuje kompresor. Ako se ne namjerava ugraditi kompresor, rješenje je potrebno pronaći u već postojećem sustavu vodika. Nemogućnosti ograničenja tlaka kod pinch analize ograničava i primjenu te metode.

## 5.2. Metode matematičnog programiranja temeljene na optimizaciji superstrukture

Matematičko programiranje predstavlja metodu integracije sustava, čiji se pristup sintezi mreže temelji na optimizaciji, t.zv. superstrukтури. Na slici 17. vidljivo je da se superstruktura sastoji od izvora vodika, potrošača vodika, sustava protoka goriva, kompresora, pročišćivača, i ostalih konstrukcija između njih.

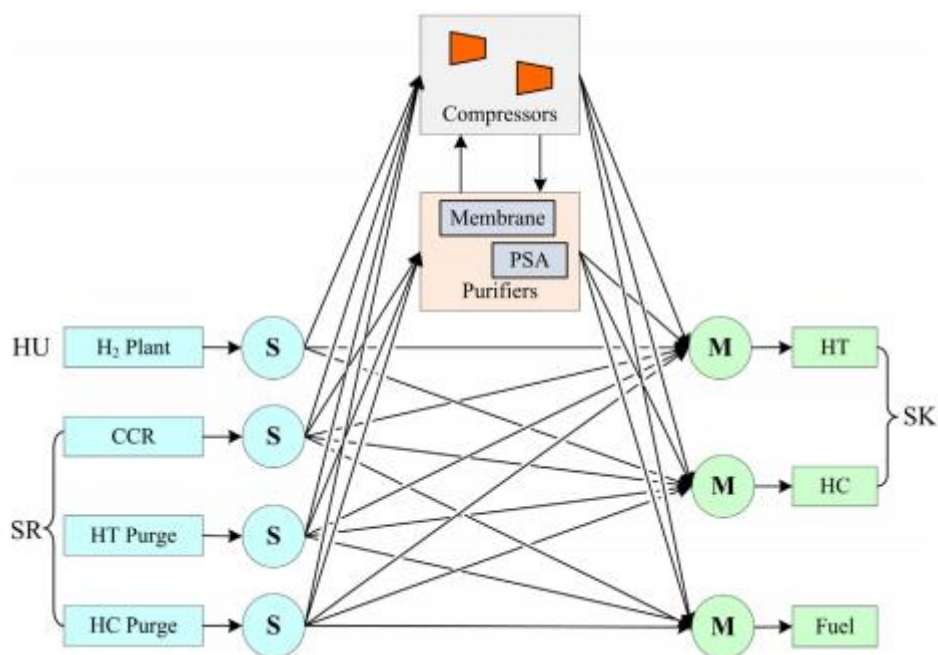
Prednost metode matematičnog programiranja je mogućnost uzimanja u obzir niza ograničenja i varijabli pri čemu se traže profitabilnija rješenja problema optimizacije u odnosu

na pinch metodu. To se prvenstveno odnosi na ograničenja tlaka, kapaciteta, te operativne i investicijske troškove nove opreme i cjevovoda.

Osnovni koraci sinteze mreže vodika primjenom matematičkog programiranja su:

1. Razvoj superstrukture
2. Postavljanje matematičkog modela superstrukture
3. Rješavanje modela.

Pri razvoju superstrukture procesa najprije se definiraju izvori i potrošači vodika, a zatim je potrebno odrediti sve moguće načine njihovog povezivanja. Prilikom razvoja superstrukture, izlazna struja pojedine procesne jedinice promatra se kao mogući izvor vodika za druge jedinice. Jedinice za pročišćavanje vodika smatraju se potrošačima niže čistoće vodika i izvorima vodika visoke čistoće. Kompresori predstavljaju posebnu skupinu, odnosno jedinstvenu cjelinu u kojoj nema promjene čistoće vodika. Međutim, oni se tretiraju kao potrošači struje vodika niskog tlaka i kao izvori visokotlačne struje vodika.



**Slika 17. Superstruktura distribucijske mreže vodika<sup>12</sup>**

Sljedeći korak integracije predstavlja formulaciju matematičkog modela razvijene superstrukture, te postavljanje optimizacijskog problema. To se prvenstveno odnosi na odabiri

definiranje funkcije cilja, koja se minimizira ili maksimizira uz zadovoljenje određenih ograničenja.

Funkcija cilja može biti:

- Minimalna ukupna godišnja potrošnja vodika<sup>11,13</sup>
- Minimalna potrošnja svježeg vodika<sup>14</sup>
- Minimalna količina vodika isporučena u sustav goriva<sup>15</sup>
- Minimalna energija potrebna za rad kompresora i vodikove mreže<sup>16</sup>

Odabir funkcije cilja ovisi o modelu i njegovim ograničenjima. Model sustava je određen masenima bilancama za svaku procesnu jedinicu. Bilanca vodika postavlja se na mjestima gdje se granaju tokovi vodika, na mjestima miješanja tokova na ulazu u procesnu jedinicu i kod razdvajanja tokova. Nakon što je definirana funkcija cilja prelazi se na rješavanje tog modela. Ograničenja se mogu odnositi i na masene i energijske bilance, tehničke zahtjeve zaštite okoliša itd. Funkcija cilja i njena ograničenja mogu biti izražena linearnom kombinacijom varijabli, što predstavlja linearni problem optimizacije. U suprotnom, problem optimizacije je nelinearan. Problem optimizacije može biti formuliran kao problem linearnog programiranja (LP), mješovitog cjelobrojnog linearnog programiranja (MILP), nelinearnog programiranja (NLP) ili mješovitog cjelobrojnog nelinearnog programiranja (MINLP).

### **5.2.1. Nelinearno programiranje (NLP)**

LP model optimizira distribucijsku mrežu vodika i temelji se na pretpostavci da svaki izvor vodika može opskrbiti bilo kojeg potrošača. LP model je ograničen i jedino je ostvariv ukoliko postoji velika razlika među tlakovima izvora i potrošača, ili kada su oni jednaki. Međutim, kod nelinearne metode, superstruktura se sastoji od mogućnosti protoka struje vodika od izvora do potrošača samo ukoliko je tlak određenog izvora veći ili jednak tlaku potrošača. Ako je manji, za brzinu protoka se uzima vrijednost nula. Za razliku od LP modela, NLP model uzima u obzir i kompresore koji djeluju i kao potrošači i izvori. Budući da se mnoge struje izvora vodika miješaju prije ulaska u kompresor, nije moguće unaprijed definirati čistoću vodika i brzinu protoka u kompresoru pa se tu stvara problem nelinearnog programiranja.

Nakon što su poznate sve varijable i ograničenja procesa, sustav se optimizira pomoću sljedeće funkcije cilja (minimum godišnjih troškova):

Funkcija cilja = ukupni operativni troškovi + ukupni godišnji kapitalni troškovi

U operativne troškove ulaze cijena vodika, električne energije i goriva. U kapitalne troškove ubrajamo cijene kompresora, jedinica za pročišćavanje, cjevovoda.

Trošak goriva je funkcija ukupnih operativnih troškova. Negativni predznak ukazuje da zamjenjuje određenu količinu prirodnog plina koji se mora spaliti u pećima i drugim uređajima.

Vrijede sljedeća ograničenja:

- Protok potrošača vodika:

$$\sum_{i=1}^{SR} F_{i,j} = F_{sk,j}$$

Indeks „i“ se odnosi na skup izvora vodika, a indeks „j“ se odnosi na skup potrošača vodika.  $F_{sk,j}$  predstavlja ukupni protok potrošača vodika, a član  $\sum_{i=1}^{SR} F_{i,j}$  predstavlja sumu svih protoka od izvora do potrošača vodika.

- Protok izvora vodika:

$$\sum_{j=1}^{SK} F_{i,j} + F_{F,i} = F_{sr,i}$$

$F_{sr,i}$  predstavlja ukupni protok izvora vodika, a  $\sum_{j=1}^{SK} F_{i,j}$  je suma svih protoka od izvora do potrošača vodika, a  $F_{F,i}$  predstavlja suvišak vodika koji se odvodi na spaljivanje ili natrag u plinovod.

- Jedinice za pročišćavanje vodika:

$$\sum_{j=1}^{SR} F_{i,j} (y_{sr,i} - y_{sk,j}) = 0$$

$y_{sr,i}$  predstavlja jedinicu za pročišćavanje izvora vodika, a  $y_{sk,j}$  je jedinica za pročišćavanje potrošača vodika.

- Bilanca protoka za kompresor:

$$\sum_i F_{comp,j} = \sum_j F_{i,comp}$$

- Vodikova bilanca za kompresor:

$$\sum_i F_{comp,j} y_{comp} = \sum_j F_{i,comp} y_i$$

- Ograničenje kapaciteta kompresora:

$$\sum_j F_{i,comp} \leq \sum_j F_{max,comp}$$

Nedostatak ovog modela je vrijeme potrebno za njegovo rješavanje i preporučljivo je koristiti naprednije verzije rješavanja, jer sadrži puno varijabli i ograničenja.

### 5.2.2. Mješovito cjelobrojno nelinearno programiranje (MINLP)

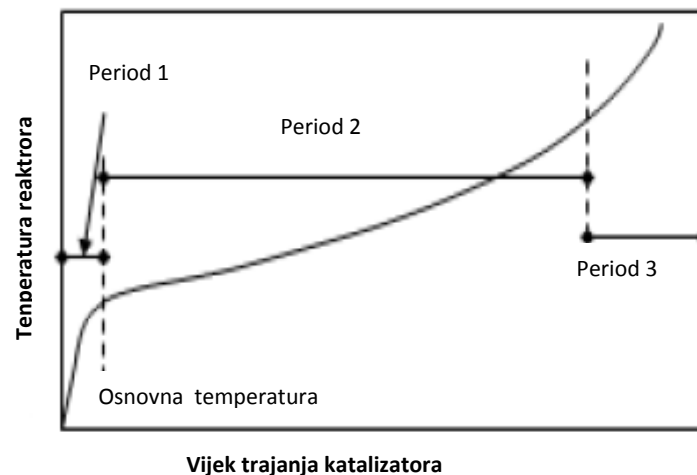
MINLP se koristi u raznim granama kao što su procesne industrije, financije, inženjering, u istraživačkim djelatnostima itd. Problemi MINLP modela su relativno teški za rješavanje jer kombiniraju probleme MILP modela i NLP modela. U MINLP modelu binarne varijable se koriste za simulaciju postojećih ili nepostojećih jedinica (u kombinaciji 0,1), dok kontinuirane varijable predstavljaju ulazne i izlazne interakcijske odnose između pojedinih jedinica i procesa. Kod NLP modela kompresor je modeliran na osnovu ulaznih i izlaznih varijabli i ne uzima u obzir brzinu regeneriranja. Međutim, brzina regeneriranja je također optimizacijska varijabla. I taj faktor se računa u MINLP modelu gdje se regeneracija i kompresor smatraju jedinstvenim sustavom.

Ograničenja su modificirana na sljedeći način:

- Bilanca protoka  $\sum_i ((F_{:comp,j} + F_{comp,R}) * m(comp, j)) = \sum_i (F_{i,comp} * m(i, comp))$   
Za kompresor suma protoka plinova na izlazu mora biti jednaka sumi protoka plinova na ulazu.
- Vodikova ravnoteža:  
 $\sum_i ((F_{comp,j} y_{comp} + F_{comp,R} y_R) * m(comp, j)) = \sum_i (F_{i,comp} y_i * m(i, comp))$ , količina čistog vodika na ulazu u kompresor mora biti jednaka količini na izlazu iz kompresora.  
Ograničenje:  $0 \leq \sum_i F_{comp,R} \leq \sum_i (F_{i,comp} * 0,1)$
- Ograničenja kapaciteta kompresora:  $\sum_j F_{i,comp} m(i, comp) \leq \sum_j F_{max,comp}$
- Protok potrošača vodika:  $\sum_{i=1}^{sr} F_{i,j} m(i, j) = F_{sk,j}$
- Protok izvora vodika:  $\sum_{j=1}^{sk} F_{i,j} m(i, j) = F_{sr,i}$
- Jedinice za pročišćavanje vodika:  $\sum_{j=1}^{sr} F_{i,j} (y_{sr,i} - y_{sk,j}) = 0$

## 6. VIŠEPERIODNO UPRAVLJANJE VODIKOM<sup>4</sup>

Vodikova mreža konstruirana korištenjem podataka dobivenih u jednom razdoblju procesa možda neće zadovoljiti zahtjeve potrošača vodika ukoliko se ne promijene procesni uvjeti sustava. Višepriodno upravljanje vodikom omogućuje automatski pristup raznim dijelovima procesa i rekonstrukciju vodikovomreže, te na taj način ostvaruje se upravljanje vodikom pri različitim procesnim uvjetima. Glavni razlog postojanja višepriodnosti kod procesa koji troše vodik, kao što je hidrotretiranje, je mogućnost deaktivacije katalizatora. Do deaktivacija katalizatora dolazi kada se na površini katalizatora talože naslage koje sadrže spojeve ugljika. Da bi se nadoknadila smanjena aktivnost katalizatora, radni uvjeti procesa se periodički mijenjaju, npr. temperatura reaktora se povećava od početka do kraja procesa. To je prikazano u obliku S krivulje na slici 18.



**Slika 18. Utjecaj povećanja temperature reaktora na deaktivaciju katalizatora<sup>17</sup>**

Broj procesnih perioda uzrokovanih deaktivacijom katalizatora utječe na oblikovanje mreže vodika. Još jedan mogući razlog promjene procesnih uvjeta u svrhu poboljšanja kvalitete proizvoda, jest promjena sastava sirovine. Ove navedene promjene procesnih uvjeta obično se odvijaju u određenim vremenskim intervalima, kako bi se olakšao proces obrade nafte.

Konstrukcija mreže vodika zahtijeva da proces zadovoljava sve uvjete potrošača i proizvođača vodika. Proces je također ograničen cjelokupnim sastavom i vodikovom ravnotežom. Ostala ograničenja kao što su kompresori, jedinice za pročišćavanje, cijevi koje povezuju proizvođače i potrošače, te ograničenje tlaka obrađuju se automatskim pristupom.



## **6.2. Konstrukcija i optimizacija višeperiodne vodikove mreže**

Dizajn i konstrukcija višeperiodne vodikove mreže sastoji se od mješovitih cjelobrojnih nelinearnih programskih problema s kontinuiranim varijablama, kao što su protok i čistoća za svaki dio procesa, i binarnim varijablama, koje ukazuju na postojanje kompresora, jedinica za čistoću i cijevi za povezivanje. U ovom modelu linearna metoda se koristi samo za pretvorbu nekog problema u miješani cjelobrojni linearni program kojem se određuje optimalno rješenje. To rješenje se koristi za pokretanje originalnog programskog paketa (MINLP). Ovaj način nam jamči stjecanje nekog izvodivog rješenja i nudi nam mogućnost dobivanja dobrog optimalnog rješenja. Ova metoda podržava promjenu uvjeta tijekom odvijanja procesa i omogućuje konstrukciju fleksibilne vodikove mreže koja ostvaruje minimalne troškove uz promjenljive procesne uvjete.

## 7. ZAKLJUČAK

Zbog velike važnosti vodika u rafinerijskim postrojenjima potrebno je omogućiti njegovoracionalno korištenje. Najpogodniji način proizvodnje vodika je proces katalitičkog reformiranja, koji je ujedno i najvažniji proces u naftnim industrijama. Međutim, taj način ne zadovoljava potrebe rafinerije, te se vodik mora proizvoditi i na druge već spomenute načine. Budući da se vodik dobiven iz jednog procesa, koristi za obradu u drugom procesu, njegova čistoća u sustavu opada. Stoga, procesi pročišćavanja su od izuzetnog značaja, posebice adsorpcija uz promjenu tlaka, koja povećava čistoću vodika u otpadnim plinovima. Proces pročišćavanja se najčešće provode za uklanjanje sumporovih spojeva, koji izrazito štetno djeluju na okoliš.

Dobiveni vodik određenog stupnja čistoće se koristi u procesima hidroobrade, hidrokrekiranja i izomerizacije. Proces hidroobrade provodi uklanjanje tehnoloških i ekoloških štetnih sumporovih, dušikovih i kisikovih spojeva postupcima hidrodesulfurizacija, hidrodinitifikacije i hidroleoksigenacije.

Sinteza sustava vodika sastoji se od dvije metode: pinch analize i metode matematičkog programiranja. Pinch analiza je grafička analitička metoda koja se temelji na termodinamičkim načelima gdje korisnik pješice ili pomoću programskih sustava sintetizira mrežu, te daje vizualan prikaz korištenja suviška vodika. Metode matematičkog programiranja temelje se na optimizaciji superstrukture i omogućuju učinkovitija rješenja problema optimizacije.

Kako bi se omogućilo upravljanje vodikom pri različitim procesnim uvjetima sa minimalno ulaganja razvila se metoda višeperiodnog upravljanja vodikom.

## POPIS SIMBOLA

$F_{i,j}$	protok od izvora vodika do potrošača vodika	$[Nm^3/h]$
$F_{sk,j}$	ukupni protok potrošača vodika	$[Nm^3/h]$
$F_{sr,i}$	ukupni protok izvora vodika	$[Nm^3/h]$
$F_{F,i}$	protok suviška vodika	$[Nm^3/h]$
$y_{sr,i}$	volumni udio vodika u struji za pročišćavanje izvora vodika	$[-]$
$y_{sk,j}$	volumni udio vodika u struji za pročišćavanje potrošača vodika	$[-]$
$F_{i,comp}$	protok od izvora vodika do kompresora	$[Nm^3/h]$
$F_{comp,j}$	protok od kompresora do potrošača vodika	$[Nm^3/h]$

## Skraćenice

F	protok
m	binarna varijabla
y	volumni udio, čistoća vodika
i, sr	izvor vodika
j, sk	potrošač vodika
R	regeneracija
max	maksimum
comp	kompresor
LP	<i>(engl. Linear Programming)</i> - Linearno programiranje
NLP	<i>(engl. Non-Linear Programming)</i> – Nelinearno programiranje
MILP	<i>(engl. Mixed Integer Linear Programming)</i> – Miješano cjelobrojno linearno programiranje
MINLP	<i>(engl. Mixed Integer Non-Linear Programming)</i> – Miješano cjelobrojno nelinearno programiranje

## LITERATURA:

1. Zvonimir Janović, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Zagreb, 2011.
2. Andre' Fonseca, Vi'tor Sa', Hugo Bento, Manuel L.C. Tavares, Gilberto Pinto, Lui'sa A.C.N. Gomes, Hydrogen distribution network optimization: a refinery case study, *Journal of Cleaner Production* 16 (2008), 1755-1763
3. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File%3AGreenhouse\\_Gas\\_by\\_Sector.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File%3AGreenhouse_Gas_by_Sector.png)
4. Ahmad Muhammed Imran, Jobson Megan, Zhang Nan, Multi-period hydrogen management, *Chemical engineering transactions*, 2009.
5. Lj. Matijašević, M. Petrić, Integration of Hydrogen Systems in Petroleum Refinery, *Chem. Biochem. Eng. Q.* (2016), 291–304
6. Emir Cerić, Nafta, procesi i proizvodi, Sarajevo, 2012.
7. <http://www.chemengonline.com/psa-technology-beyond-hydrogen-purification/?printmode=1>
8. Ram Ramachandran, Raghu K. Menon, An overview of industrial uses of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Enrvgy* (1988), 593-598
9. K. Sertić-Bionda, Procesi prerade nafte, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2006.
10. Li Zhou, Zuwei Liao, Jingdai Wang, Binbo Jiang, Yongrong Yang, David Hui, Optimal design of sustainable hydrogen networks, *International journal of hydrogen energy* 3 (2013), 2937-2950
11. Viktor Anderson, Albin Vadenbo, Hydrogen Pinch Analysis of Preemraff Göteborg and Preemraff Lysekil, Chalmers university of technology, Göteborg, Sweden, 2010.
12. Chun Deng, Huaimin Pan, Yantao Li, Yuhang Zhou, Xiao Feng, Comparative analysis of different scenarios for the synthesis of refinery hydrogen network, *Applied Thermal Engineering* 70 (2014), 1162-1179
13. Liao, Z., Wang, J., Yang, Y., Rong, G., Integrating purifiers in refinery hydrogen networks: a retrofit case study, *Journal of Cleaner Production* 18(2010) 233.
14. Liao, Z. W., Rong, G., Wang, J. D., Yang, Y. R., Rigorous algorithmic targeting methods for hydrogen networks – Part II: Systems with one hydrogen purification unit, *Chemical Engineering Source* 66(2011) 821.

15. Khajepour, M., Farhadi, F., Pishvaie, M. R., Reduced superstructure solution of MINLP problem in refinery hydrogen management, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 9233.
16. Wu, S., Liu, G., Yu, Z., Feng, X., Liu, Y., Deng, C., Optimization of hydrogen networks with constraints on hydrogen concentration and pure hydrogen load considered, *Chemical Engineering Research and Design* 90(2012) 1208.
17. Muhammad Imran Ahmada, Nan Zhang, Megan Jobson, Kamran Ghani, Modelling of purifiers for multi-period operation in refinery hydrogen networks: A survey, *South African Journal of Chemical Engineering*, vol. 18, no. 2, 52-68

