

Mihael Dominko, Darko Lukec, Ivana Lukec, Ivan Pavošević, Marijan Utroša

ISSN 0350-350X

GOMABN 49, 1, 68-87

Stručni rad/Professional Paper

UDK 661.96 : 665.658.2 : 665.637.567 : 662.763 : 662.76 : 621.311.22/.23 : 620.91 : 621.165

## OPTIMIRANJE PROIZVODNJE VODIKA IZ TEŠKIH OSTATAKA NAFTE

### Sažetak

*Provođenje strogih zahtjeva kvalitete motornih goriva omogućeno je primjenom različitih procesa hidroobrade. U tu svrhu moderne rafinerije moraju raspolagati dovoljnim količinama vodika. Zbog toga se modernizacijom rafinerija kao i pri gradnji novih, posebna pažnja posvećuje optimiranju proizvodnje vodika.*

*Rafinerije su također ograničene u proizvodnji loživih ulja, te zbog ekonomičnosti prerade osim visoke proizvodnje vodika moraju proizvesti manje od 10 % loživih ulja.*

*Procesom IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) omogućeno je postizanje obaju ciljeva: iz teških ostataka se uplinjavanjem proizvodi sintezni plin za proizvodnju vodika, električne energije ili petrokemikalija.*

*Radom je prikazano optimiranje proizvodnje vodika i električne energije preradom vakuumskog ostatka iz nafte REB.*

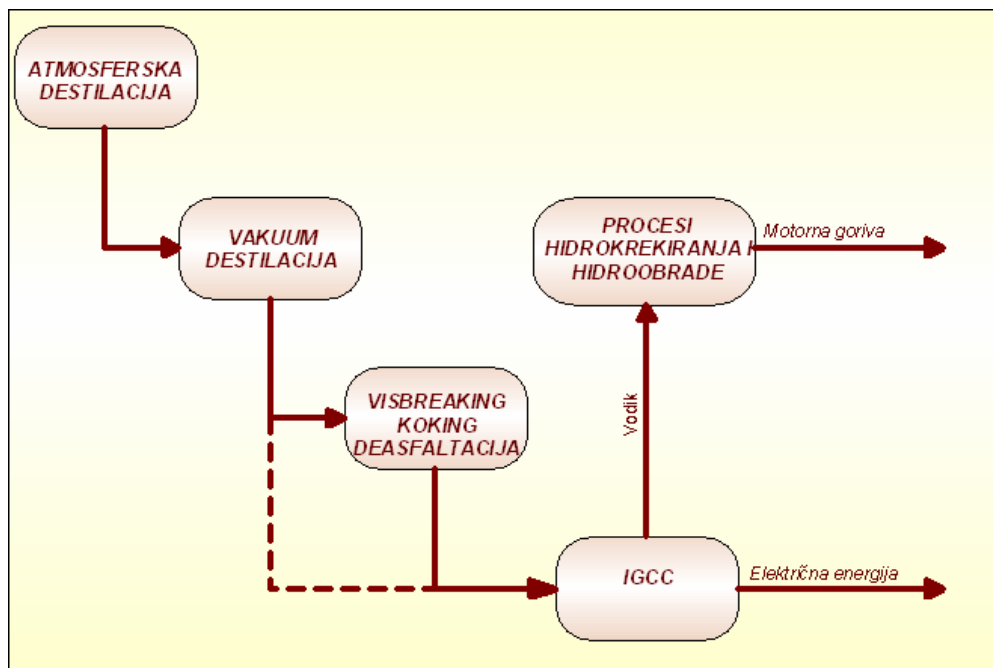
### Uvod

#### Konverzija teško hlapljivih frakcija nafte

Rafinerijska industrija današnjice nalazi se pred velikim izazovima: nafta je sve bogatija teže hlapljivim komponentama i onečišćenjima (sumpor, metali) dok su zahtjevi kvalitete proizvoda sve stroži. Povećana je potražnja za tzv. »bijelim« derivatima (motorni benzini, mlazno i dizelsko gorivo), dok je smanjena potražnja za teškim loživim uljima. Da se zadovolje navedene potrebe za »bijelim« derivatima, rafinerije su započele s velikim investicijama u procese koji omogućuju konverziju teških ostataka nafte u lakše hlapljive proizvode koji odgovaraju strogim zahtjevima kvalitete proizvoda i ekološkim standardima.

Rafinerije ostaju suočene s rješavanjem problema teških ostataka sa sadržanim značajnim količinama sumpora i metala. Neovisno o tome, primjenjuju li se za konverziju ostataka koking ili hidrokreking procesi, za postizanje tražene kvalitete proizvoda potrebne su velike količine vodika, što utječe na sve veću potrebu za proizvodnjom vodika. Katalitički reforming postaje nedovoljan proizvođač vodika u

rafinerijama i nužna je gradnja procesa za proizvodnju vodika, kao što su parni reforming laganih ugljikovodika ili parcijalna oksidacija lakih i teških ugljikovodika<sup>1</sup>. Iako je proces uplinjavanja teških ostataka nafte s proizvodnjom električne energije i vodika (IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle) investicijski jedan od najskupljih procesa, zbog drugih prednosti postao je obećavajuće rješenje za rafinerijske potrebe. S obzirom da se kao sirovina za proces uplinjavanja mogu primijeniti najmanje vrijedni rafinerijski proizvodi kao što su vakuumski ostatak, asfalt ili koks, a jedan od mogućih proizvoda procesa je u rafinerijama deficitarni vodik, IGCC proces je postao sve učestalije primjenjivano rješenje<sup>2</sup>. Integracija IGCC procesa u tehnološku shemu rafinerije prikazana je slikom 1.

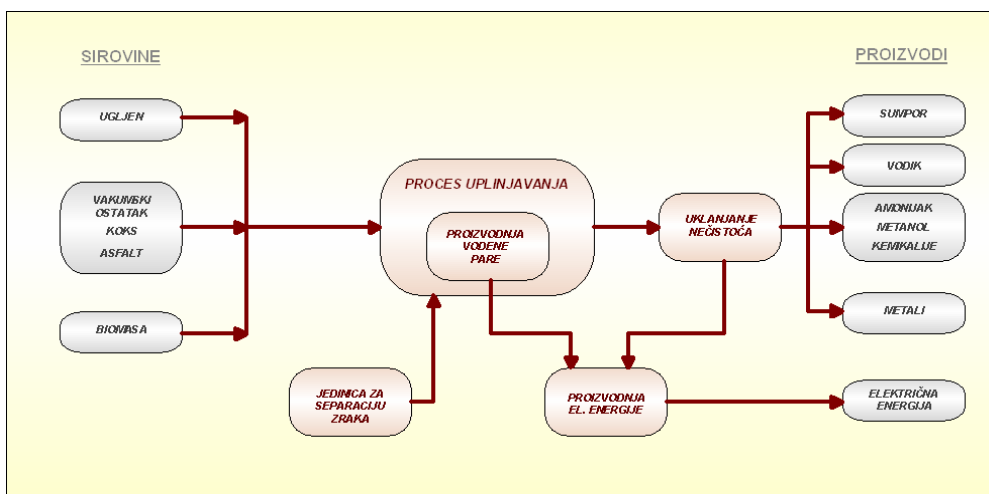


Slika 1: Integracija IGCC procesa u tehnološku shemu rafinerije

Osnovna namjena IGCC procesa je proizvodnja sinteznog plina uplinjavanjem, tj. parcijalnom oksidacijom sirovine u krutom ili tekućem agregatnom stanju. Sintezni plin ( $H_2+CO$ ) se može primjenjivati za pogon plinskih turbina za proizvodnju električne energije, proizvodnju vodika ili kao sirovina za petrokemijsku industriju. Shema procesa uplinjavanja zajedno s mogućim tipovima sirovine i proizvoda prikazana je slikom 2.

Proizvodnja električne energije pomoću procesa uplinjavanja jedna je od za okoliš najmanje utjecajnih tehnologija s obzirom na emisije  $SO_2$ ,  $NO_x$  i  $CO$  koje su

značajno ispod dopuštenih gornjih granica<sup>3,4</sup>. Sve su to argumenti koji opravdavaju visoku cijenu i potkrepljuju činjenicu da više ne živimo u svijetu jeftinih energenata.



Slika 2: Shema procesa uplinjavanja

### Opis procesa IGCC

Općenito, pojam uplinjavanje (engl. Gasification) odnosi se na konverziju sirovine u krutom (ugljen, koks, biomasa...) ili tekućem stanju (loživo ulje, asfalt) u sintezni plin, kojeg čine osnovne komponente vodik i ugljik-monoksid. Iako se uplinjavanje u prošlosti odnosilo uglavnom samo na petrokemijske procese u svrhu proizvodnje kemikalija, danas je sve učestalija primjena procesa uplinjavanja u svrhu proizvodnje električne energije.

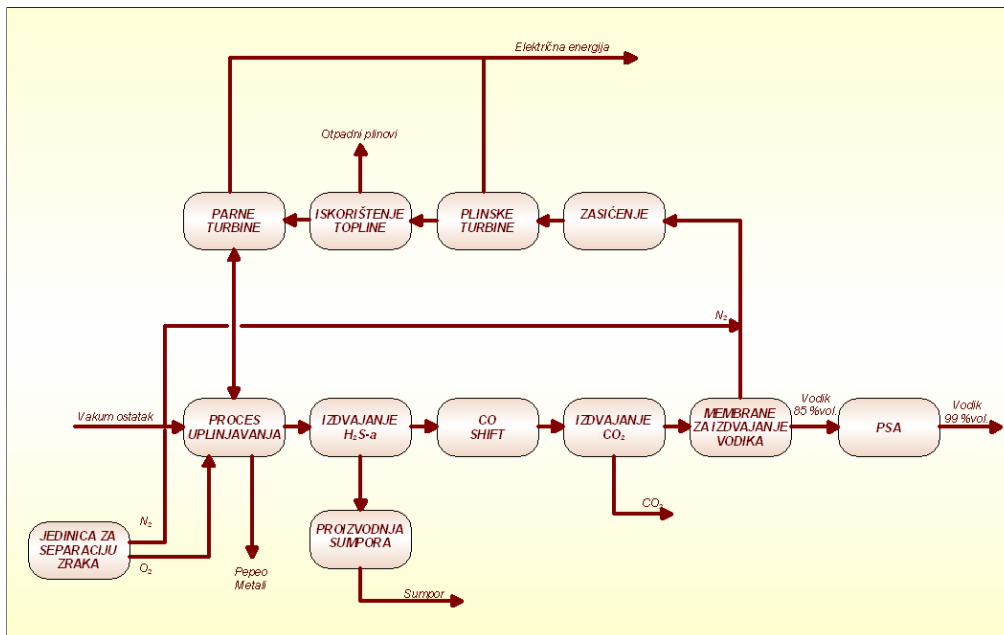
Proces uplinjavanja je poput mosta koji povezuje ugljen, koks, asfalt i loživa ulja s proizvodnjom električne energije pomoću plinskih i parnih turbina. Tako konfiguriran proces, IGCC, danas je jedina tehnologija koja omogućava da se loženjem ugljena ili loživog ulja postigne minimalan štetni utjecaj na okoliš. Iz sinteznog plina se izdvajaju onečišćivači poput sumpora i metala.

IGCC proces je složen od nekoliko jedinica integriranih u jednu cjelinu (slika 2). Dizajn procesa se može optimirati s obzirom na zahtjeve proizvodnje vodika, električne energije ili drugih komponenata.

IGCC kompleks koji omogućava proizvodnju vodika prikazan je slikom 3, a obuhvaća sljedeće osnovne jedinice<sup>2</sup>:

- jedinica za separaciju zraka,
- proces uplinjavanja,
- obrada sinteznog plina koja obuhvaća obradu kiselih plinova,

- proizvodnja vodika,
- proizvodnja električne energije.



Slika 3: Shema procesa IGCC s proizvodnjom vodika

#### Jedinica za separaciju zraka

Jedinica za separaciju zraka namijenjena je proizvodnji kisika za potrebe parcijalne oksidacije (99,5 % vol.) u procesu uplinjavanja.

#### Proces uplinjavanja

Sirovina, teški ostaci nafte dovode se u reaktor uplinjavanja u kojem se provode reakcije parcijalne oksidacije, a proizvodi se sintezni plin  $H_2 + CO$ . Ostali spojevi koji nastaju parcijalnom oksidacijom su  $CO_2$  i  $H_2O$ , uz nečistoće  $H_2S$ ,  $NH_3$  i  $COS$ . Reakcije se odvijaju pri temperaturi 1300 - 1500 °C i tlaku 40-65 bara. Oslobođena toplina uplinjavanja koristi se za proizvodnju vodene pare<sup>3,5</sup>.

#### Obrada sinteznog plina

Pomoću absorpcije odgovarajućim otapalom provodi se pranje sinteznog plina iz kojeg se izdvajaju nečistoće. Plin bogat  $H_2S$ -om odvodi se u Claus proces za proizvodnju sumpora.

#### Proizvodnja vodika

Prilikom proizvodnje vodika, IGCC kompleks je opremljen i jedinicom za konverziju  $CO$  u  $CO_2$  (engl. CO shift). Reakcijom  $CO$  i vode proizvodi se dodatni vodik uz nastajanje  $CO_2$ , koji se izdvaja iz procesa. Sintezni plin se zatim provodi kroz

membrane za izdvajanje vodika koje omogućavaju izdvajanje vodika koncentracije 70 – 90 %vol. Taj se vodik do 99 %vol. dodatno koncentrira pomoću jedinice za koncentraciju vodika (Pressure swing adsorption, PSA) <sup>6</sup>.

#### Proizvodnja električne energije

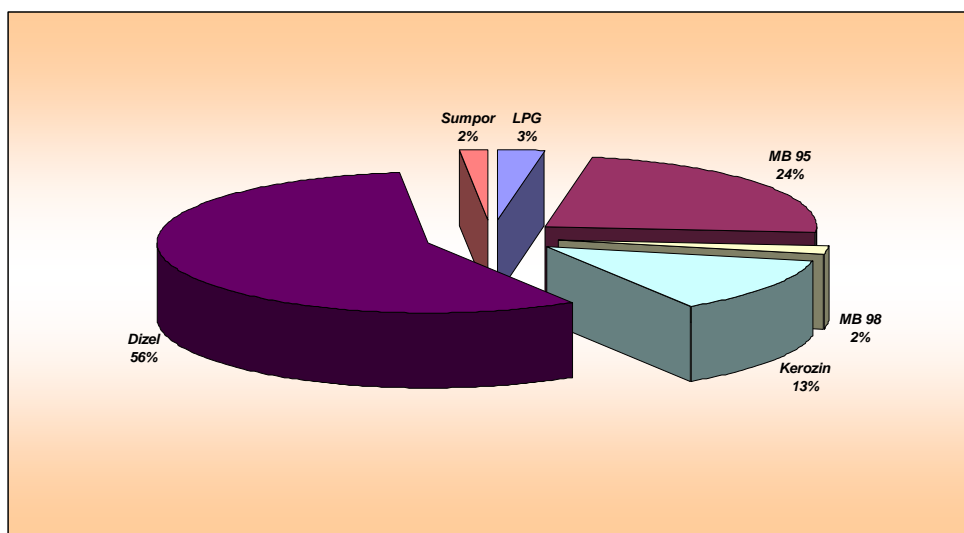
Nakon separacije kroz membranu za izdvajanje količina vodika, preostali dio sinteznog plina koristi se za proizvodnju električne energije pomoću plinskih turbina, odnosno parnih turbina. Zato se proces naziva engl. „Combined Cycle”. Dio električne energije primjenjuje se za potrebe rafinerije, dok se preostali dio prodaje u distribucijsku mrežu <sup>2</sup>.

#### Analiza procesa IGCC u rafineriji za proizvodnju goriva Euro V kvalitete

U sklopu projekta rafinerije kapaciteta 80000 BPSD (4,0 milijuna tona/godinu), kao jedna od mogućnosti za rješavanje problema teških ostataka, analizirana je i mogućnost primjene procesa IGCC. Zahtjevi kvalitete i količine proizvoda definiraju strukturu rafinerije kao rafineriju s dubokom konverzijom <sup>7</sup>.

Osnovni zahtjevi prilikom definiranja strukture rafinerije i kapaciteta procesa su:

- proizvodnja goriva Euro V kvalitete u količinama definiranim slikom 4,
- minimizacija proizvodnje loživog ulja,
- proizvodnja dovoljne količina vodika koja omogućava fleksibilnost proizvodnje,
- nezavisna proizvodnja električne energije,
- minimalan utjecaj na okoliš.



Slika 4: Definicija količine proizvoda

S obzirom na navedene zahtjeve, prilikom definiranja strukture rafinerije najveće su analize posvećene kvalitetnom rješenju prerade teških ostataka nafte, te su kao

moguća rješenja razmatrani sljedeći procesi prerade vakuurnskog ostatka: koksiranje, solventna deasfaltacija, te proces IGCC.

Primjenom matematičkog modeliranja izrađen je statički model rafinerije kojim je definirana struktura rafinerije i kapaciteti procesa koji će zadovoljiti navedene zahtjeve.

S obzirom na karakteristike procesa IGCC i mogućnosti proizvodnje električne energije prema najvišim ekološkim standardima, proces IGCC je uvršten u idejno rješenje rafinerije. Optimalno rješenje strukture za izbor ostalih procesa koji prerađuju vakuurnski ostatak analiziran je primjenom statičkog matematičkog modela. Analizirane su 3 varijante odabira procesa:

### 1. IGCC

Vakuurnski ostatak koristi se kao sirovina za proces IGCC.

### 2. Solventna deasfaltacija + IGCC

Vakuurnski ostatak se prije IGCC-a prerađuje procesom solventne deasfaltacije, što omogućuje proizvodnju deasfaltiranog ulja kao sirovinu za proces hidreokrekinga, odnosno proizvodnju dizelskog goriva, dok se ostatak procesa deasfaltacije, asfalt, primjenjuje kao sirovina u procesu uplinjavanja. Ova varijanta omogućava fleksibilnost proizvodnje gdje se prema potrebi može smanjiti ili povećati količina sirovine za IGCC, pa tako i proizvodnja električne energije.

### 3. Koking

Vakuurnski ostatak se primjenjuje kao sirovina za koksiranje, gdje se ponovno izdvajaju nastali lakši proizvodi (benzini, lako plinsko ulje) i teško plinsko ulje koje se primjenjuje kao sirovina za hidreokreking, dok se koks koristi kao sirovina za IGCC.

Matematičkim modelom rafinerije definirani su kapaciteti procesa i količine proizvoda, prikazani tablicom 1.

Tablica 1: Analizirani procesi prerade teških ostataka

Proces	Kapacitet procesa, t/g	Količina sirovine za IGCC, t/g
Vakuurnska destilacija	2.010.160	833.600
Solventna deasfaltacija	833.600	500.160
Koking	833.600	208.400

Tablica 2: Količina proizvoda IGCC-a

Sirovina	Količina sirovine za IGCC, t/g	Količina proizvedenog vodika, t/g	Količina proizvedene el. energije, MW
Vakuurnski ostatak	833.600	73.888	111,6
Asfalt	500.160	44.333	67,0
Koks	208.400	18.472	27,9

S obzirom na različite količine i karakteristike sirovine, razlikuje se količina proizvoda IGCC-a, kako je prikazano tablicom 2.

Prilikom analize procesa IGCC, osim proizvodnje vodika i električne energije, analizirana je i mogućnost samostalne proizvodnje električne energije iz navedenih sirovina, a rezultati su prikazani tablicom 3. U tom slučaju, vodik za potrebe rafinerije proizvodio bi se iz prirodnog plina procesom parnog reforminga.

Tablica 3: Količina proizvoda IGCC-a

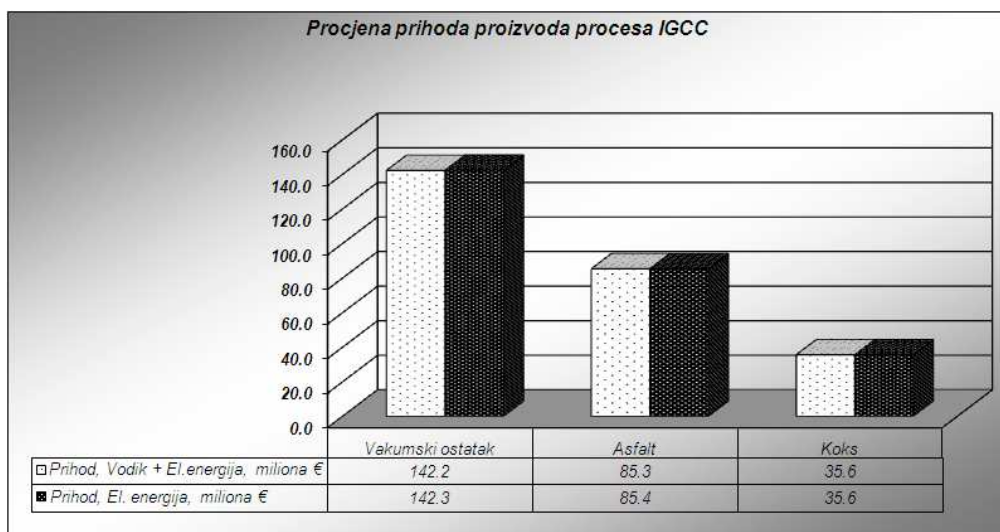
Sirovina	Količina sirovine za IGCC, t/g	Količina proizvedene el. energije, MW
Vakuumski ostatak	833.600	484,1
Asfalt	500.160	290,5
Koks	208.400	121,0

Tablica 4: Cijene analiziranih sirovina i proizvoda

Sirovina	Cijena
€/MWh	35
Prirodni plin, €/Nm <sup>3</sup>	0,2
Vodik, €/Nm <sup>3</sup>	0,14

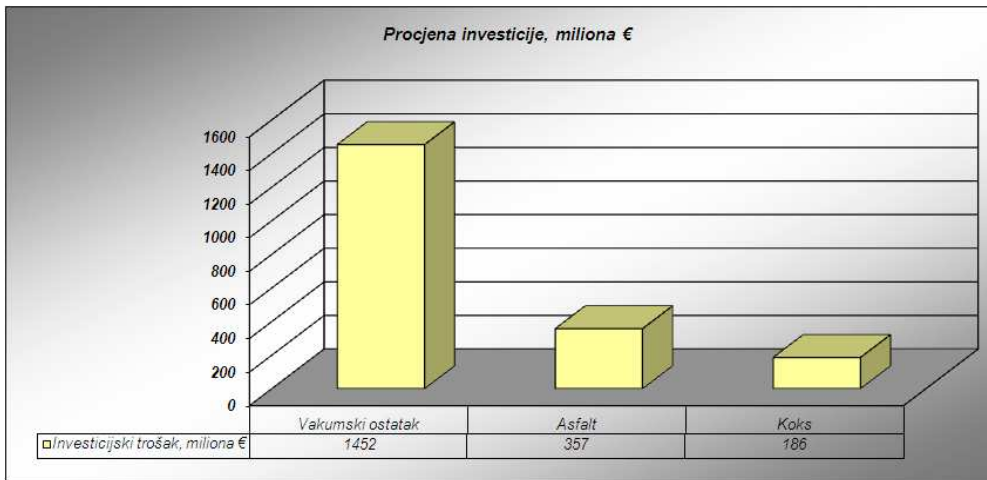
Tablicom 4 prikazane su cijene sirovina i proizvoda pomoću kojih je provedena jednostavna ekonomska analiza rezultata.

Ekonomska analiza navedenih triju opcija prikazana je slikom 5.

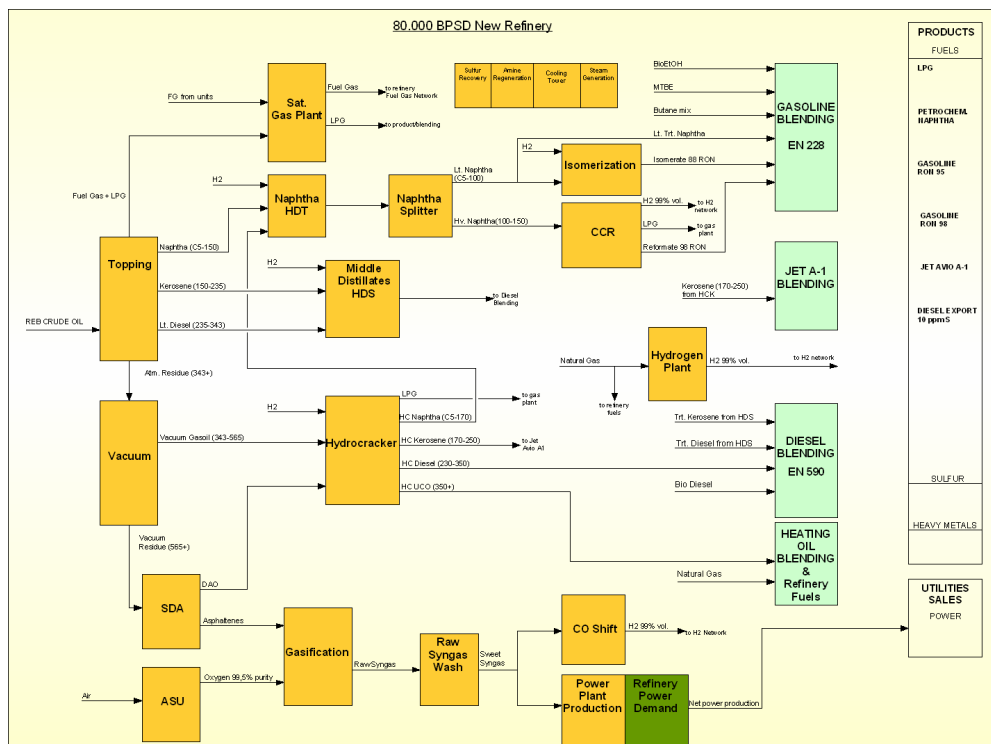


Slika 5: Procjena troškova sirovine i prihoda proizvoda procesa IGCC

Procjena investicijskih troškova procesa IGCC prikazana je slikom 6.



Slika 6: Procjena troškova gradnje procesa IGCC



Slika 7: Završna idejna struktura rafinerije



Navedene analize količine proizvoda i investicijskih troškova prikazuju različite mogućnosti za odabir završne strukture. Pri izboru, fleksibilnost proizvodnje je jedan od najvažnijih zahtjeva. Kako se iz tablica 2 i 3 te iz slike 5 vidi, varijanta IGCC procesa koja omogućava samostalnu proizvodnju električne energije, bez proizvodnje vodika, donosi sličan ekonomski efekt. No, dovoljna količina vodika za potrebe rafinerije može se proizvesti IGCC procesom samo u slučaju prerade vakuurnskog ostatka definirane količine. Stoga se priklanja izboru parnog reforminga kao rješenja za proizvodnju vodika, ali uz mogućnost da se i IGCC proces primjenjuje za proizvodnju vodika kako bi se omogućila veća fleksibilnosti proizvodnje.

Kako bi se iz vakuurnskog ostatka iskoristila maksimalna količina sirovine za hidrokreking, odabran je proces solventne deasfaltacije kao mogućnost prerade vakuurnskog ostatka. Odabir tog procesa omogućit će dovoljnu fleksibilnost u proizvodnji goriva i električne energije, tj. veću ili manju proizvodnju sirovine za hidrokreking ili IGCC proces.

Završna slika strukture rafinerije prikazana je slikom 7.

### Zaključak

Radom je analizirana mogućnost primjene procesa IGCC u sklopu moderne rafinerije koja će moći zadovoljiti zahtjeve kvalitete proizvoda te ekološke standarde proizvodnje i današnjeg vremena i u budućnosti.

Iako investicijski zahtjevan proces, za rafinerijsku industriju znači fleksibilnost, a osnovne prednosti su:

- rješavanje problema teških ostataka,
- proizvodnja električne energije,
- mogućnost proizvodnje vodika,
- proizvodnja sirovine za petrokemiju,
- emisija štetnih plinova ispod najstrožih ekoloških zahtjeva.

Primjena IGCC procesa osim svoje važnosti prilikom integracije u rafinerijski sustav, omogućava i proizvodnju električne energije i njenu predaju u distribucijsku mrežu.

Provedena analiza dokazuje tvrdnju koju nas svakodnevno uči tržište energenata: vrijeme jeftinih energenata je iza nas, a održivi razvoj moguć je jedino uz poštovanje zahtjeva zaštite okoliša.

### Literatura

Gross, M., Wolff, J., Gasification of Residue as a Source of Hydrogen for Refining Industry in India, Gasification Technologies Conference, October 2000.

Jones, R.M., Shilling, N.Z., IGCC Gas Turbines for Refinery Application, GE Power Systems 2003.

Zuideveld, P.L., Chen, Q., Van den Bosch, P.J.W.M., Integration of Gasification with Thermal Residue Conversion in Refinery, Gasification Technologies Conference, 2000.

UOP Technology Selected for IGCC Gasification Plant

Choi, Y.C., Lee, J.G., Yoon, S.Y., Park, M.H., Experimental and theoretical study on the characteristics of vacuum residue gasification in an entrained-flow gasifier, Korean J. Chem. Eng, 24, 2007.

Domenichini, R., L.Mancuso, L., IGCC plants to meet the refinery needs of hydrogen and electric power, ERTC Coking&Gasification Conference, Rome, April 2008.

Cerić, E. *Nafta, procesi i proizvodi*, Zagreb: INA i Kigen, 2006.

UDK	ključne riječi	key words
661.96	vodik iz sinteznog plina za rafinerijske procese	hydrogen from syngas for petroleum processing
665.658.2	hidroprerada, obrada vodikom	hydroprocessing
665.637.567	teški ostaci prerade	heavy residues
662.763	sintezni plin (CO+H <sub>2</sub> ) uplinjavanjem teških ostataka	syngas (CO+H <sub>2</sub> ) from heavy residues gasification
662.76	postrojenje za gazifikaciju (IGCC) u elektrani kombiniranog ciklusa	Integrated gasification combined cycle plant (IGCC)
621.311.22/.23	termoelektrana kombiniranog ciklusa	combined cycle power plant
621.438	sintezni plin za plinske turbine termoelektrane	syngas for power plant gas turbines
621.165	para za parne turbine termoelektrane	steam for power plant steam turbines

#### Autori

Mihael Dominko<sup>1</sup>, Ivan Pavošević<sup>1</sup>, Marijan Utroša<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Nafta inženiring, Mlinska ulica 5, Lendava, Slovenija

Darko Lukec<sup>2</sup>, Ivana Lukec<sup>2</sup> e-mail: ivana.lukec@model.hr

<sup>2</sup> Model, Pazinska 36, Zagreb, Hrvatska

#### Primljeno

13. 10. 2008.

#### Prihvaćeno

4.12.2009.