

GASIFIKACIJA TEŠKIH FRAKCIJA NAFTE I MOGUĆNOSTI PRIMENE U RAFINERIJAMA

U radu su prikazane osnovne tehničko-tehnološke karakteristike modernih procesa proizvodnje sinteznog gasa gasifikacijom (nekatalitičkom parcijalnom oksidacijom) rafinerijskih ostataka na osnovu podataka iz literature. Takođe, prikazane su mogućnosti integracije gasifikacije rafinerijskih ostataka u strukturu rafinerijske prerade i neke od mogućnosti koje gasifikacija pruža za povezivanje sa okruženjem rafinerije. Na kraju je dat i prikaz mogućnosti primene procesa gasifikacije rafinerijskih ostataka u kombinaciji sa nekim procesima konverzije ostataka koji bi se mogli upotrebiti u NIS–Rafineriji nafte Pančevo.

Gasifikacija teških naftnih frakcija (rafinerijskih ostataka) je proces dobijanja sinteznog gasa koji je u upotrebi u svetu već pet decenija [1]. Sintezni gas je smeša ugljen-monoksida i vodonika koja ima ogromnu primenu u hemijskoj industriji, u proizvodnji sintetskih goriva i električne energije. U zavisnosti od sirovine i uslova procesa, gasifikacijom se mogu dobiti različiti odnosi CO/H₂ u sinteznom gasu, pogodni za određene vrste hemijskih sinteza.

Pre i za vreme II svetskog rata osnovnu sirovinu za proizvodnju sinteznog gasa činio je ugalj, a dobijeni sintezni gas uglavnom je služio za proizvodnju hemikalija i sintetskih goriva Fischer–Tropsch sintezom. Posle II svetskog rata preovladala je gasifikacija nafte i prirodnog gasa, da bi, nakon velike naftne krize 70-tih godina prošlog veka, ugalj ponovo dobio značajan udeo kao sirovina za gasifikaciju. Međutim, gasifikacija naftnih sirovina još uvek drži primat u strukturi kapaciteta za proizvodnju sinteznog gasa u svetu, a svi su izgledi da će se udeo tih kapaciteta i dalje uvećavati.

Značajne promene koje su se u poslednjoj deceniji odigrale u oblasti proizvodnje i prerade sirove nafte i prirodnog gasa i proizvodnje električne energije veoma su uticale na to da je interesovanje za mogućnosti primene gasifikacije rafinerijskih ostataka naglo poraslo. Prema podacima iz studije koja je urađena za Ministarstvo za energetiku SAD (DOE), kapaciteti za dobijanje sinteznog gasa u svetu su u poslednjih deset godina porasli za 64 %, a od toga je više od polovine locirano pri rafinerijama nafte gde se kao sirovina uglavnom koriste rafinerijski ostaci, lož ulje i naftni koks [2]. U tabeli 1. prikazana je struktura udela sirovina za proizvodnju sinteznog gasa i produkata koji se dobijaju na bazi sinteznog gasa u svetu.

Tabela 1. Struktura udela sirovina i proizvoda u procesima za proizvodnju sinteznog gasa u svetu [3]

Table 1. Feedstock and product share structure of the synthesis gas production processes in the World [3]

Sirovina	Udeo (%)	Proizvod	Udeo (%)
Prirodni gas	7	Tečna goriva	21
Nafta (ostatak i lakše frakcije)	49	Gasovita goriva	1
Koks	4	Hemikalije	52
Ugalj	40	El. energija	26

Trenutno je u radu, ili u fazi izgradnje i pokretanja, 160 postrojenja za gasifikaciju u 22 zemlje u svetu, a planira se izgradnja i mnogih drugih [3]. Skoro sva novija postrojenja koriste se, u potpunosti ili delimično, za proizvodnju električne energije. Najznačajniji faktori koji su uticali na ovakav nagli trend su [4–8]:

- stalno opadanje kvaliteta sirove nafte,
- sve strožiji zahtevi tržišta i ekološkog zakonodavstva u pogledu kvaliteta naftnih derivata,
- povećanje udela u potražnji za motornim benzina i dizel gorivima ("belim" derivatima) i smanjivanje potražnje za teškim loživim uljem (mazutom) i drugim "crnim" derivatima i
- deregulacija tržišta električne energije.

Faktor koji, takođe, utiče da se gasifikacija rafinerijskih ostataka sve šire primenjuje je minimalna emisija štetnih gasova i, praktično, nepostojanje značajnijih količina tečnih ili čvrstih štetnih ostataka iz procesa. U poređenju sa uobičajenim rafinerijskim procesima konverzije ostataka, kao što su termičko i katalitičko krekovanje, koksovanje, deasfaltizacija ili hidroobrada, gasifikacija pokazuje znatno povoljnije rezultate u pogledu ukupnog uticaja na životnu okolinu.

Osim toga, gasifikacija rafinerijskih ostataka pruža veću fleksibilnost u pogledu izbora sirovine, jer se mogu prerađivati skoro sve vrste otpadnih organskih materijala koji se mogu naći u rafinerijama, čak i hlorovani ugljovodonici [9]. Takođe, dobijeni sintezni gas pruža veliku

Adresa autora: M. Santrač, NIS–Rafinerija nafte Pančevo, Spoljnostarčevačka bb, 26000 Pančevo,
e-mail: razvoj1@panet.bits.net
Rad primljen: Decembar 10, 2000.
Rad prihvaćen: Februar 15, 2001.

fleksibilnost za optimalni izbor njegove krajnje upotrebe. Sintezni gas, smeša CO i H₂, može se, kao što je pomenuto, upotrebiti kao gorivo, kao sirovina za proizvodnju raznih hemikalija i sintetskih goriva i/ili za visokoefikasnu proizvodnju električne energije. Svi ovi proizvodi mogu da, pod određenim uslovima, značajno uvećaju profit rafinerije.

U ovom radu, s obzirom na rastući značaj predmetne tehnologije, biće dat kratak opis modernih procesa gasifikacije teških frakcija nafte (rafinerijskih ostataka), a biće razmotreni i pojedini aspekti mogućnosti primene ovog procesa u rafinerijama nafte na osnovu dosadašnjih svetskih iskustava. Takođe, analiziraće se, na preliminarnom nivou, i mogućnost primene gasifikacije u NIS-Rafineriji nafte Pančevo (NIS-RNP).

OPIS PROCESA

Usled prirode sirovog sinteznog gasa i potrebe za njegovom, manje ili više, složenom preradom u cilju dobijanja čistog sinteznog gasa određenog sastava, postrojenja za gasifikaciju teških naftnih frakcija su složene strukture. U svetu se za gasifikaciju teških ugljovodonika trenutno uglavnom koriste komercijalno proverene tehnologije firmi Texaco (TGP-*Texaco Gasification Process*) [10] i Shell (SGP-*Shell Gasification Process*) [10], čije su reaktorske sekcije zasnovane na istim principima i malo se razlikuju. Texaco je svoj proces počeo da razvija kasnih 1940-tih, a Shell u kasnim 1950-tim, da bi ga kasnije usavršio u saradnji sa nemačkom firmom Lurgi. Lurgi je u poslednjih nekoliko godina, nakon što je otkupio i usavršio proces gasifikacije SVZ-*Schwarze Pumpe*, počeo da licencira tehnologiju pod imenom MPG (*Multi-purpose Gasification*) [10, 11]. Ova tehnologija je slična gore pomenutim procesima, ali, prema tvrdnjama licencora, ima značajno manje investicione troškove, što je čini veoma konkurentnom [10, 12].

Postrojenja za gasifikaciju, kao što je napomenuto, bez obzira na odabranog licencora, imaju skoro identičnu strukturu. Kompleks za gasifikaciju čine sledeća postrojenja:

- reaktorska sekcija,
- separacija vazduha (ASU- *Air Separation Unit*),
- pranje i hlađenje sinteznog gasa,
- prerada čađi, pepela i otpadnih voda,
- uklanjanje kiselih gasova,
- dobijanje elementarnog sumpora (Claus) i
- finalna obrada sinteznog gasa.

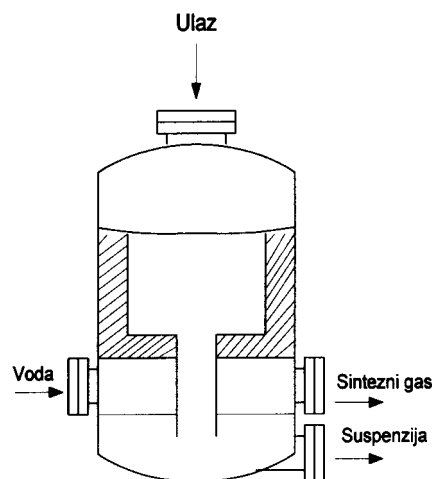
Reaktorsku sekciju čine reaktor-gasifikator, predgrejači sirovine i kiseonika i sistem za brzo hlađenje gasova.

Reaktor za nekatalitičku parcijalnu oksidaciju teških ugljovodonika (gasifikator) je tipa jamaste peći koji se, zbog veoma oštih reakcionih uslova, gradi sa debelim zidovima od ugljeničnog čelika iznutra obloženim vatrostalnim materijalom. U reaktor se na vrhu, kroz poseban gorionik, uvode reaktanti: predgrejana sirovina, kiseonik (čistoće veće od 95 % i pritiska oko 70 bar) i vo-

dena para (0,4–0,5 t po toni sirovine). U zavisnosti od kapaciteta prerade, reaktorskih sekcija može biti jedna ili više koje se postavljaju paralelno. Ukoliko se gasifikacija koristi samo za proizvodnju električne energije, pogodnije je da reaktor radi pod pritiscima 20–30 bar, dok su za proizvodnju vodonika, ili sinteznog gasa kao sirovine, pogodniji pritisci veći od 40 bar. Reaktorske sekcije su visokoautomatizovana postrojenja kojima se upravlja pomoću PLC (*Programable Logic Controller*) regulatora [13].

Nakon reagovanja u reaktoru, sirovi sintezni gas se mora naglo ohladiti radi zadržavanja ravnotežnog sastava koji je postignut u visokotemperaturnoj zoni sagoravanja. Ovo se, u principu, može izvoditi na dva načina.

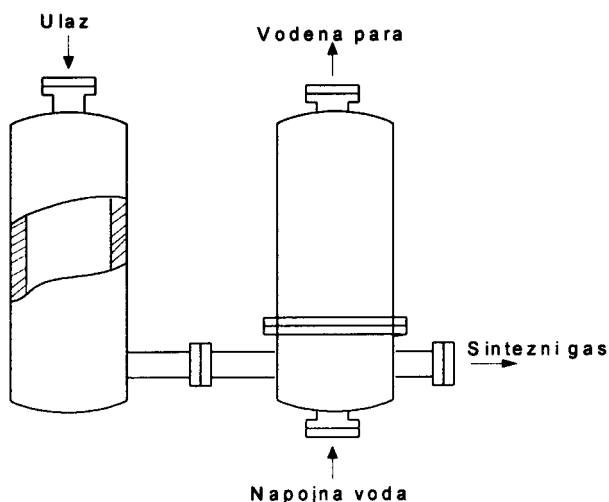
Prvi način je da se gasovi odmah na izlazu iz reakcione zone direktno hlade mlazom vode ("quenč") i propuštaju kroz sloj vode gde se vrši dodatno hlađenje (slika 1). Usled visoke temperature gasova dolazi do izdvajanja vodene pare koja ulazi u sastav sinteznog gasa, a sintezni gas se hladi do temperature zasićene vodene pare (300–400 °C). Istovremeno se gasovi delimično prečišćavaju od čađi i pepela koji zaostaju u vodenoj sloju. Ovaj način hlađenja se naziva "kvenč konfiguracija" reaktorske sekcije.



Slika 1. Reaktor za gasifikaciju sa kvenčom [1]

Figure 1. Gasification reactor with quenç [1]

Drugi način, tzv. "bojler konfiguracija" (slika 2), je da se vreli sirovi sintezni gas iz reakcione zone uvodi u specijalni bojler-ekonomajzer (HRSG-*Heat Recovery Steam Generator*) u kome se iz napojne bojlerske vode dobija velika količina pregrejane vodene pare (2,10–2,90 t/t tečne sirovine, pritiska od 70 do 115 bar i temperature više od 300 °C). Ova vodena para se može korisno upotrebiti u parnim turbinama za proizvodnju el. energije ili na drugi način. Deo vodene pare se vraća na gorionik reaktora. Kod upotrebe ovog načina hlađenja postoje ograničenja u pogledu kvaliteta sirovine, tj. u pogledu sadržaja metala i potencijalno korozivnih supstanci (hlor i sl.) koji mogu da izazovu preteranu eroziju i koroziju na



Slika 2. Reaktor za gasifikaciju sa boiler-ekonomajzerom [1]
Figure 2. Gasification reactor with boiler [1]

ulazu vrelih gasova u boiler [11, 12]. Proces SGP, prema tvrdnjama licencora, nema takva ograničenja zbog specijalne konstrukcije boiler-ekonomajzera [13]. Kiseonik treba da bude čistoće najmanje 95 %.

Kiseonik za parcijalnu oksidaciju se može dovoditi cevovodom od proizvođača tehničkih gasova, ili se može graditi posebno postrojenje za kriogenu separaciju vazduha. Potrošnja kiseonika se, za tečne teže naftne frakcije kreće od 250–290 Nm³ po 1000 Nm³ dobijenog sinteznog gasa, a za gasifikaciju koksa može ići i do 355 Nm³ [14], ili, izraženo u masenim jedinicama, za gasifikaciju jedne tone vakuum ostatka (C/H oko 9,2) potrebno je 1,05 tona čistog kiseonika [15].

Prečišćavanje ohlađenog (do 400°C) sirovog sinteznog gasa od čvrstih čestica obavlja se pranjem sa vodom u posebnim skruberima. Zatim se vrši dodatno hlađenje do željene temperature, koja zavisi od daljeg načina prečišćavanja i obrade sinteznog gasa.

Suspenzija čađi i pepela u vodi, koja se dobija u skruberima i kvenč reaktoru, prikuplja se u posebnoj posudi-kolektoru odakle se odvodi u postrojenje za preradu čađi i pepela. Suspenzija ima oko 1 mas. % ugljenika. Kod starijih sistema za preradu čađi i pepela, vrši se delimično razdvajanje čađi od pepela ekstrakcijom sa benzinom, gasnim uljem ili tečnom sirovinom. Čađ i deo pepela se vraćaju na gorionik gasifikatora. Ovo je dovelo do nagomilavanja pepela u sirovini i pojačane erozije vatrostalnog materijala u gasifikatoru. Da bi se izbegli ovi operativni problemi, kod modernijih sistema suspenzija se filtrira, a dobijeni kolač (80 % vlage) se kontrolisano spaljuje u posebnoj peći [11, 13, 15]. Kao krajnji proizvod dobija se ostakljena neutralna masa u količini od oko 0,006 mas. % od količine sirovine. Ovaj materijal sadrži 65–76 mas. % V₂O₅, što ga čini potencijalnom sirovinom za dobijanje vanadijuma.

Filtrirana voda se jednim delom upućuje na preradu otpadne vode, dok se drugi deo vraća u skrubere

sinteznog gasa. Kod kvenč konfiguracije, jednim delom se vraća i na kvenč mlaznicu ispod reakcione zone reaktora.

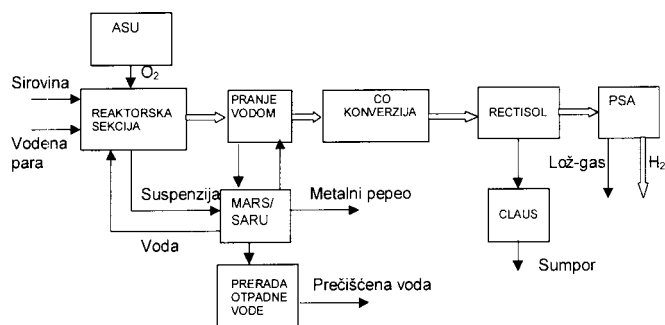
Uklanjanje H₂S i drugih gasovitih nečistoća iz sirovog sinteznog gasa može se zasnivati na hemijskoj (sa metil-dietanol aminom MDEA) ili fizičkoj absorpciji. U gasifikacionim kompleksima se, zbog velikog pritiska sinteznog gasa, uglavnom koristi fizička absorpcija, i to procesi Selexol ili Rectisol. Izdvojena sumporna jedinjenja se upućuju na Claus postrojenje gde se prevode u elementarni sumpor. Na ovaj način može se ukloniti više od 98 mas. % sumpora iz početne sirovine. U tabeli 2. dat je prosečan sastav prečišćenog sinteznog gasa dobijenog gasifikacijom teškog lož ulja (bojler-konfiguracija).

Tabela 2. Prosečni sastav prečišćenog sinteznog gasa iz gasifikacije teškog lož ulja [1, 4, 14]

Table 2. Average composition of purified synthesis gas from heavy fuel oil gasification [1, 4, 14]

Jedinjenje	Udeo (mol. %)
H ₂	43–47
CO	47–43
CO ₂	4,0
H ₂ S	do 1ppm
CH ₄	0,5
N ₂	0,6
Ar	0,8

Prečišćeni sintezni gas može se, delom ili u potpunosti, koristiti za pogon gasne turbine u postrojenju za kogeneraciju električne energije, a takođe, delom ili u potpunosti, kao sirovina za proizvodnju raznih hemikalija i sintetskog goriva. Od vrste krajnje upotrebe sirovine zavisi i način i optimalna struktura finalne obrade sinteznog gasa. Na slici 3 prikazana je blok šema gasifikacionog kompleksa (kvenč konfiguracija) za proizvodnju vodonika.



Slika 3. Blok šema gasifikacionog kompleksa za proizvodnju vodonika

Figure 3. Block scheme of hydrogen producing gasification complex

INTEGRACIJA GASIFIKACIJE RAFINERIJSKIH OSTATAKA U STRUKTURU RAFINERIJSKE PRERADE

Kao što je u uvodnim napomenama navedeno, smanjenje kvaliteta sirove nafte, a u poslednje vreme porast cena sirove nafte i drugi spoljni faktori, naterali su rafinerije da, u cilju održavanja profita, ulažu ogromna sredstva u procese konverzije ostataka. Svi konvencionalni procesi konverzije, pored frakcija namenjenih namešavanju u razne komercijalne derivate, daju i ostatke koji su veoma lošeg kvaliteta. Ovi ostaci imaju veoma malu, ili čak negativnu cenu (zbog troškova uklanjanja, odlaganja ili prečišćavanja), tako da mogu značajno da umanje profit rafinerije.

Gasifikacija gore pomenutih ostataka može biti odličan način da se rafinerije oslobode tog balasta i, istovremeno, održe ili, čak, uvećaju svoju profitabilnost. Velika fleksibilnost gasifikacije omogućava rafinerijama da postignu optimalnu strukturu prerade bez ostatka. Takođe, velika količina energije koja se razvija gasifikacijom pruža mogućnost da se integracija izvede na energetski optimalan način, povećavajući efikasnost i ekonomičnost prerade (neto-izvoz energije).

Ukoliko na tržištu ne postoji tražnja za lož uljem i nema povećane tražnje za "belim" derivatima, najjednostavniji način da se gasifikacija uklopi u rafineriju je parcijalna oksidacija celokupnog vakuum ostatka (VO). Na ovaj način mogu se dobiti relativno velike količine sinteznog gasa. Od mogućnosti ekonomičnog korišćenja dobijenog sinteznog gasa, tj. od uslova okruženja, zavisi i ekonomska opravdanost celog projekta. Sintezni gas koji se ne iskoristi za potrebe rafinerije (vodonik, el. energija, vodena para) može se izvoziti u vidu sirovine za hemikalije ili kao el. energija.

Posebno interesantna primena viška sinteznog gasa može biti za proizvodnju sintetičkih goriva. Proizvodnja sintetičkih goriva Fischer-Tropsch sintezom iz uglja je proces koji je u upotrebi već dosta vremena (u Nemačkoj pre i za vreme II svetskog rata, u Južnoafričkoj Republici posle II svetskog rata). U poslednje vreme sve više se razmatra dobijanje sinteznog gasa za proizvodnju sintetičkih goriva iz prirodnog gasa, ali je, zbog nepovoljnog odnosa cena sirove nafte i gasa, komercijalizacija ove primene bila usporena [16]. Osnovni motiv za korišćenje sinteznog gasa iz gasifikacije rafinerijskih ostataka, u ovu svrhu, je visoki kvalitet dobijenih parafinskih derivata. To omogućuje da se, namešavanjem relativno male količine sintetičkih goriva sa velikim količinama manje kvalitetnih frakcija, postignu značajna poboljšanja kvaliteta srednjih destilata, i na taj način smanje ulaganja u postrojenja za hidroobradu srednjih destilata [17].

Ukoliko postoji tržište za loživa ulja i povećana tražnja za "belim" derivatima, rafinerija može gasifikaciju da nadoveže na neki od sledećih procesa konverzije vakuum ostatka:

- katalitičko krekovanje i hidrokrekovanje,
- termičko krekovanje i visbreking (termičko razdvajanje),

- koksovanje i
- deasfaltizacija rastvaračem.

Katalitičko krekovanje i/ili hidrokrekovanje daju relativno dobre derivate, ali je količina ostatka pogodnog za gasifikaciju veoma mala. Visoka cena postrojenja i relativno mali efekat koji bi se dobio gasifikacijom male količine ostatka čine ovu opciju integracije, najverovatnije, ekonomski neopravdanom. Gasifikacija bi se u ovom slučaju mogla koristiti u ekološke svrhe za uklanjanje ostatka, ali, opet, sa veoma problematičnom ekonomičnošću.

Termičko krekovanje vakuum ostatka se koristi za smanjivanje viskoziteta loživih ulja (Visbreaking) ili za dobijanje određene količine benzina i gasnih ulja za namešavanje (termička konverzija, Soaker). Ovi procesi imaju relativno male investicione troškove, međutim, frakcije koje se dobijaju su veoma lošeg kvaliteta i zahtevaju dodatnu preradu. Smanjenje potražnje za loživim uljima je uticalo da ovi procesi imaju sve veću konverziju, skoro kao procesi koksovanja. Primer je Shell DTC (Deep Thermal Conversion) proces [18]. Dodatkom "vacuum-flash" kolone dobija se 27–35 mas.% ostatka, tzv. tečnog koksa, koji je veoma pogodna sirovina za gasifikaciju. Rafinerije Leuna 2000 i Pernis su dobri primeri ovakve primene gasifikacije. U novoj rafineriji Leuna u Nemačkoj deo visbreking ostatka se gasifikuje u cilju proizvodnje vodonika i metanola (za MTBE) [19]. Za gasifikaciju je iskoristeno postojeće postrojenje kome je rekonstruisana reaktorska sekcija (podatak-Lurgi). U Shell-ovoj rafineriji Pernis u Holandiji, u okviru projekta proširenja rafinerije PER+, 1997. godine izgrađen je IGCC kompleks koji se zasniva na SGP gasifikaciji ostatka termičkog krekovanja ili smeše vakuum ostatka i asfalta [13]. Pored vodonika za postrojenje hidrokrekovanja vakuum gasnih ulja i vodene pare za rafineriju, proizvodi se i 115 MW električne energije.

Koksovanjem vakuum ostatka dobijaju se derivati lošijeg kvaliteta koji se, takođe, moraju dodatno prerađivati. Proizvedeni koks (petro-koks) uglavnom ima veliki sadržaj sumpora, te je, kao takav, veoma nepogodan za korišćenje u energetske svrhe zbog emisije SO_x, pa je neophodno prečišćavanje dimnih gasova. Dobro rešenje za njegovo optimalno korišćenje je gasifikacija kojom bi se, pored velike količine energije, dobila i dovoljna količina vodonika za hidroobradu derivata koksovanja. U SAD je izgrađen značajan broj IGCC kompleksa zasnovanih na gasifikaciji koksa, a u Evropi je u mestu Puertolano u Španiji, pored rafinerije izgrađen IGCC kompleks koji, osim uglja, može da koristi i petro-koks. Gasifikacija petro-koksa je složenija od gasifikacije tečnih sirovina, i slična je gasifikaciji uglja. Petro-koks se, pre upućivanja u reaktor, mora pripremiti drobljenjem i usitnjavanjem. Ovo se može izbeći ukoliko se petro-koks pomeša sa dekantnim uljem. Ovakva sirovina može se, uz male modifikacije, koristiti u konvencionalnim gasifikatorima.

Deasfaltizacija rastvaračem (SDA-Solvent Deasphalting) je proces kojim se iz vakuum ostatka, tačno-tečno ekstrakcijom sa propanom, butanom ili pentanom,

dobija deasfaltirano ulje (DAO) i asfaltenska frakcija (asfalt). DAO je visokoparafinskog karaktera što ga čini odličnom sirovinom za katalitičko krekovanje ili, zbog malog sadržaja metala, pogodnom sirovinom za hidroobradu u cilju dobijanja gasnog i lož ulja zadovoljavajućeg kvaliteta. Prinos DAO se kreće od 50–85 mas.%, što zavisi od karakteristika sirovine i upotrebljenog rastvarača. Ostatak SDA, asfalt, može se, pod određenim uslovima, koristiti za proizvodnju putnih bitumena, dok za druge primene zahteva dodatnu obradu i razređivanje. Gasifikacija asfalta je jednostavnija od gasifikacije petro–koksa zbog lakše manipulacije. Međutim, ukoliko su SDA i gasifikacija nezavisne celine, postoje ograničenja korišćenja asfalta u zavisnosti od dubine deasfaltizacije. Ukoliko se kao rastvarač koristi pentan, prinos DAO je veći, ali je dobijeni asfalt izuzetno težak za manipulaciju, i zahteva dodatno grejanje i razređivanje kako bi se mogao koristiti u gasifikatoru. Ukoliko se pomenuta dva postrojenja procesno i termički integrišu, moguća je veća proizvodnja DAO uz nesmetan rad konvencionalnog gasifikatora i smanjenje ukupnih troškova u odnosu na neintegrisan rad. Integracija može da smanji investicione troškove SDA sa prosečnih 1200 na 550 US\$/bbl (7500 na 3500 US\$/m³) [20, 21]. Takođe, ova integracija omogućava rafinerijama da prerađuju veću količinu sirove nafte lošijeg kvaliteta uz stvaranje dodatnog profita. U pripremi su i patenti integrisanih kompleksa SDA–gasifikacija i SDA–IGCC.

Takođe, interesantna opcija koja se predlaže [21], može biti integracija atmosferske destilacije i gasifikacionog kompleksa. Naime, veliki napredak u metalurgiji omogućio je proizvodnju otpornijih čeličnih legura, tako da novija postrojenja mogu da prerađuju sirovine sa većim sadržajem korozivnih supstanci (soli i sl.). Većina ovih materija je sadržana u ostatku atmosferske destilacije, a njegova gasifikacija ne predstavlja problem. U skladu sa tim, moguće je, procesnim i termičkim integrisanjem sa gasifikacijom, projektovati atmosfersku destilaciju bez odsoljivača, a velika količina energije (vodena para) iz IGCC može se koristiti za predgrevanje sirove nafte, tako da nema potrebe za procesnom peći. Soli koje zaostaju u destilatima mogu se, u daljoj preradi (u striperima), prevesti u amonijum hlorid i ukloniti iz procesa. I ova mogućnost integracije može značajno da smanji investicione troškove atmosferske destilacije.

Odluka o izboru jedne od gore pomenutih opcija integracije gasifikacije i rafinerijske prerade u cilju smanjenja količine rafinerijskog ostatka može se doneti tek nakon detaljne analize, koja mora da koristi i tehnike optimizacije pomoću linearnog programiranja. U principu se ovaj izbor ne može generalizovati. Na primer, neke studije [22] pokazuju da je, za cenu električne energije veću od 0,04 US\$/kWh, najatraktivnija opcija rešavanja problema rafinerijskih ostataka projekat povezivanja visokonverzionog termičkog razređivanja (visbreking) i IGCC. Međutim, ukoliko je cena el. energije manja, 0,035 do 0,040 US\$/kWh, i ukoliko je potražnja za benzina izražena, opcija hidroobrade i katalitičkog krekova-

nja atmosferskog ostatka je jednako ekonomična i atraktivna. Svaka rafinerija mora da izabere optimalan način rešavanja ovog problema uzimajući u obzir, između ostalih, i ove faktore [23]:

- karakteristike sirovih nafte koje će se prerađivati,
- zahtevi tržišta,
- nivo investicija, uključujući i operativne troškove,
- zahtevi za vodonikom i energijom u rafineriji,
- zahtevi za zaštitom životne okoline.

U opštem slučaju, koristi od integracije gasifikacije ostataka i rafinerijskih postrojenja su sledeće [21]:

- povećana fleksibilnost prerade sirove nafte,
- povećanje profitabilnosti smanjenjem ukupnih investicionih troškova,
- smanjenje emisije štetnih materija,
- povećana pouzdanost i efikasnost energetskih i pomoćnih sistema.

POVEZIVANJE SA OKRUŽENJEM

Ukoliko se gasifikacijom u rafineriji proizvodi količina sinteznog gasa koja premašuje potrebe same rafinerije, sintezni gas se može, na već pomenute načine, korisno upotrebiti van granica rafinerije. U nastavku teksta razmotriće se, trenutno najinteresantnije, opcije. To su proizvodnja električne energije i korišćenje sinteznog gasa iz rafinerija za proizvodnju amonijaka i karbamida.

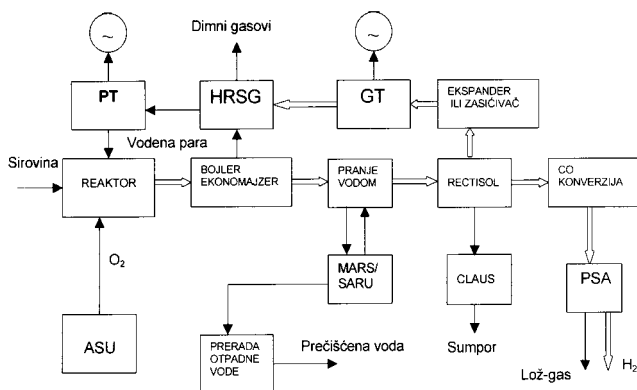
Kogeneracija električne energije i gasifikacija u rafinerijama nafte

Veliki napredak koji je ostvaren u povećanju efikasnosti gasnih turbina u protekle dve decenije omogućio je da se povezivanjem ciklusa gasne i parne turbine stvori trenutno najefikasniji proces za dobijanje el. energije, tzv. kombinovani ciklus. Efikasnost ovakvih sistema je 15–20 % veća od konvencionalnih savremenih sistema zasnovanih na sagorevanju uglja ili koksa, što omogućuje smanjivanje specifičnih troškova goriva i proizvedene količine CO₂ po kWh električne energije.

Osnovni delovi IGCC postrojenja su gasna (GT) i parna turbina (PT) koje pokreću generatore. Gasna turbina se može pokretati sagorevanjem prirodnog gasa ili bilo kojeg drugog pogodnog gasa. U slučaju povezivanja gasifikacije i kombinovanog ciklusa u kompleksno IGCC postrojenje, prečišćeni sintezni gas iz gasifikacije sagorevanjem u gasnoj turbini oslobađa veliku količinu energije. Produkti sagorevanja iz GT služe za proizvodnju pregrejane vodene pare u kotlu–utilizatoru (HRSG–Heat Recovery Steam Generator). Ovi dimni gasovi se mogu direktno izbacivati u atmosferu zbog malog sadržaja SO_x. Dobijena vodena para se upućuje na parnu turbinu gde se vrši dodatna proizvodnja el. energije. Ukoliko je za gasifikaciju odabrana bojler konfiguracija reaktorske sekcije, pregrejana para iz bojlera–ekonomajzera se, takođe, upućuje u parnu turbinu, što dodatno povećava efikasnost IGCC kompleksa. Ipak, oko 2/3 od ukupne snage postrojenja se ostvaruje u gasnoj turbini,

tako da su efikasnost i jedinična snaga kombinovanog bloka uslovljene karakteristikama gasne turbine [24].

IGCC se odlikuje velikom pouzdanošću, a startovanje i postizanje pune snage je veoma brzo i efikasno [20]. Pri projektovanju ovih sistema koriste se najmodernije tehnike dinamičke (nestacionarne) simulacije procesa [25]. Ovakav kompleks postrojenja može da zauzme površinu veću od 10 ha [4]. Na slici 4. prikazana je blok šema IGCC kompleksa sa gasifikacijom (bojler konfiguracija) i proizvodnjom vodonika.



Slika 4. Blok šema IGCC kompleksa za proizvodnju električne energije i vodonika

Figure 4. Block scheme of the IGCC complex for the production of electric power and hydrogen

Moderni IGCC kompleks može da ima ukupnu energetska efikasnost i do 60 %, što ga čini do sada najefikasnijom toplotnom mašinom [26, 27]. Neto proizvodnja el. energije u IGCC kompleksu sa gasifikacijom tipičnog vakuum ostatka je 4,8 MW/t sirovine za kvenč konfiguraciju, ili 5 MW/t sirovine za bojler konfiguraciju [15]. Emisije štetnih gasova, SO₂ i NO_x, kao i čestica, su ispod dozvoljenih granica [3, 4], što IGCC čini trenutno najčistijom tehnologijom za proizvodnju većih količina el. energije, koja koristi sagorevanje fosilnih goriva.

Generalno, specifična cena IGCC kompleksa je u funkciji njegove veličine. Veća postrojenja imaju manju specifičnu cenu i obrnuto [27], ali za komplekse veće od 500 MW ova zavisnost je manje izražena zbog većeg broja skupih delova opreme (reaktori, turbine i sl) [23]. Specifična cena se, za gasifikaciju rafinerijskog ostatka, može kretati od 900 US\$/kW instalirane snage [10] do 1500 US\$/kW instalirane snage [22]. Cena umnogome zavisi od lokalnih uslova i odabrane tehnologije, a isplativost projekta je veća što je cena sirovine manja, tj. što su troškovi proizvodnje el. energije manji, i što je cena el. energije na deregulisanom tržištu veća [22].

Kogeneracija el. energije, amonijaka i karbamida [1, 28]

Proces gasifikacije teških naftnih frakcija za dobijanje vodonika, tj. amonijaka, iz sinteznog gasa koristi se u svetu već skoro 50 godina. U 1950/60-tim godinama ovaj proces je imao značajan udeo u proizvodnji vodonika.

Međutim taj udeo je bio u stalnom opadanju, tako da se danas parcijalnom oksidacijom rafinerijskih ostataka dobija samo 3% vodonika, a ostala količina se dobija reformovanjem prirodnog gasa (83%) i primarnog benzina (14%) pomoću vodene pare [12]. Faktori koji su navedeni u uvodnim razmatranjima mogli bi da utiču na porast značaja gasifikacije ostataka u svrhu proizvodnje amonijaka, odnosno karbamida.

U slučaju postojanja mogućnosti proizvodnje velike količine sinteznog gasa u nekoj rafineriji, višak sinteznog gasa se može, pored proizvodnje el. energije u IGCC kompleksu, iskoristiti i za proizvodnju amonijaka i karbamida. Gasifikacijom jedne tone vakuum ostatka može se dobiti 3,0–3,5 tone karbamida. Ovakav projekat, uključujući izgradnju IGCC gasifikacionog kompleksa za preradu 1700 t/dan vakuum ostatka i fabrike karbamida (1750 t/d), može da košta i do 600 miliona US\$, uz internu stopu rentabilnosti (IRR) 14–15 % [28]. Ukoliko se u blizini rafinerije već nalazi fabrika veštačkog đubriva, ekonomski pokazatelji za jedan ovakav projekat bi sigurno bili povoljniji.

MOGUĆNOSTI PRIMENE GASIFIKACIJE TEŠKIH NAFTNIH FRAKCIJA U NIS-RNP

NIS-RNP je rafinerija konverzionog tipa sa instaliranim kapacitetom prerade sirove nafte od 4,8 miliona t/god. Struktura procesnih postrojenja za preradu atmosferskog i vakuum ostatka (VO), katalitičko krekovanje i visbreking, omogućava relativno povoljan odnos dobijenih "belih" i "crnih" derivata. Pri optimalnom vođenju procesa može se dobiti i manje od 20 % crnih derivata (lož ulja i bitumena), što je dobar odnos, čak i za rafinerije u Zapadnoj Evropi. Međutim, kvalitet ovih derivata, koji je usklađen sa JUS standardima, mnogo je lošiji od kvaliteta propisanog standardima EU. Takođe, emisije štetnih materija u NIS-RNP, koje se javljaju pri preradi nafte, mnogo su veće nego što je to dozvoljeno najnovijim propisima za zaštitu životne sredine, u svetu i kod nas.

Da bi NIS-RNP uskladila svoj rad sa najnovijim standardima u Evropi potrebno je, u prvom redu, obezbediti značajne količine vodonika za hidroobradu derivata i povećati energetska efikasnost procesa. Ovo su najneophodniji koraci koji bi mogli omogućiti uključivanje NIS-RNP u EU tržište naftnih derivata, odnosno osigurati njen opstanak na tržištu.

U cilju sagledavanja mogućnosti primene gasifikacije radi obezbeđenja gore navedenih imperativa u uslovima prestanka ili smanjenja potražnje za loživim uljima, izvršena je preliminarna analiza primene gasifikacije teških frakcija nafte, i to u više varijanti proizvodnje usklađenih sa maksimalnim kapacitetom prerade u NIS-RNP. Slučajevi koji su odabrani su:

1. gasifikacija ukupne količine VO (2200 t/d)
2. gasifikacija 50 % VO (kada visbreking radi sa 50 % kapaciteta)

3. gasifikacija ostatka dubokog termičkog krekovanja (DTC, 67% konverzije VO)

4. gasifikacija ostatka deasfaltizacije (SDA, 50% i 75% deasfaltizacija VO)

Osnovne pretpostavke o prosečnim prinosima produkata i specifičnim investicionim troškovima, koje su poslužile za pomenutu preliminarnu analizu, su sledeće:

Prinosi

Sintezni gas:	2700 Nm ³ /t sirovine.
Vodonik:	2500 Nm ³ /t sirovine.
El. energija:	5 MW/t sirovine.
Vodena para:	2,1 t/t sirovine.
Sintetička nafta:	5000 Nm ³ sin. gasa/t sint. nafte.
Amonijak:	1900 Nm ³ sin. gasa/t amonijaka.

Cene

Cena postrojenja za proizvodnju sintetičke nafte:	190000 \$/ m ³ /d [17].
Cena IGCC postrojenja:	1200–1500 \$/kW [10,20,21].
Cena postrojenja za proizvodnju vodonika (POX):	130000 \$/t/d [12].
Cena SDA postrojenja:	7000 \$/t/d [20, 21].
Cena rekonstrukcije Visbreking postrojenja na DTC:	10 miliona \$.

Varijante proizvodnje za pojedine slučajeve su prilagođene količinama dobijenog sinteznog gasa. Osnovni uslov koji sve ove varijante moraju da zadovolje je proizvodnja najmanje 50000 Nm³/h čistog vodonika za potrebe hidroobrade u NIS–RNP. Preliminarna analiza je, za sada, ograničena samo na razmatranje prinosa mogućih proizvoda koji bi se dobijali pojedinim varijantama proizvodnje, kao i osnovnih investicionih troškova ($\pm 10\%$). Ovi prinosi i investicioni troškovi su prikazani u tabeli 3. Za detaljniju tehnoekonomsku analizu ovih, ili sličnih, varijanti gasifikacije potrebno je imati jasnije definisane tržišne uslove, kao i jasna strateška opredeljenja države u sektoru energetike.

Pošto je realno očekivati da će i u narednoj deceniji još uvek postojati određena potražnja za loživim uljima, a i neizvesno je stanje tržišta električne energije, evidentno je da se još ne može uvesti potpuna konverzija VO u NIS–RNP. Dobijeni prinosi i investiciona ulaganja pokazuju da bi za NIS–RNP, zbog relativno manjeg nivoa osnovnih investicija (90–150 miliona US\$), najinteresantniji slučajevi korišćenja gasifikacije bili gasifikacija 50% VO ili ostataka DTC i SDA za varijante bez proizvodnje električne energije, uz uslov da se povećana količina motornih goriva može valorizovati na tržištu.

Tabela 3. Prinosi i investicioni troškovi za slučajeve korišćenja gasifikacije u NIS–RNP

Table 3. Yields and investment costs for the cases of gasification utilization in NIS–RNP

SLUČAJ	Gasifikacija ukupne količine VO			Gasifikacija 50% VO (Visbreking radi sa 50% kapaciteta)		Gasifikacija ostatka DTC (67% konver.)	Gasifikacija ostatka deasfaltizacije (SDA 50 % i 75 % deasfaltizacije)		
	– vodonik – električna energija	– vodonik – električna energija – amonijak	– vodonik – sintetička nafta	– vodonik – električna energija	– vodonik – sintetička nafta	– vodonik	– vodonik – električna energija	– vodonik – sintetička nafta	– vodonik
ULAZ									
Sirovina (t/d)	2200	2200	2200	1100	1100	700	1100	1100	550
Kiseonik (t/d)	2200	2200	2200	1100	1100	700	1100	1100	550
Vodena para (t/d)	1100	1100	1100	550	550	350	550	550	275
IZLAZ									
Vodonik za RNP (Nm ³ /h)	55000	55000	55000	65000	65000	73000	65000	65000	52000
El. energija (MW)	350	150	–	100	–	–	100	–	–
Vodena para (t/d)	4600	4600	4600	2300	2300	1470	2300	2300	1150
Višak sinteznog gasa (Nm ³ /h)	–	80000	187500	–	54000	–	–	54000	–
Amonijak u HIP-u (t/d)	–	1000	–	–	–	–	–	–	–
Sintetička nafta (t/d)	–	–	900	–	260	–	–	260	–
OSNOVNE INVESTICIJE (10 ⁶ US\$)	400–480	240–260	250–300	150	150	100–110	160	160	90

Ukoliko bi prestala potražnja za loživim uljima, opravdano je da se primeni gasifikacija ukupne količine VO, ali, ukoliko se tržište električnom energijom ne liberalizuje, samo za varijante bez prodaje električne energije. Zbog blizine fabrike veštačkih đubriva (HIP–Azotara) i postojanja infrastrukture najpovoljnija varijanta bi, u ovom slučaju, mogla biti plasman sinteznog gasa u HIP–Azotaru. Opravdanost varijante proizvodnje sintetičkih goriva bi se mogla proceniti na osnovu kriterijuma moguće uštede u investicijama za postrojenja za hidroobradu rafinerijskih derivata, u prvom redu gasnog ulja za proizvodnju dizel goriva.

Ukoliko bi se tržište električne energije u SRJ liberalizovalo, a međusobni odnosi cena kWh, sirove nafte i prirodnog gasa bili povoljniji, opravdano je razmatrati izgradnju IGCC kompleksa za proizvodnju i prodaju što veće količine električne energije, posebno zbog relativno loše perspektive elektoprivrede u Srbiji zasnovane na korišćenju lignita.

ZAKLJUČAK

Gasifikacija teških naftnih frakcija je proces koji, u svetlu sve strožijih propisa za zaštitu životne okoline, može bitno da doprinese, na posredan i neposredan način, smanjenju emisija štetnih materija, u prvom redu SO_x i čestica. Takođe, veća energetska efikasnost ovog procesa u odnosu na konvencionalne doprinosi smanjenju emisije CO₂, a u većini slučajeva doprinosi i ekonomičnijem radu rafinerije koja se opredeli za ovakav način smanjenja proizvodnje loživih ulja.

Proizvodnja sinteznog gasa pruža i velike mogućnosti u pogledu raznovrsnosti proizvoda koji se mogu dobiti, a od optimalnog izbora strukture gasifikacionog kompleksa, koji umnogome zavisi od lokalnih uslova, zavisi i ekonomičnost rada cele rafinerije. Ovo se posebno može odnositi na NIS–RNP, u kojoj, zbog blizine petrohemijskog kompleksa i fabrike veštačkih đubriva, primena gasifikacije može pokazati veoma povoljne ekološke i ekonomske efekte.

LITERATURA

- [1] Strelzoff S., Partial oxydation for syngas and fuel, *Hydrocarbon processing*, **53** (12) (1974) 79–87.
- [2] Gasification Technologies Council (2000), *News*, <http://www.gasification.org>
- [3] Gasification Technologies Council (2000), *The Technology*, <http://www.gasification.org>
- [4] Farina G. L., Bressan L., IGCC Capital Cost and Performance, *Gasification Technologies Conference*, 1998, <http://www.gasification.org>
- [5] Dickenson R.L., Biasca F.E., Schulman B.L., Johnson H.E., Refiner options for converting and utilizing heavy fuel oil, *Hydrocarbon Processing*, **76** (2) (1997) 57–62.
- [6] Lery B., Economic & Technical Options for Residue Conversion, IFP–ENSPM, Budimpešta, oktobar 1999.
- [7] Terrible J., Shahani G., Gagliardi C., Baade W., Bredehoff R., Ralston M., Consider using hydrogen plants to cogenerate power needs, *Hydrocarbon Processing*, **78** (12) (1999) 43–50.
- [8] Paffenbarger J., Despite increasing refinery power production, oil fired generation is declining, *Oil & Gas Journal*, **95** (28) (1987) 35–40.
- [9] Salinas L., Bork P., Timm E., Gasification of Chlorinated Feeds, *Gasification Technologies Conference*, 1999, <http://www.gasification.org>
- [10] Gas Processes '98, *Hydrocarbon processing*, **77** (4) (1998) 87–134.
- [11] Liebner W.W., MPG–Lurgi/SVZ Multi Purpose Gasification, a New and Proven Technology, *Lurgi (I–Gas–Chemie) promotivni materijal*
- [12] Zwiefelhofer U., A cheaper route to hydrogen, *Int. J. of Hydroc. Engin.*, **4** (6) (1999) 64–69.
- [13] Zuideveld P.L., Posthuma S.A., van Dongen F.G., Initial Operation of the Shell Pernis Residue Gasification Project, *Gasification Technologies Conference*, 1998, <http://www.gasification.org>
- [14] Stevančević D. (1980), *Petrohemija, Knjiga I, Tehnološki fakultet, Novi Sad*
- [15] Lurgi Öl und Gas Chemie (2000), *Gas Technology, Synthesis Gas Production*, <http://www.lurgi.com>
- [16] Thomas V., Revolution in the natural gas industry?, *Int. J. of Hydroc. Engin.*, **4** (5) (1999) 12–17.
- [17] Agee M.A., Converting natural gas into liquid fuels, *Petroleum Technology Quarterly*, Summer 1997, p. 107–111
- [18] Schrijvers F.A.M., van den Bosch P.J.W.M., Douwes B.A., Thermal conversion in power integrated refinery schemes, *Petroleum Technology Quarterly*, Autumn 1999, p. 89–93
- [19] Jabulowsky P., Leuna 2000: an example of refinery plant engineering, *Petroleum Technology Quarterly*, Spring 1998, p. 21–29
- [20] Wallace P.S., Anderson M.K., Rodarte A.I., Preston. W.E., Heavy Oil Upgrading by the Separation and Gasification of Asphaltenes, *Gasification Technologies Conference*, 1998, <http://www.gasification.org>
- [21] Penrose C.F., Wallace P.S., Kasbaum J.L., Anderson M.K., Preston W.E., Enhancing Refinery Profitability by Gasification, *Hydroprocessing & Power Generation, Gasification Technologies Conference*, 1999, <http://www.gasification.org>.
- [22] Brkić D., Cooperberg D.C., Recent Cost Reductions Increase IGCC Competitiveness, *Gasification Technologies Conference*, 1999, <http://www.gasification.org>
- [23] Feintuch H.M., Negin K.M., (1997), *FW Delayed–coking process, Bottom of the barrel processing*, *Handbook of petroleum refining processes*, Chapter 12.2, McGraw–Hill, 1997, p. 12.25–12.82.
- [24] Pavlović N.V. (1999), *Kombinovani gasno–parno blok u elektoprivredi, Energija, Zbornik radova ENYU '99*, 1999, p. 220–224
- [25] Depew C., Martinez A., Collodi G., Meloni R., Dynamic simulation for IGCC process and control design, *Hydroc. Proces.*, **77** (1) (1998) 107–116.
- [26] Kwon S.–H., Shin J.–W., Heaven D.L., Condorelli P., Hydrogen production alternatives in an IGCC plant, *Hydroc. Proces.*, **78** (4) (1999) 73–76.

[27] Šuk N., Petrović M., Rosić B., Kombinovana postrojenja gasne i parne turbine, toplotne šeme, parametri i ekonomičnost, Energija, Zbornik radova ENYU '99, 1999, p. 239-243.

[28] Kobayashi Y., Yoshimitsu T., Umesh K.R., Integrated refinery and power with fertiliser coproduction, Petroleum Technology Quarterly, Spring 1997, p. 41-45.

SUMMARY

(Professional paper)

GASIFICATION OF CRUDE OIL HEAVY FRACTIONS AND ITS POSSIBLE USES IN REFINERIES

Miroslav Santrač, Ozren Očić, Branislav Radovanović
NIS–Pančevo Petroleum Refinery, Pančevo

The great changes that have been happening in the world petroleum industry since the end of the eighties, as well as the liberalization of the electric power market, had as an effect that, among other things, the gasification of crude oil heavy fractions became of vital interest to many oil companies. This process, which is based on the non-catalytic partial oxidation of hydrocarbons, is used for the production of a hydrogen and carbon monoxide mixture, so-called synthesis gas. The gasification of crude oil heavy fractions (refinery residues) can be usefully applied in refineries for obtaining hydrogen, which is increasingly necessary for the processes of product hydrotreatment, as well as for the production of synthetic fuels, chemicals, steam and electric power. This paper places the greatest emphasis on the analysis of the technical-technological characteristics of modern refinery residue gasification processes, based on literature data. The first part of the paper deals with the description of the refinery residue gasification technology with simplified drawings of reactor sections and a block scheme of the gasification complex for hydrogen production. The second part of the paper presents, also based on literature data and world experiences, the possibilities of integrating refinery residue gasification into the refinery processing structure and some of the possibilities that gasification offers for connecting the refinery with its surroundings. Finally, a preliminary analysis was performed regarding the possibility of applying the refinery residue gasification process together with some residue conversion processes which could be used at the NIS–Pančevo Petroleum Refinery. Refinery residue gasification is a process which, due to its considerable flexibility in terms of feedstock and obtained products, can very successfully be technologically integrated into the refinery processing structure, and which, under ever more difficult economic conditions, enables maintaining or even increasing profits.

Key words: gasification • Crude oil heavy fractions • Partial oxidation • Synthesis gas • Vacuum residue conversion • Cogeneration •
Ključne reči: gasifikacija • Teške frakcije nafte • Parcijalna oksidacija • Sintezni gas • Konverzija vakuum ostatka • Kogeneracija •

