



SADRŽAJ

Uvod - tehnološka shema procesa

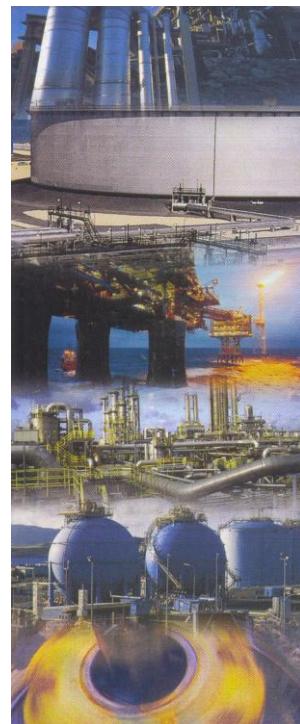
GTL - prednosti i nedostaci

Dobivanje sinteznog plina

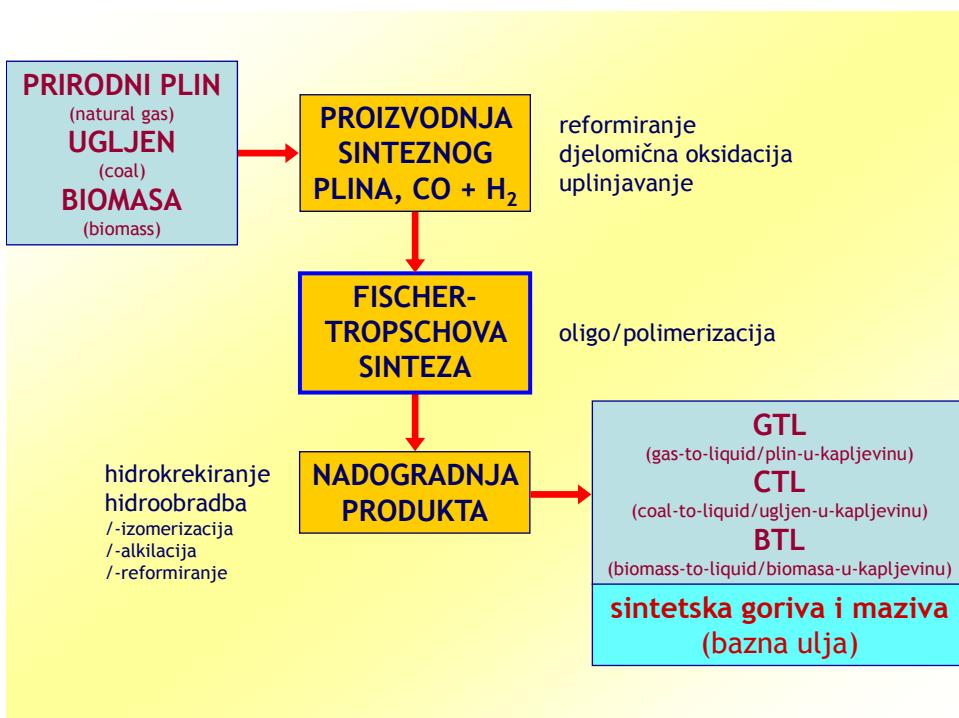
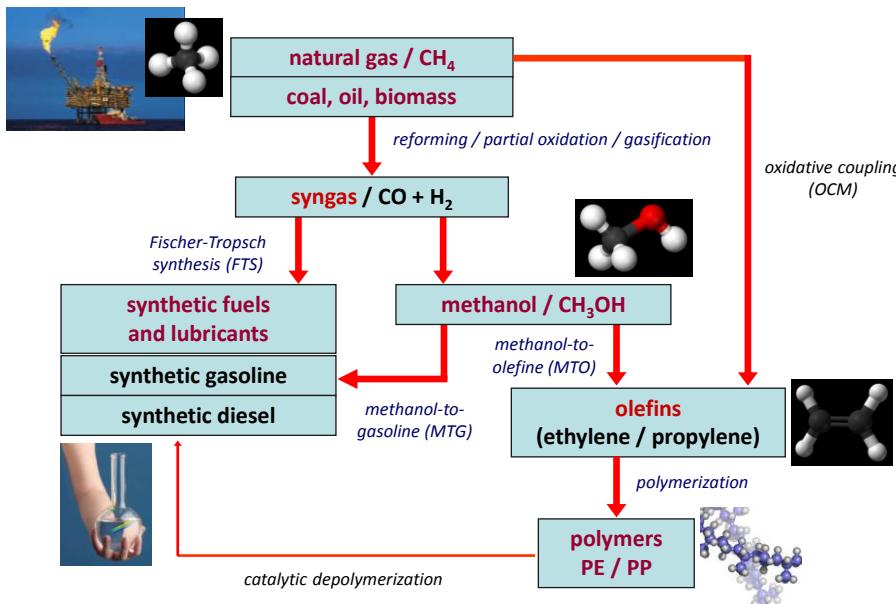
Fischer-Tropschova sinteza

Rješenja i tehnologije konkurentne GTL-u

Zaključak



Petrochemical Industry – New (21st century) Routes



Prednosti i poticaj novom razvitu GTL / CTL / BTL tehnologije (Fischer-Tropschove sinteze)

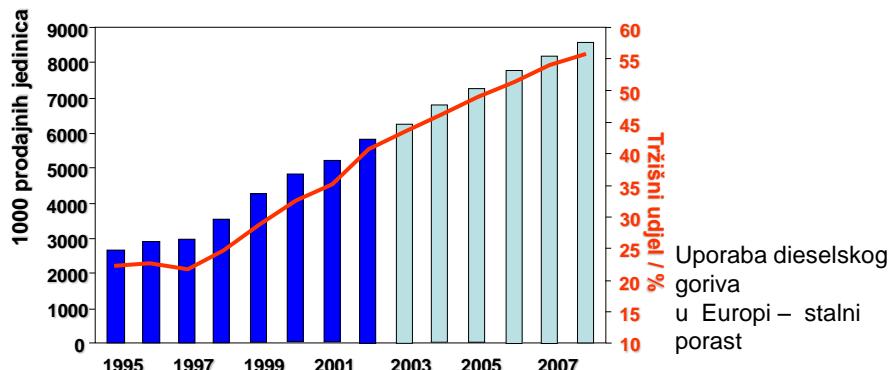
- ekološki usmjereno zakonodavstvo (strožiji zahtjevi)
- dobivanje visokoučinkovitih i ultra-čistih sintetskih goriva i baznih ulja bez (ili s veoma malim udjelima) sumporovih spojeva, aromatskih ugljikovodika i teških metala
- GTL bazna ulja - usporediva s grupom IV. baznih ulja, odnosno sintetskim poli(alfa-olefinima) (PAO).

Visoka kvaliteta GTL baznih ulja vrlo dobro je uskladena s današnjim potrebama tržišta (motori s niskim NO_x) gdje se sve više traže visoko učinkovita rafinerijska i sintetska bazna ulja (grupe II – IV) = čistija i homogenija, niže ν , dulji period izmjene.

Dieselsko gorivo	do 2009	2009	GTL
Sumpor / ppm	50	10	0
Aromatski CH / %	oko 30	do 30	0
Cetanski broj	oko 45	oko 45	> 74

Politika industrijski razvijenih zemalja, posebice EZ, promiče uporabu *ultra-čistih* dieselskih goriva i tehnološka poboljšanja diesel-motora:

- vozila na dieselsko gorivo troše 15-30 % manje goriva
- diesel-motori zahtijevaju manje održavanja i dulje su vijeka trajanja
- veća učinkovitost smanjuje potrošnju goriva i količinu ispuštenih štetnih plinova (CO₂)



Izvor: AID: Diesel Car Prospects to 2008; Nov, 2002

Dodatne prednosti primjene GTL / CTL / BTL tehnologije (Fischer-Tropschove sinteze)

- nisu potrebne izmjene postojeće infrastrukture
(tankeri, cjevovodi, crpke, tankovi, cisterne)
- velike rezerve niskovrijednih sirovina, ugljena i prirodnog plina
- postrojenja se lako mogu prilagoditi za proizvodnju goriva za gorivne članke / elektrokemijske motore s velikim sadržajem vodika

Nedostaci procesa

- (1) vrlo visoka nova ulaganja (u mldr. US\$)
- (2) povećani troškovi proizvodnje
- (3) veliki utjecaj na tržište - sadašnja potražnja za visokoučinkovitim mazivima može se podmiriti samo jednim GTL postrojenjem velikog kapaciteta (obujma) proizvodnje baznih ulja
- (4) zbrinjavanje CO₂ (dodatni troškovi i nameti)

Proizvodnja sinteznog plina

Sintezni plin (synthesis gas, syn-gas) - smjesa ugljikova monoksida i vodika u raznim omjerima, najčešće CO / H₂ = 1 / 2.
Naziv potječe od njegove uporabe u brojnim sintezama kemijskih proizvoda.

Izravno najviše služi za dobivanje metanola (CO / H₂ = 1/2), zatim, u procesima hidroformilacije (okso-alkoholi, CO / H₂ = 1/1) kao i za dobivanje smjesâ ugljikovodika, Fischer-Tropschovom sintezom (CO / H₂ = 2/1).

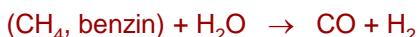
Također, može se razdvojiti u sastavnice, vodik i ugljikov monoksid. Vodik najviše služi za proizvodnju amonijaka (N₂ / H₂ = 1/3) i u rafinerijskoj preradbi nafte, dok se izdvojeni ugljikov monoksid najviše upotrebljava u procesima karbonilacije (octena kiselina, polikarbonati, diizocijanati).

Procesi dobivanja

Sastav sinteznog plina izravno ovisi o sirovini, s tim da je najveći prinos na vodiku pri preradbi metana. Tri su temeljna postupka dobivanja:

a) *Parno reformiranje*

Katalitički proces, jednostavan i ekonomičan, samo "lake" sirovine, ponajprije CH_4 i u manjem obimu primarni benzin:



Sirovini je potrebno prethodno ukloniti katalitičke otrove ($\text{S} < 1 \text{ mg kg}^{-1}$).

b) *Djelomična (parcijalna) oksidacija*

"Teške" sirovine: loživo ulje, ostaci destilacije nafte, nafta; sadrže velike udjele sumporovih spojeva pa njihovo prethodno uklanjanje nije ekonomično. Stoga se postupak provodi bez katalizatora, pri visokim temperaturama.

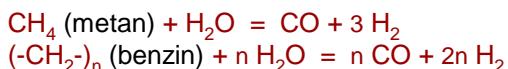
c) *Upljavljavanje ugljena*

Reakcijom ugljena s vodenom parom pri visokim temperaturama nastaje tzv. *voden plin*.

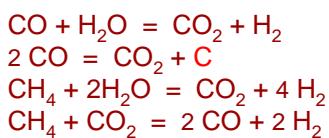
1. Proces parnog reformiranja

- danas najvažniji postupak dobivanja sinteznog plina od nižih ugljikovodika (metan, benzin) i vodene pare, endotermnom reakcijom uz heterogene katalizatore, $\text{Ni} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$, pri visokoj temperaturi $700\cdots 800^\circ\text{C}$ i tlaku oko 20 bara.

Temeljna reakcija



Sporedne reakcije



Ukupni proces parnoga reformiranja sastoji se od dvije cjeline:

- uklanjanje sumporovih spojeva iz sirovine,*
- pretvorba u sintezni plin.*

2. Proces djelomične oksidacije (nepotpunog izgaranja)

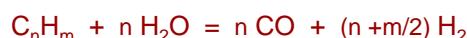
- gotovo sve ugljikovodične sirovine – metan, plinsko ulje, sirova nafta. Najčešće plinska - loživa ulja (jeftina u usporedbi s prirodnim plinom).
- sadrže veće udjele sumporovih spojeva (3…4 %) - prihvativi su samo nekatalitički procesi.

Temeljne reakcije:

- 1) djelomična oksidacija ($\Delta H = -$)



- 2) reakcija hidratacije ($\Delta H = +$)



Sporedne reakcije:

- 1) nastajanje koksa



- 2) potpuno izgaranje



Procesni uvjeti: 1200…1500 °C, 30…80 bar.



RAZVITAK TEHNOLOGIJA

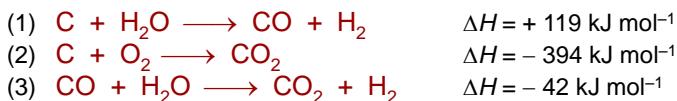
Proces djelomične oksidacije (nepotpunog izgaranja)

- uporaba zraka umjesto O_2

3. Upljinjavanje ugljena

- nekad najzastupljeniji proces dobivanja sinteznog plina (do 1960.)
- dio ugljena (30···40 %) u potpunosti izgara (zato se postupak provodi uz smjesu $O_2 / H_2O = 1 / 1$) što osigurava reakcijsku toplinu za endotermnu reakciju nastajanja smjese CO / H_2 .

Temeljne reakcije:



Endotermna reakcija uplinjavanja ugljena zahtijeva veliki utrošak energije potrebne za temeljnu reakciju (1), a također je potrebna i vrlo visoka temperatura (900···1000 °C) za odgovarajuću ukupnu brzinu reakcije, što se osigurava spaljivanjem ugljena, reakcija (2).

Premda je cijena sirovine, ugljena, prema drugim sirovinsama relativno niska, postupak je ekonomičan samo uz vrlo velike proizvodne kapacitete i istodobne primjene "na licu mjesta" (uz nuklearne elektrane, ugljenokopi u Južnoj Africi - "Sasol proces").

Projekt FutureGen

"Today I am pleased to announce that the United States will sponsor a \$1 billion, 10-year demonstration project to create the world's first coal-based, zero-emissions electricity and hydrogen power plant..."



George W. Bush
27. veljače, 2003.

...veljača, 2008:

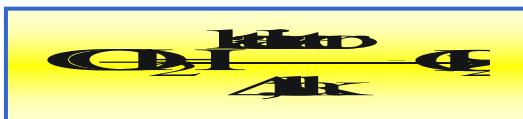
"Instead, the DOE hopes to help industry add carbon-capture-and-storage capability to advanced coal plants already in the works."

Sastav sinteznog plina u ovisnosti o vrsti sirovine i procesu

Sirovina (proces)	Sastav sinteznog plina					
	H ₂	CO	H ₂ / CO	CO ₂	N ₂ + Ar	CH ₄
Metan (parno reformiranje)	75,7	15,5	5	8,1	0,2	0,5
Teško plinsko ulje (djelomična oksidacija)	46,7	47,3	1	4,3	1,4	0,3
Ugljen (uplinjavanje)	31	68	0,5	1,0	-	-

Fischer-Tropschova sinteza

Fischer-Tropschova sinteza (FTS) razumijeva postupak dobivanja smjese alifatskih ugljikovodika katalitičkom reakcijom ugljikova monoksida i vodika (sinteznog plina):



Franz Fischer
(1877. - 1947.),
profesor kemije na
Berlinskom sveučilištu i
ravnatelj Instituta za
istraživanje ugljena



Hans Tropsch
(1889. - 1935.),
suradnik

Povijesni pregled

1915. F. Bergius (Technische Hochschule, Hannover, Njemačka); hidriranjem suspenzije ugljene prašine u mineralnom ulju uz praškasti katalizator, pri oko 400 °C dobio smjesu nižih ugljikovodika, uz iskoristivost od oko 50 %



Friedrich Bergius - Nobelova nagrada, zajedno s C. Boschom, 1931. godine
"za razvitak katalitičkih reakcija"

1923. F. Fischer i H. Tropsch (Kaiser Wilhelm Institut, Mülheim, Njemačka) uspjeli su pretvorbom sinteznog plina dobiti smjesu nižih ugljikovodika (sintetički benzin) pri niskom tlaku (7 bara), prema Bergiusovu procesu:



Pri tlaku višem od 150 bara nastaje smjesa ugljikovodika i kisikovih spojeva kao što su alkoholi, kiseline i esteri. *Katalizator* - Fe strugotine obrađene alkalijama, a kasnije i drugi metali, posebice Co, Ni i Ru.

- 1927. FTS-postupak, komercijalizira ga I. G. Farbenindustrie, Leuna Werke, Njemačka.
- 1939. Poboljšan FTS-postupak, Ruhr Chemie, Njemačka: atmosferski tlak i temperatura 180–200 °C, reaktor 5 m³ i jedna tona Co-katalizatora; proizvodi:
 - plin (C₁–C₄, 30 %), benzin (*t_v* do 200 °C, 40 %) dieselsko gorivo (*t_v* 200–320 °C, 20 %), parafinski voskovi (10 %).
- 1944. Proizvedeno je 600·10³ t sintetičkog benzina u pogonu Leuna Werke, Merseburg, Njemačka (Njemačka: 16000 bpd, Japan: 1500 bpd).
Cijena sintetičkog benzina 2–3 puta viša od benzina iz nafta.
- 1947 – 1952. Premještanje njemačkih postrojenja u SAD; Texaco: 120 bpd
- 1955. JAR, postrojenje Sasol 1 (Fe katalizator): 8000 bpd

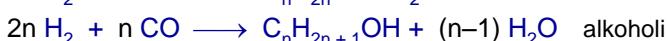
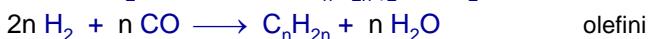
Danas

Usavršenim FTS-postupkom proizvodi se sintetički benzin u Južnoafričkoj Republici, dvama postupcima, tzv. *Sasol* i *Synthol* procesima, a sintezi plin se dobiva od ugljena ili prirodnoga plina.

Fischer-Tropschove reakcije

- pretežito nastaju ravnolančani ugljikovodici ($-\text{CH}_2-$), u manjoj mjeri i oksidacijski proizvodi i granati CH sekundarnim izomerizacijskim reakcijama

Temeljne reakcije:



- sve reakcije egzotermne; približno jednake vrijednosti entalpije,
 $\sim \Delta H = -200 \text{ kJ mol}^{-1}$

Sporedne reakcije:

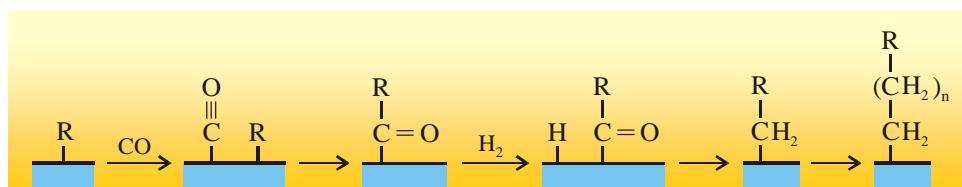


Reakcijski mehanizam FTS

- oligo/polimerizacija u kojoj su CO i H_2 monomeri
- reakcijski stupnjevi:

1. adsorpcija CO i H_2 na površinu katalizatora
2. disocijacija H_2
3. redukcija vodikom
4. rast lanca mehanizmom "umetanja" između alkilne skupine i metala
(slično mehanizmu polimerizacije α -olefina uz Ziegler-Natta-katalizatore)

Hidrogenacijom CO u skupine $-\text{CH}_2-$ povećava se alkilna skupina za jedan C-atom:

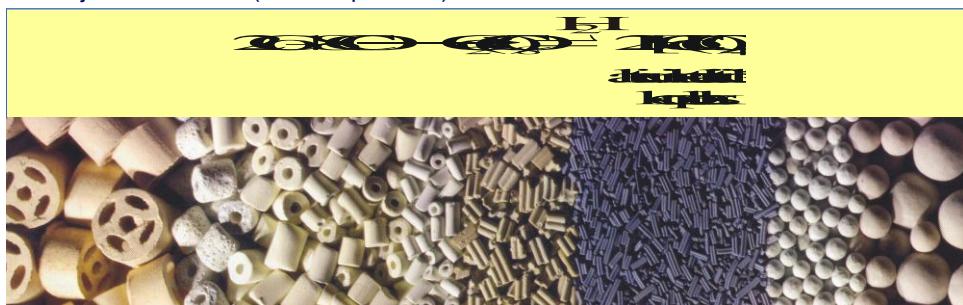


FTS-katalizatori velike djelotvornosti: Fe, Ni, Co, Ru, Rh.

Metal	Jedinična cijena	Metal	Jedinična cijena
Fe	1	Ru	35000
Ni	55	Pt	190000
Co	325	Rh	320000

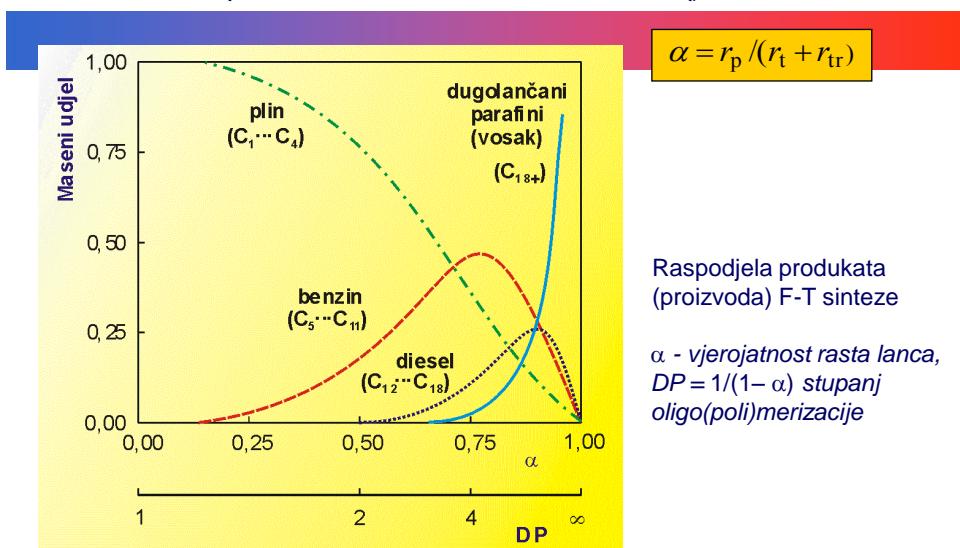
Nedostatak Fe-katalizatora: povećano nastajanje ugljika (koksa) pri visokim radnim temperaturama i njegovo taloženje na površini katalizatora (deaktivacija).

Noviji katalizator Co (niže temperature):



Raspodjele molekulske masa FTS-proizvoda slijede

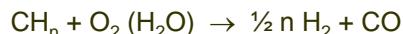
Anderson-Schulz-Floryevu raspodjelu, $w_n = n(1-\alpha)^2 \alpha^{n-1}$, budući da ovise o vrijednostima omjera brzine propagacije (r_p) i sume brzina zaustavljanja (r_t) i brzine prijenosa lančane reakcije (r_{tr}):



Cjeloviti GTL proces:

prirodni plin se prevodi u visokovrijedne kapljevite proizvode

1) proizvodnja sinteznog plina



2) Fischer-Tropschova sinteza

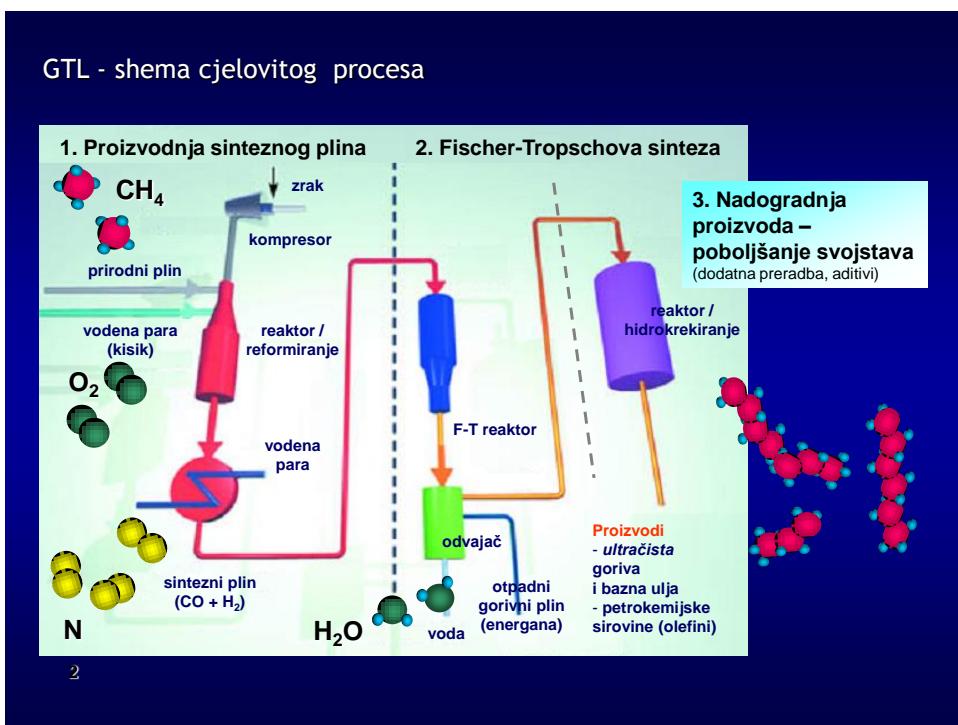


3) naknadna preradba (fizikalna, kemijska) – nadogradnja / poboljšanje svojstava dobivenih proizvoda



Ključni momenti procesa:

- objedinjena energijska bilanca
- čišćenje sinteznog plina
 - sprječava deaktivaciju katalizatora nečistoćama (NH_3 , HCN)
- katalizator - deaktivacija
 - Fe / Co katalizatori
- vrsta sirovine



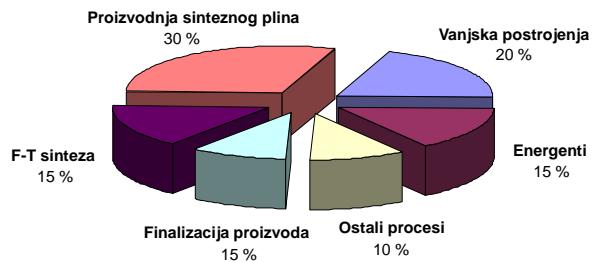
Procesni uvjeti i sastav proizvoda FTS

Uvjeti i proizvodi	Sasol proces (Lurgi)	Synthol proces (Kellog Co.)
Temperatura / °C	225	330
Konverzija / %	65	85
H ₂ / CO	1,7	2,8
C ₁ ...C ₄	21,1	51,0
C ₅ ...C ₁₂	19,0	31,0
C ₁₃ ...C ₁₈	15,0	5,0
C ₁₉ ...C ₃₁ (bazno ulje)	41,0	6,0
Kisikovi spojevi	3,9	7,0

cijevni reaktor s nepokretnim katalitičkim slojem

reaktor s vrtložnim (fluidiziranim) katalitičkim slojem

Tipična struktura kapitalnog ulaganja u GTL postrojenje

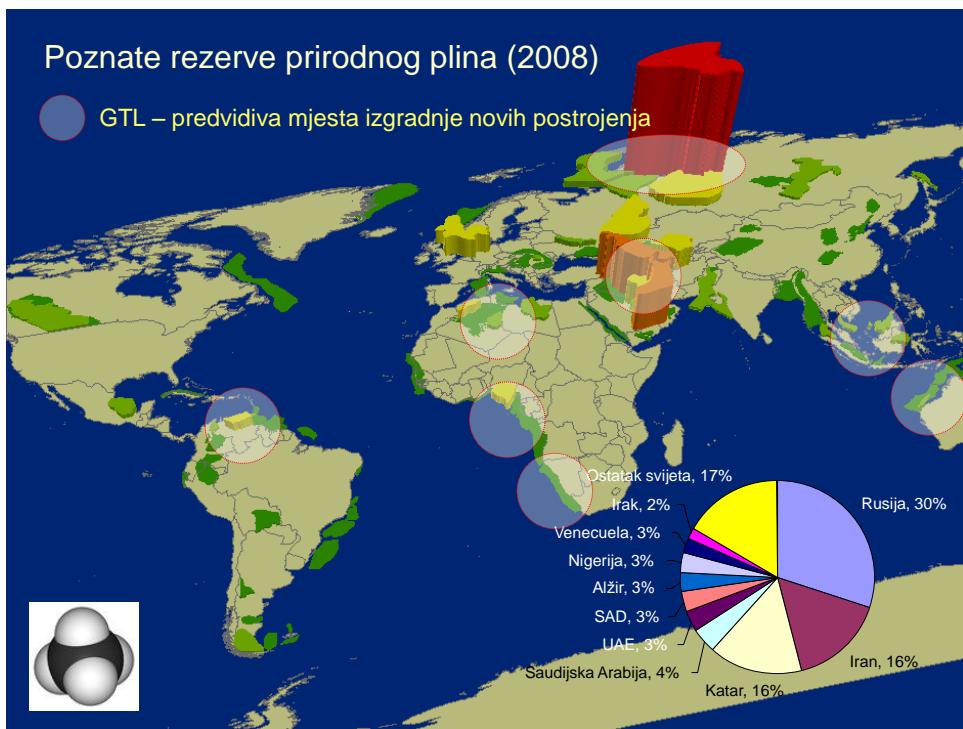


GTL – današnje stanje

2012: 200.000 bpd (c.a. 30.000 t); 2030: 0,65 mil bpd GTL + 1,1 mil bpd CTL

<u>Projekt / Tvrтka</u>	<u>Kapacitet</u> bpd (barela na dan)	<u>Stanje</u>	<u>Napomena</u>
ORYX	34,000	u proizvodnji	51% QP / 49% Sasol (Qatar)
EGTL	34,000	u proizvodnji	75% CNL / 25% NNPC (Nigeria)
Shell	70,000	u izgradnji	Qatar - 2009
	70,000	u izgradnji	Qatar - 2011
ConocoPhillips	80,000	LOI	Qatar - 2009
	80,000	LOI	Qatar
ExxonMobil	102,000	u izgradnji	Qatar - 2008
Marathon	100,000	LOI	Qatar
Sasol Chevron	65,000	MOU	Qatar, ORYX - proširenje - 2009
	130,000	LOI	Qatar - 2010
		LOI	Qatar, Bazna ulja

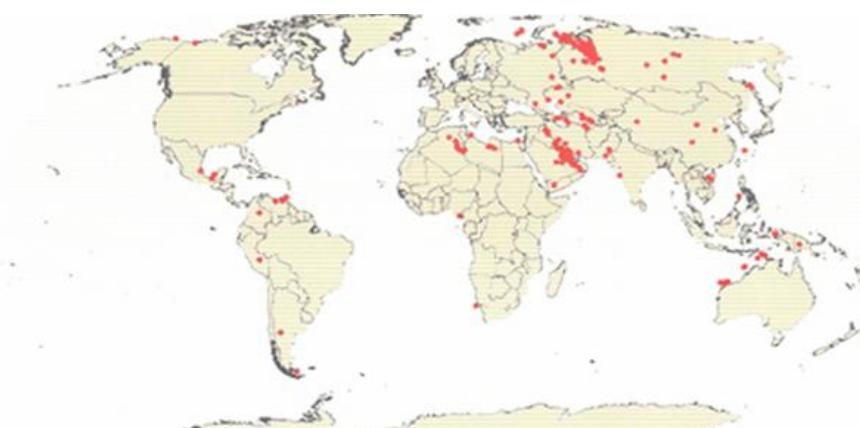




Svjetska Banka - svake godine od 100 do 135 mIrd. Nm³ plina izgori na bakljama ("Gas Flaring").



Glavni lokaliteti nekomercijalnih ležišta prirodnog plina u svijetu (2004 g.)



Ako se isplativost GTL projekta (komercijalna proizvodnja > 20.000 bbl / dan) promatra s gledišta cijene nafte na tržištu, tada točka pokrića („break even“ - gdje su prihodi jednaki troškovima) odgovara cijeni nafte od 20 do 25 US\$ / bbl.

- ulaganje je vrlo privlačno pri **cijeni nafte iznad 35 \$/ bbl i cijeni prirodnog plina od 2 \$ / milion kcal.**
- cijena prirodnog plina udaljenih izoliranih ležišta vrlo je niska, budući da su takva ležišta prirodnog plina neiskoristiva za uobičajeni način proizvodnje i plasmana na tržište.
- dokazane rezerve prirodnog plina u odabranom ležištu moraju biti dovoljno velike, budući da se GTL projekti planiraju na **najmanje 25 godina.**

Izazovi
LNG
/ UPP

GTL – nadomjesne tehnologije



GTL – nadomjesne tehnologije

Izazovi

PROJECTS OF
 THE INNOVATIVE
 TECHNOLOGIES
 FOR NATURAL GAS PIPELINE

December 2003

Širenje mreže plinovoda



LEGEND	
	Existing pipelines
	Proposed pipeline
	Proposed priority route
	Proposed alternative route
	Promising exploration areas
	Promising exploration areas

an Union. The contents of this publication are the sole responsibility of the controller, E.ON Ruhrgas AG, and can in no way be taken to reflect the views of the European Union.

Izazovi

GTL – nadomjesne tehnologije

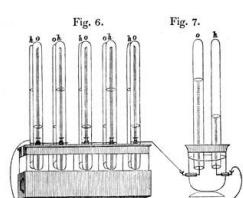
Biomasa



Izazovi

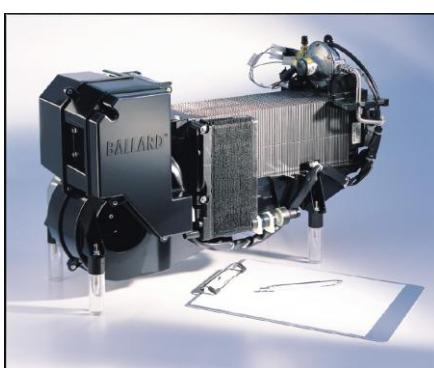
GTL – nadomjesne tehnologije

Elektrokemijski motori (gorivni članci) i baterije



Groveova "plinska baterija" – prvi gorivni članak.

W. Grove:
"On the Gas Voltaic Battery",
Philosophical Magazine and Journal of Science (1843), str. 272.



Nexa™

Rated net power: 1200 W, 46 A, 26 V
Operating lifetime: 1500 h
Weight: 13 kg
Emission: max. 0.87 liters H₂O per hour
Supply H₂ pressure: 10 to 250 PSIG
Consumption: <= 18.5 SLPM
(standardna litra po minutu)

Zaključak

- u blžoj budućnosti i dalje će se proizvodnja maziva i goriva velikim udjelom temeljiti na sirovini fosilnog porijekla, ali uz primjenu poboljšanih i novih tehnologija (FTS, GTL, MTG) kojima se dobivaju ekološki prihvatljiviji proizvodi:



ugljen ($\text{CH}_{0,5}$), nafta (CH_2), prirodni plin (CH_4)

→ procesi uplinjavanja, reformiranja, oksidacije, hidratacije →

sintezi plin ($\text{H}_2 + \text{CO}$)

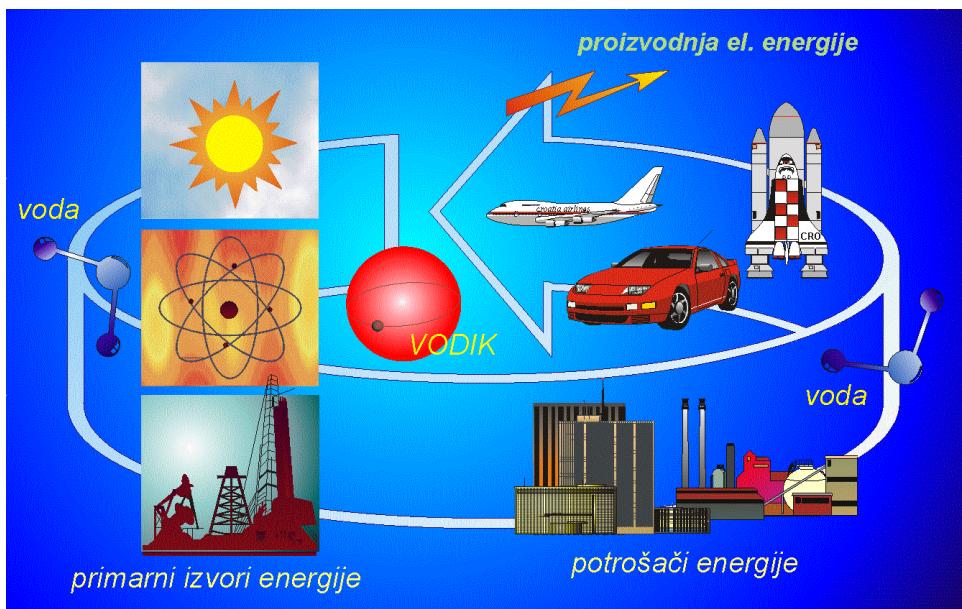
→ Fischer-Tropschova sinteza →

goriva (vodik, benzин, diesel), maziva, petrokemijske sirovine



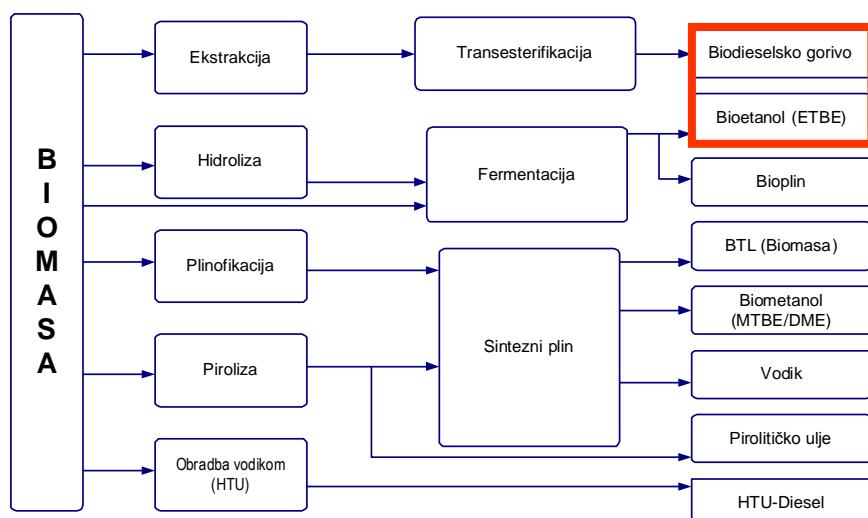
* staklenički plinovi (proizvodi izgaranja i razgradnje fosilnih goriva i organskog otpada: *ugljikov dioksid, dušikovi oksidi, vodena para, metan*; proizvodi industrijskih procesa: *fluorirani ugljikovodici, sumporov heksafluorid*) zadržavaju dio IR zračenja uzrokujući zagrijavanje Zemlje i donjih slojeva atmosfere

Apsorpcija topline po molekuli: CO_2 (1) < CH_4 (21) < N_2O (270) << FC



Vodik je obnovljivo gorivo - može se proizvesti iz vode, a rezultat njegove uporabe ponovno je voda

PREDNOSTI I NEDOSTATCI PROIZVODNJE I UPORABE BIOGORIVA U REPUBLICI HRVATSKOJ



Tehnologije dobivanja biogoriva

PREDNOSTI I NEDOSTATCI PROIZVODNJE I UPORABE BIOGORIVA U REPUBLICI HRVATSKOJ

Prednosti:

1. smanjuju ovisnost o fosilnim gorivima
2. ekološki pogodni jer ne sadrže sumporove spojeve niti postojane aromatske ugljikovodike (benzen) izrazito štetne po okoliš
3. stvaraju znatno manje CO₂ i drugih stakleničkih plinova (biodiesel 40-60 %, etanol iz saharida do 55 %, iz celuloze do 80 %)
4. biorazgradljivost
5. visoka kvaliteta goriva (oktanski broj > 105, cetanski broj > 55)
6. mogu se odmah primijeniti jer nisu potrebne značajnije promjene na (standardnom motoru) niti na postojećoj distributivnoj infrastrukturi
7. značajnija uloga biogoriva na tržištu, potakla bi razvoj ruralnih sredina
8. moguće je provesti i decentraliziranu proizvodnju biogoriva na farmama i poljoprivrednim gospodarstvima

Potencijalne pogodnosti koje decentralizirana proizvodnja donosi samim korisnicima uključuju niže troškove, veću neovisnost, poboljšanu kvalitetu, racionalnije gospodarenje energijom, i doprinosi smanjenju potrošnje plina i električne energije.

PREDNOSTI I NEDOSTATCI PROIZVODNJE I UPORABE BIOGORIVA U REPUBLICI HRVATSKOJ

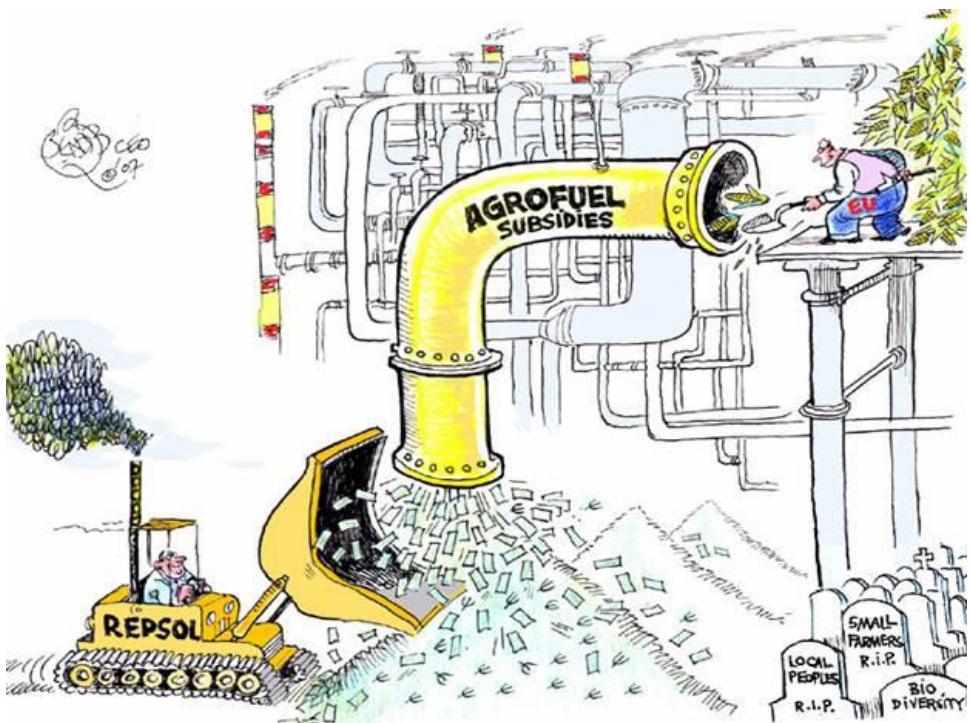
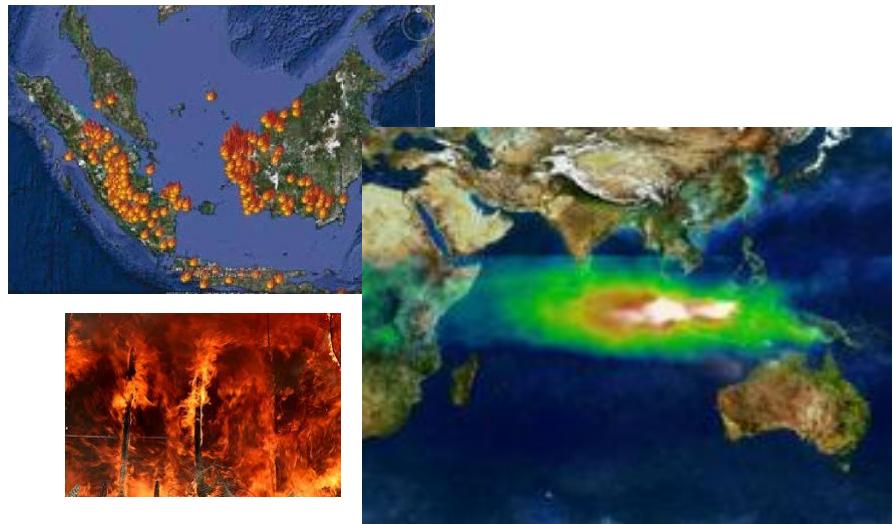
Nedostatci:

1. nastajanje monokultura / smanjenje biološke raznolikosti
2. prenamjena postojećih polja i površina pod šumama u svrhu sađenja onih kultura od kojih se proizvodi biogorivo
3. za konvencionalna biogoriva kao što su biodiesel i bioetanol, cijena proizvodnje znatno varira ovisno o vrsti sirovine
4. upotreba jestivih agrikultura za masovnu proizvodnju mogla bi imati negativan utjecaj na prehrambenu i poljoprivrednu industriju - cijenu hrane
5. povećanje upotrebe genetički modificiranih biljaka
6. zagađenost tla i voda uzrokovanu intenzivnim uzgojem

(primjeri: SAD – Ohio, Brazil – Amazonija, Indonezija)

Gotovo 80 % od svjetske proizvodnje biodiesela je u Europi.

Proizvodnja biodiesela zahtjeva pet puta više obradivih površina po jedinici energije nego za proizvodnju bioetanola. Godine 2005. proizvedeno je 30 miliona tona bioetanola u svijetu, a samo 4 miliona tona biodiesela.





Extraction // Transesterification
Hydrolysis // Fermentation

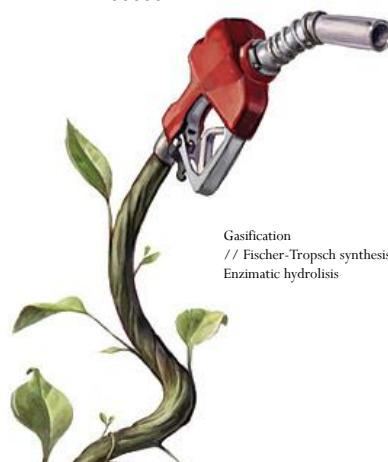
Biofuels - 1st generation

€



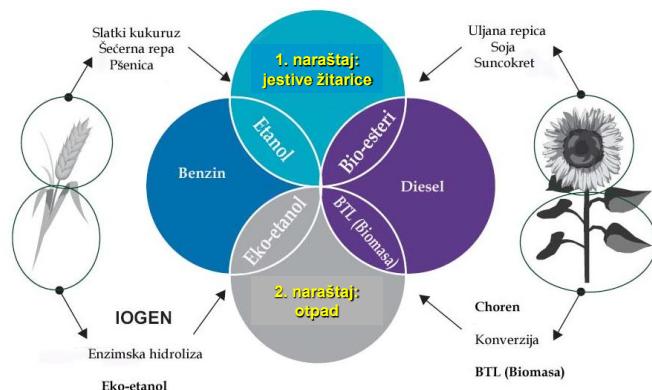
Biofuels - 2nd & 3rd generation

€€€€€



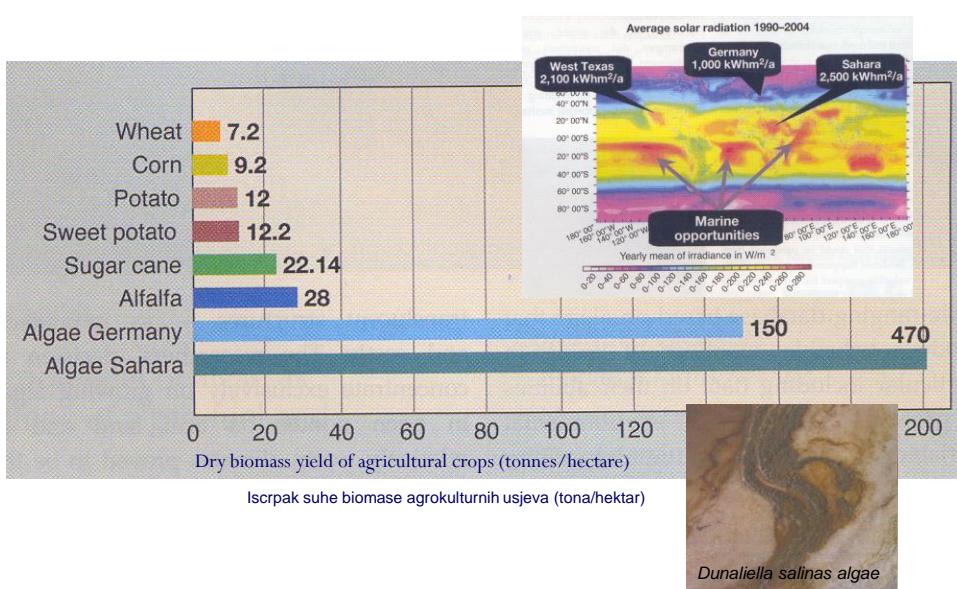
PREDNOSTI I NEDOSTATCI PROIZVODNJE I UPORABE BIOGORIVA U REPUBLICI HRVATSKOJ

Alternativni postupci proizvodnje visoko kvalitetnih sintetskih goriva iz biomase, kao i prirodnoga plina i ugljena = Fischer-Tropschova sinteza i biotehnološki postupci.

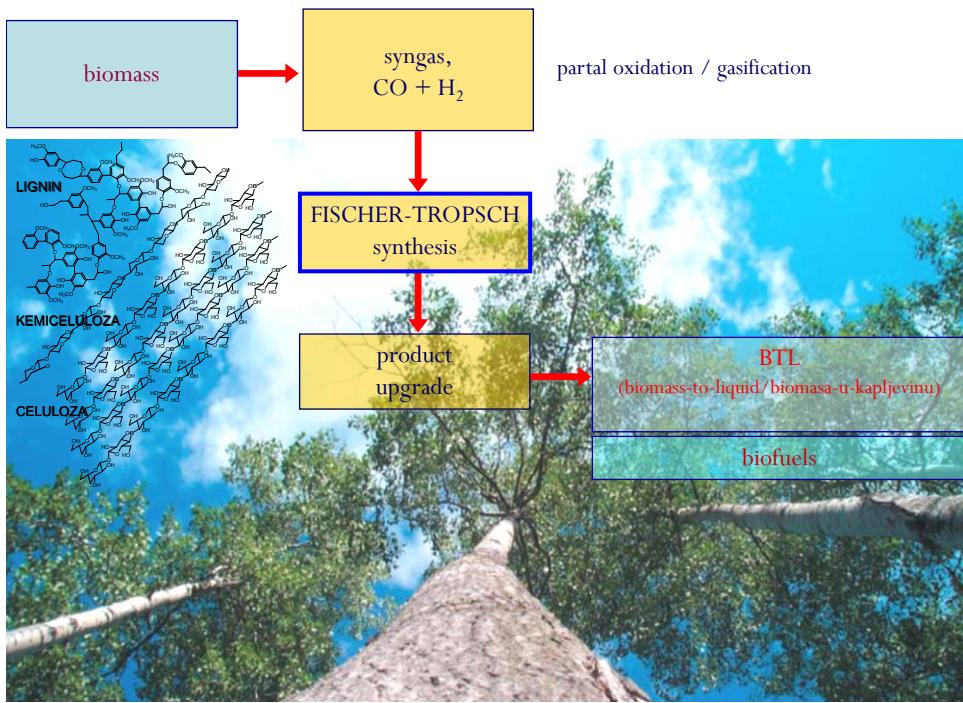
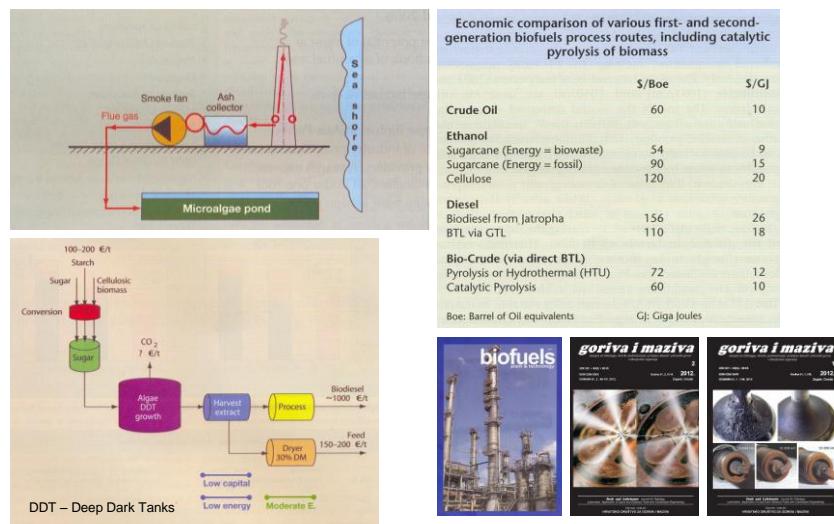


Stoga proizvodnja biodiesela, kao i sintetskog benzina iz biomase ima najveći potencijal jer kao osnovnu sirovину koristi obnovljive izvore energije kao što su drveni otpad, otpad žitarica i bilo koji drugi otpad biološkog porijekla, pa čak i otpadni mulj. Te sirovine reagiraju s vodenom parom u prisutnosti katalizatora pri čemu nastaje sintezni plin, ugljikov monoksid i vodik, iz kojih se zatim dobivaju čisti kapljeviti CH₄ odnosno sintetska goriva i voda.

Biomass production



Algae production with and without sunlight



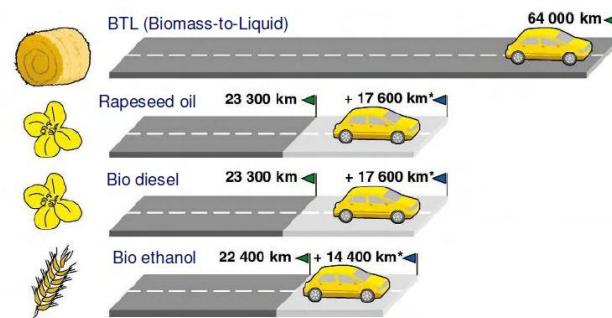
Beta-Plant Freiberg: BTL Production in Industrial Scale



Comparison of Bio Fuels



The Distance a car can reach filled with Bio Fuels from 1 ha acreage



Automotive Fuel Consumption: Otto 7.4 l / 100km, Diesel 6.1 l/100km

Source: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. FNR



Hvala na pažnji !