

Proizvodnja kapljevutih goriva iz ugljena

Stanković, Stefan

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:574047>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-11**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Stefan Stanković

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Davor Ljubas

Student:

Stefan Stanković

Zagreb, rujan 2015.

*Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja
tijekom studija i navedenu literaturu*

Zahvala

Tijekom same razrade zadatka nailazio sam na niz problema pa bih se stoga posebno zahvalio svom mentoru izv. prof. dr. sc. Davoru Ljubasu na razumijevanju, podršci i korisnim savjetima

Stefan Stanković



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Stefan Stanković** Mat. br.: 0035189930

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Proizvodnja kapljevitih goriva iz ugljena**

Naslov rada na engleskom jeziku: **The production of liquid fuels from coal**

Opis zadatka:

Ugljen je jedan od najzastupljenijih energenata u svijetu. Uz njegovo korištenje vezani su i određeni problemi, prvenstveno u svezi sa zaštitom okoliša, koji se rješavaju na različite načine. Već duži niz godina razvijaju se tehnološki postupci proizvodnje kapljevitih goriva (prvenstveno pogonskih goriva - motornih benzina i dizelskog goriva) koja za osnovnu sirovinu ima ugljen, za razliku od klasične tehnologije rafinacije sirovog zemnog ulja - nafte.

Zabrinutost oko postojećih i potencijalno viših budućih troškova proizvodnje kapljevitih goriva iz nafte sve više otvara mogućnost daljnjem razvoju takvih tehnologija, posebno uzimajući u obzir činjenicu da su procijenjene rezerve ugljena puno veće od procijenjenih količina rezervi nafte. Tehnologija za pretvaranje ugljena u kapjevita goriva (CTL - Coal to Liquid) danas se temelji na pristupu koji započinje rasplinjavanjem ugljena i proizvodnjom tzv. sinteznog plina, a nakon toga razlikujemo dva osnovna postupka: Fischer-Tropsch (FT) postupak i MTG (methanol-to-gasoline, tj. metanol-benzin) postupak.

U ovom radu potrebno je detaljno proučiti i prikazati navedene procese stvaranja kapljevitih goriva iz ugljena, analizirati troškove proizvodnje i usporediti ih s troškovima proizvodnje kapljevitih pogonskih goriva iz nafte. Osim toga potrebno je i detaljno odrediti koristi i rizike razvoja CTL industrije za proizvodnju kapljevitih goriva u strateški većim razmjerima.

U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.


Zadatak zadan:
25. studenog 2014.

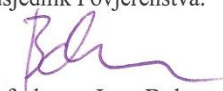
Rok predaje rada:
1. rok: 26. veljače 2015.
2. rok: 17. rujna 2015.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 2., 3., i 4. ožujka 2015.
2. rok: 21., 22., i 23. rujna 2015.

Zadatak zadao:

Predsjednik Povjerenstva:


Izv. prof. dr. sc. Davor Ljubas


Prof. dr. sc. Igor Balen

Sadržaj

POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY	VIII
1. Uvod	1
2. Ugljen	3
2.1 Postanak ugljena	3
2.2 Sastav ugljena	3
2.3 Klasifikacija ugljena	4
2.4 Svojstva ugljena	5
2.5 Primjese ugljena	7
2.6 Zalihe i proizvodnja	7
3. Kemijske osnove.....	8
4. Piroliza ili isplinjavanje	10
5. Rasplinjavanje.....	13
5.1 Tipovi rasplinjača.....	14
5.1.1 Rasplinjač s pomičnom rešetkom	15
5.1.2 Rasplinjač s izgaranjem ugljena u fluidiziranom sloju	18
5.1.3 Rasplinjač sa izgaranjem ugljena u prostoru	18
6. Pročišćavanje sinteznog plina i Water-gas shift reakcija	21
6.1 Water-Gas Shift reakcija	21
6.2 Uklanjanje štetnih plinova iz sinteznog plina	21
6.2.1 Uklanjanje sumporovodika (H ₂ S) i ugljičnog dioksida (CO ₂).....	21
6.2.2 Uklanjanje amonijaka (NH ₃).....	22
7. CTL proces	24
7.1 Indirektna pretvorba	24
7.1.1 Fischer-Tropsch sinteza	25
7.1.2 Sinteza metanola	30
7.1.3 Proizvodnja benzina iz metanola (MTG-Methanol to Gasoline).....	32
7.2 Direktna CTL tehnologija	36
7.3 Piroliza i proces pougljenjivanja.....	36
8. CO ₂ izdvajanje i skladištenje	37
8.1 Skladištenje CO ₂ (engl. CO ₂ sequestration).....	38
9. Ekonomska analiza CTL proizvodnje	39
9.1 Konkurentnost na tržištu	39
9.1.1 Potrebna prodajna cijena.....	39
9.1.2 Rezultati analize.....	39
9.2 Komercijalizacija	41
9.3 Troškovi izgradnje CTL postrojenja	42

10. Zaključak	45
11. Literatura.....	46

POPIS SLIKA

Slika 1. Cijena barela nafte u USD po godinama [1]	1
Slika 2. Ogrjevna vrijednost ugljena različitog ranga [3]	5
Slika 3. Reaktivnost ugljena [3]	6
Slika 4. Ukupni i diferencijalni gubitak mase ugljena pri pirolizi [3].....	11
Slika 5. Shematski prikaz rasplinjača s pokretnom rešetkom [3]	13
Slika 6. Lurgi dry ash rasplinjač [6].....	16
Slika 7. Lurgi „slagging“ rasplinjač [3]	17
Slika 8. Texaco proces	19
Slika 9. Koppers-Totzek rasplinjač [3]	20
Slika 10. Arge reaktor [3].....	28
Slika 11. Shema Synthol reaktora	30
Slika 12. Lurgi niskotlačni proces sinteze metanola	31
Slika 13. Strukturna formula durena (lijevo) i izodurena (desno) [3]	33
Slika 14. Shema Mobil - MTG postrojenja	35

POPIS TABLICA

Tablica 1. Henrijeve konstante za topivost plinova u metanolu [3].....	22
Tablica 2. Tipični sastav sinteznog plina prije i poslije prečišćavanja	23
Tablica 3. Karakteristike reaktora za Arge i Synthol procese	27
Tablica 4. Sastav proizvedenog plina u Arge i Synthol reaktorima.....	27
Tablica 5. Sastav sintetskog benzina.....	34
Tablica 6. Vrste ugljikovodika u sintetskom benzinu	34
Tablica 7. Konkurentnost CTL industrije u ovisnosti o raznim faktorima [12].....	40
Tablica 8. Kapitalni investicijski trošak izgradnje CTL postrojenja [13]	43
Tablica 9. Trošak proizvodnje CTL postrojenja [13].....	44

POPIS OZNAKA

Oznaka	Mjerna jedinica	Naziv veličine
Q_G	MJ/kg	Gornja ogrijevna vrijednost
Q_D	MJ/kg	Donja ogrijevna vrijednost
f_o		faktor reaktivnosti
p_i	Pa	Parcijalni tlak
h_i		Henrijeva konstanta
x_i	mol/mol	Koncentracija plina u kapljevine
V_∞	mol	Ukupna isplinjena tvar na kraju reakcije pirolize
V	mol	Isplinjena tvar
k		Konstanta brzine reakcije
F	N	F – viskozna sila
ds	m	promjer čestice
μ	Pas	dinamička ili apsolutna viskoznost
v	m/s	brzina strujanja fluida
ΔH	kJ/kg	Toplina reakcije

POPIS JEDINICA

Fizikalna veličina	Mjerna jedinica u SI sustavu	Mjerna jedinica korištena u radu	Odnos mjernih jedinica
Volumen, V	m^3	barel (bbl)	$1\text{ bbl} = 0.159\text{ m}^3$
Snaga, P	W	termički Watt (W_{th})	$1W_{\text{th}}=1W$
Masa, m	kg	tona CO ₂ ekvivalenta (tCO ₂ eq)	$1\text{tCO}_2\text{eq} = 1000\text{kg CO}_2$

SAŽETAK

U ovome radu prikazana je tehnologija proizvodnje sintetskih goriva na bazi ugljena kao polazne sirovine, tzv. CTL (eng. *Coal to Liquid*, odnosno „ugljen u kapljevinu“) tehnologija. Poseban naglasak stavljen je na proces indirektnog ukapljivanja ugljena, stoga su detaljno opisana dva osnovna postupka : Fischer-Tropsch sinteza i sinteza metanola. Uz sintezu metanola prikazan je postupak pretvorbe metanola u sintezni benzin, tzv. MTG (eng. *Methanol-to-gasoline*, odnosno „metanol u benzin“) proces, kojeg je razvila tvrtka Mobil, 70-tih godina prošlog stoljeća. U prvom dijelu rada prikazan je proces proizvodnje sinteznog plina te njegova pretvorba u sintezna motorna goriva. U drugom dijelu rada prikazana je ekonomska analiza CTL proizvodnje, te usporedba troškova CTL proizvodnje sa troškovima proizvodnje kapljevitih pogonskih goriva iz nafte. Nadalje, prikazana je strategija razvoja CTL industrije u budućnosti i rizici koji prate njen razvoj.

Ključne riječi : „ugljen u kapljevinu“ tehnologija; „metanol u benzin“ tehnologija; Fischer-Tropsch sinteza;

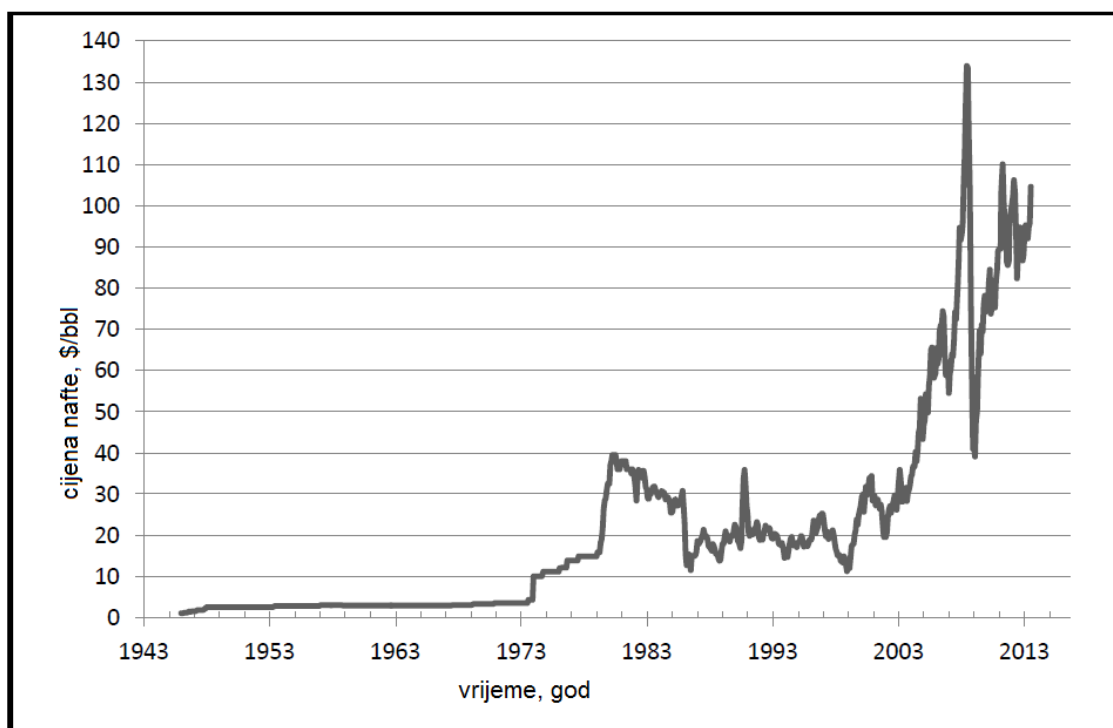
SUMMARY

In this work a production technology of synthetic fuels from coal, i.e. CTL (Coal to Liquid) technology was presented. Especially an indirect liquefaction process was analysed, hence two main procedures are described: Fischer-Tropsch synthesis and Methanol synthesis. Alongside Methanol synthesis it was also described a transformation of methanol into gasoline, i.e. MTG (Methanol to Gasoline) process, which was developed in 70s by company Mobil. In first section a production of synthetic gas and its transformation into synthetic motor fuels was described. In second section an economic analysis of CTL production and comparing costs of CTL fuel production and production of synthetic fuels from crude oil in refineries was presented. Furthermore CTL developing strategy in future and its risks was presented.

Key words : CTL (Coal to liquid) technology; MTG (Methanol to gasoline) technology; Fischer-Tropsch synthesis;

1. Uvod

U 20. stoljeću upotreba naftnih derivata kako u procesnoj i kemijskoj industriji tako i u svakodnevnom životu doživjela je svoj vrhunac. Proizvodnja motornih goriva iz sirove nafte zadovolji 96 – 98% energije potrebne za transport, te oko 55% nafte se rafinira za proizvodnju goriva. Rezerve nafte nisu beskonačne i ukoliko budu i dalje neracionalno iskorištavane neće dugo potrajati. Zbog toga se javila ideja za pronalaženjem odgovarajućih zamjena za naftne derivate. Dijagram, slika 1. prikazuje oscilacije cijene barela nafte od 50-tih godina prošlog stoljeća pa do 2013 godine. Od 1950 do 2013 godine cijena nafte se popela sa 3\$ na 100\$ po barelu.



Slika 1. Cijena barela nafte u USD po godinama [1]

Trenutne dokazane rezerve prirodnog plina i ugljena premašuju rezerve sirove nafte za faktor 1.5 odnosno 25 [2]. Posljednjih godina, nakon naglog porasta cijene nafte, ponovno se javilo interes za proizvodnjom sintetskih goriva iz ugljena i prirodnog plina. Najveći izazov predstavljala je proizvodnja motornih goriva pri razumnim cijenama, a da se pri tome ne

upotrijebi sirova nafta. Međutim, stalne oscilacije cijene nafte upravljale su razvojem ovih tehnologija, tako da se interes gubio čim bi cijena nafte na svjetskom tržištu pala. Tema ovog završnog rada ima težište na tehnologiji proizvodnje sintetskih goriva Fischer – Tropschovom (FT) sintezom sintetskog plina dobivenog rasplinjavanjem ugljena, poznatijom kao CTL (coal to liquid, odnosno „ugljen u kapljevini“) tehnologija, te tehnologijom sinteze metanola i njegove pretvorbe u kapljevita goriva, tehnologija poznatija kao MTG (methanol to gasoline, odnosno „metanol u benzin“). Produkti nastali FT sintezom sastoje se od 70% sintetskog dizelskog goriva te 30% sintetske nafte [3]. Sintetsko dizelsko gorivo ne sadrži sumpor, pri izgaranju se ne stvaraju dušični oksidi te krute čestice čađe. Može zamjeniti konvencionalna dizelska goriva (ili im povisiti cetanski broj ukoliko se izmješaju) u automobilskim Dieselovim motorima bez ikakvih modifikacija na motoru. Glavna slaba točka CTL tehnologije ogleda se u znatnom ispuštanju štetnih stakleničkih plinova, u prvom redu ugljičnog dioksida (CO_2), sumpornih oksida (SO_x) te dušičnih oksida (NO_x). Do danas su u velikoj mjeri smanjene količine sumpornih i dušičnih oksida uporabom raznih filtera i pročišćivača, no za smanjenje ispuštanja CO_2 još uvijek nije pronađeno rješenje koje bi uz male troškove omogućilo učinkovito izdvajanje CO_2 , te ono predstavlja glavnu kočnicu u razvoju CTL tehnologije.

2. Ugljen

Ugljen je prirodno čvrsto fosilno gorivo nastalo karbonizacijom biljnih ostataka. Ugljen je crna ili smeđe-crna biokemijska sedimentna stijena. Nalazi se na različitim dubinama zemljine kore, gdje se nalazi pokriveno sedimentnim slojevima, često tvoreći goleme naslage. Pripada skupini kaustobiolita, stijena organskog podrijetla koje mogu izgarati. Više od 70% volumena i 50% njegove mase sastoji se od kemijskog elementa ugljika (C). Ugljen je danas glavni nosilac fosilne energije, i izgaranje ugljena je svjetski najraširenija tehnika za dobivanje električne i toplinske energije.

2.1 Postanak ugljena

Ugljen se dugo stvarao kroz geološku prošlost zemlje. Kameni ugljen čije su rezerve danas od najvećeg značaja, nastao je u periodu Karbona, otprilike prije 280 – 345 milijuna godina. Smeđi ugljen je nastajao je u geološki dosta mlađem razdoblju, u Tercijaru, prije 2,5 – 65 milijuna godina [4]. Pradavne geološke epohe karakterizirala je bujna flora. Guste šume, koje su se nalazile u močvarnim područjima, određenim prirodnim pojavama bivale su zarobljene ispod površine mirujućih voda. Pod osobitim geološkim i fizikalnim uvjetima, bez prisutnosti atmosferskoga kisika, proces raspadanja trajao je kroz duga geološka razdoblja. Tijekom vremena naslage su postajale sve veće, organska materija se sve više stlačivala. S dubinom rasla je temperatura. Na taj način organska materija bila je zaštićena od raspadanja i oksidacije. Pri povišenom tlaku i temperaturi započinjao je proces karbonizacije. Pod djelovanjem tlaka istiskivana je voda i nastajao je smeđi ugljen. Daljnjim povećanjem naslaga povećavao se i tlak, i postepeno je nastajao kameni ugljen, a zatim i antracit. Organska tvar postajala je sve bogatija ugljikom, a sve siromašnija vodikom i kisikom

2.2 Sastav ugljena

Ugljen se sastoji od tri glavne tvari: čista goriva tvar, pepeo i voda. Čistu gorivu tvar čini osnovna organska komponenta ugljena, koja se sastoji ponajprije od ugljika, vodika i kisika uz primjese dušika i sumpora. Sumpor u ugljenu može biti u elementarnom obliku, te u obliku sulfida ili sulfata. Pepeo zaostaje nakon izgaranja ugljena, a potječe od anorganskih, mineralnih primjesa: to su različiti karbonati, silikati, sulfidi, sulfati, oksidi, soli, gline, lapori, koji su u ugljen ušli iz matične organske tvari ili poslije iz voda u tresetištu.

Mikroskopski gledano glavni sastojci ugljena su komponente, tzv. macerali. Asocijacije macerala veće od 50 mikrometara nazivaju se mikrolitotipovi. Najvažniji mikrolitotipovi su vitren, eksinit i internit. Litotipovi su makroskopski vidljivi tamni i svijetli dijelovi ugljenog sloja. Najvažniji litotipovi su : vitren, klaren, fuzen i duren. Ustanovljeno je da različite vrste ugljena imaju isti petrografski sastav tj. građeni su od istih litotipova, ali sa različitim udjelima. Najveći udio u ugljenu ima vitren koji je staklast, homogen i krt, vodi podrijetlo od pougljičenog drveta.

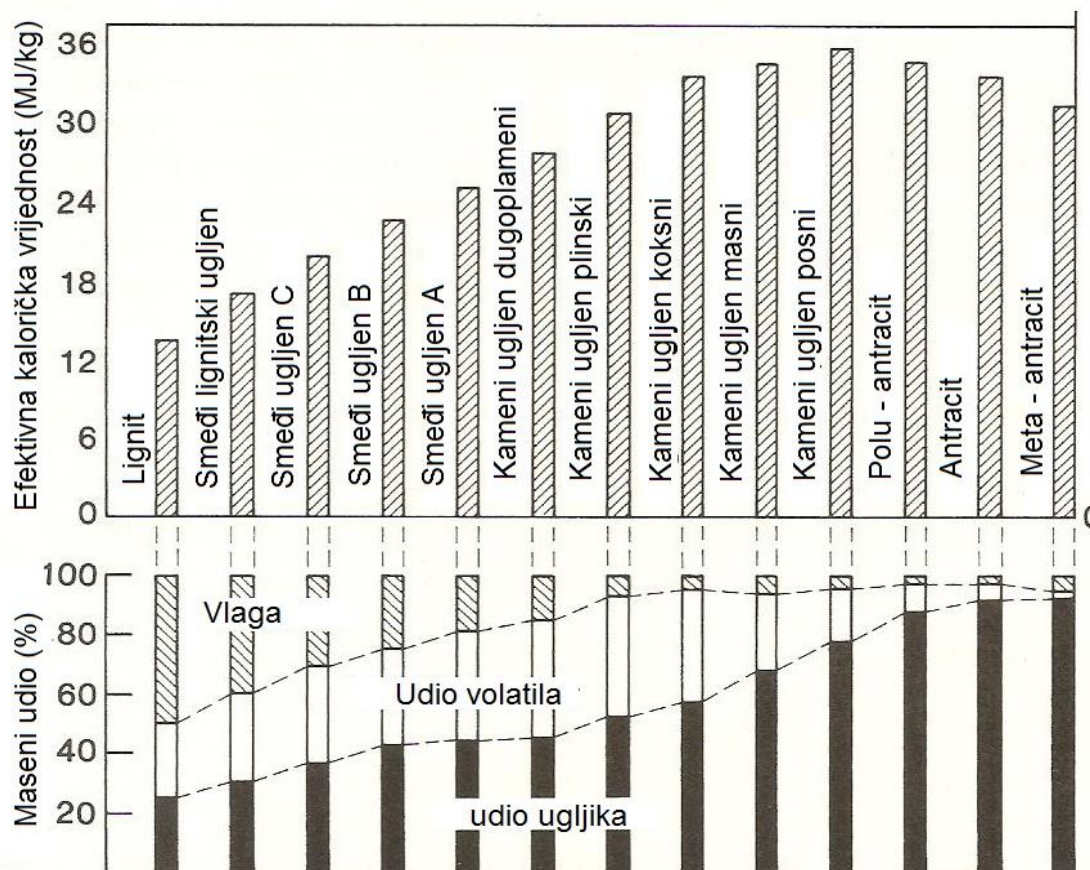
2.3 Klasifikacija ugljena

Ugljeni se klasificiraju prema tipu i rangu.

Tip ugljena određen je porijeklom biljnog materijala od kojega je nastao. Stoga ih možemo klasificirati u četiri vrste :

- Humoliti, nastali od drvenastog i zeljastog bilja
- Liptobioliti, nastali u procesu eluvijacije u močvarama
- Humitosapropeliti, nastali od višeg i nižeg bilja
- Sapropeliti, od ostataka nižeg bilja i planktona

Rang ugljena predstavlja najvažnije svojstvo i označava stupanj zrelosti odnosno stupanj kemijske pretvorbe u procesu stvaranja ugljena. Najniži rang vrijednosti ima lignit, nakon njega dolazi smeđi ugljen, potom kameni ugljen te na kraju najvrijedniji antracit. Prema Hiltovom zakonu koji kaže da ugljeni unutar jednog bazena s povećanjem dubine zalijeganja ili geološke starosti sadrže sve manje volatila i vlage, a većeg su stupnja karbonizacije, može se zaključiti da je i kvaliteta ugljena veća što se nalazi na većoj dubini. Na donjoj slici je prikazana klasifikacija ugljena po ogrjevnoj vrijednosti, sadržaju vlage i volatila u ugljenu. Na slici nije prikazan sadržaj pepela, on varira od 2 do 30 % masenog udjela ovisno o ugljenu, dok je prosječni udio oko 9 %.



Slika 2. Ogrjevna vrijednost ugljena različitog ranga [5]

2.4 Svojstva ugljena

Tvrdoća ugljena je niska, na Mohsovoj ljestvici tvrdoće iznosi oko 3. Gustoća mlađih ugljena iznosi približno $1,2 \text{ g/cm}^3$, a starijih ugljena do $1,6 \text{ g/cm}^3$.

U komercijalnom pogledu, najvažnije svojstvo ugljena predstavlja ogrjevna vrijednost ugljena, i kreće se u vrlo širokom rasponu. Gornja ogrjevna vrijednost ugljena kreće se između 6.000 i 35.000 kJ/kg , a ovisi o odjelu pepela i vlage, pa se stoga preračunava na čistu gorivu tvar, bez vode i pepela. Zato se i razlikuju tzv. gornja i donja ogrjevna vrijednost. Gornja ogrjevna vrijednost ugljena, koja predstavlja količinu oslobođene topline pri potpunom izgaranju neke tvari pri konstantnom volumenu uključujući i toplinu oslobođenu pri kondenzaciji vodene pare nastale pri potpunom izgaranju, može se izračunati preko Dulong-ovog izraza za izračunavanje gornje ogrjevne vrijednosti [5]:

$$Q_G = 33.83C + 144.3 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 9.42S \quad (\text{MJ/kg})$$

Gdje su C, H, O i S maseni udjeli kemijskih elemenata u ugljenu.

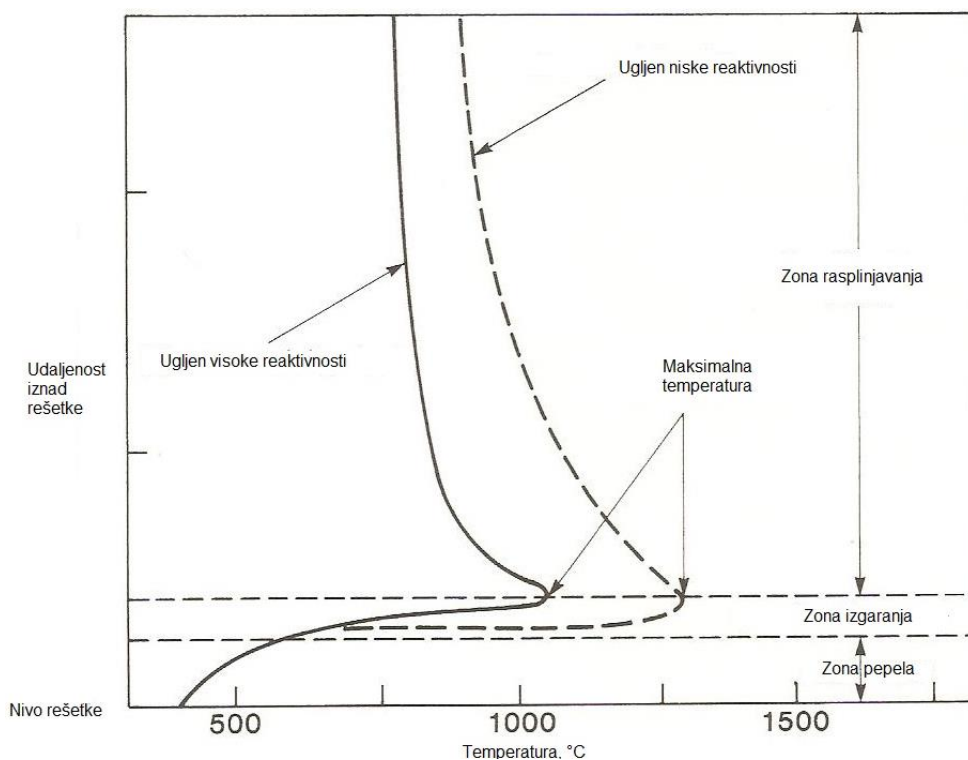
Pošto se oslobođena toplina kondenzacije vodene pare ne može iskoristiti, u praksi je donja ogrjevna vrijednost od većeg značaja. Donja ogrjevna vrijednost se može dobiti preko izraza:

$$Q_D = Q_G - 21.6H \text{ (MJ/kg)}$$

Reaktivnost je bitna kinetička karakteristika ugljena. Reaktivnost se može definirati kao sposobnost ugljena ili koksa da stupi u reakciju sa kisikom, vodenom parom, ugljičnim dioksidom i vodikom. Reaktivnost ugljena raste s padom kvalitete ugljena, tj. njegovim rangom. Postoje određeni empirijski izrazi za određivanje reaktivnosti ugljena, među najpoznatijim je izraz Johnsona :

$$f_0 = 6.2C(1 - C)$$

gdje je C maseni udio ugljika u ugljenu (bez vlage i pepela).



Slika 3. Reaktivnost ugljena [5]

2.5 Primjese ugljena

- Vodik (H_2) – vodik ima ogrjevnu vrijednost od 141,80 MJ/kg, te je jako povoljan za izgaranje jer znatno povećava ogrjevnu vrijednost ugljena. Međutim, pošto je vodik najčešće vezan s kisikom u molekuli vode, kao takav je neiskoristiv za izgaranje te predstavlja balast.
- Kisik (O_2) – kisik smanjuje ogrjevnu moć ugljena. Kvalitetniji ugljeni sadrže manji postotak kisika.
- Dušik (N_2) – dušik predstavlja balast jer smanjuje ogrjevnu moć ugljena. Sadržaj dušika u ugljenu iznosi od 1 do 3%.
- Sumpor (S) - elementarni i sulfidni sumpor povećavaju toplinsku vrijednost ugljena, ali su nepoželjni, jer proizvod njihova izgaranja (sumporov dioksid) zagađuje atmosferu, te u spoju sa vodenom parom stvara sumpornu kiselinu koja korozivno djeluje na dijelove postrojenja i stvara kisele kiše u atmosferi.

2.6 Zalihe i proizvodnja

Prema procjenama IEA-e (International Energy Agency) rezerve ugljena u svijetu premašuju 1.52×10^{12} t (2012.god.). Prema grubim procjenama, svjetske zalihe ugljena mogle bi dostajati za daljnjih 135 godina, ako bi se zadržao tadašnji (2012.god.) tempo iskorištavanja [6]. Rezerve ugljena u svijetu su relativno neravnomjerno raspoređene, od toga na Srednji istok otpada 0,2%, Južnu i Srednju Ameriku 2,0%, Afriku 5,8%, Sjevernu Ameriku 29,5%, juž. Aziju i Pacifik 30,4%, Europu i sjev. Aziju 32,1%. Svjetska proizvodnja ugljena 2013.god iznosila je $7823 \cdot 10^6$ t. Proizvodnja se u odnosu na 1990 godinu povećala za skoro 60%. Potrošnja ugljena još nije dosegla svoj vrhunac, smatra se da bi ga mogla doseći tek nakon 2050.godine. Najveći je proizvođač kamenoga ugljena 2013.godine bila Kina ($3500 \cdot 10^6$ t), zatim SAD ($904 \cdot 10^6$ t) i Indija ($600 \cdot 10^6$ t). [6]

3. Kemijske osnove

Organski kemijski spojevi koji sadrže samo ugljik i vodik nazivaju se ugljikovodici. Ugljikovodici se dijele u dvije skupine :

- Alifatski ugljikovodici – atomi ugljika čine lančaste molekule. Važnije vrste alifatskih ugljikovodika su parafini, olefini i acetileni. Parafini su zasićeni ugljikovodici i glavni su sastojak većine goriva. Olefini i acetileni su nezasićeni spojevi koji sadrže dvostruke ili trostruke kovalentne veze.
- Aromatski ugljikovodici – su cilički spojevi koji sadrže najmanje jedan benzenski prsten (Benzen, C_6H_6)

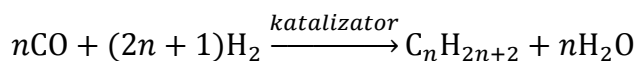
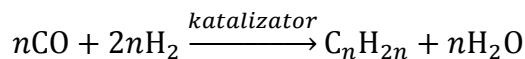
Radikal je vrsta međuspoja kemijske reakcije u kojoj veza puca i dva dijela molekula koja tako nastanu nose po jedan elektron (uzet iz veze). Vrlo se reaktivni zbog čega brzo nestaju i vrlo se lako spajaju s drugim molekulama ili se raspadnu na neki drugi radikal i stabilnu molekulu. Kada se kombinira sa hidroksilnom grupom nastaju alkoholi, npr. Metil radikal (CH_3) kada se spoji sa hidroksilnom grupom nastane metil alkohol, poznatiji kao metanol (CH_3OH). Metanol ili metil-alkohol (CH_3OH) je najjednostavniji alkohol. Bezbojna tekućina sa temperaturom vrelišta od $65\text{ }^\circ\text{C}$. S vodom, etanolom i eterom miješa se u svakom omjeru.

Za ugljen se smatra da je građen od aromatskih makromolekula, koje uključuju neke zasićene i heterociklične prstene. Prsteni makromolekula su obično spojeni malim alifatskim lancima metilena (CH_2). Ove veze se razbijaju pri procesu direktnog ukapljivanja ugljena, time se ispuštaju plinovi a ostaje kapljevina bogata aromatskim ugljikovodicima.

Izooktan (C_8H_{18}) odnosno 2-2-4 trimetilpentan, je zasićeni ugljikovodik , sa osam atoma ugljika koji su vezani jednostrukim vezama. Izooktan ima veliki utjecaj na kvalitetu goriva. Jedno od najvažnijih svojstava goriva jeste otpornost na udaranje (eng. knocking) u motorima sa unutarnjim izgaranjem. Ova otpornost se određuje oktanskim brojem koji predstavlja postotak izooktana u mješavini izooktana i n – heptana. Pošto izooktan ima najbolju otpornost na udaranje od svih ostalih komercijalnih benzinskih goriva njemu je dodijeljen oktanski broj 100. Gorivu slabo otpornom na detonacije, n- heptanu dodijeljen je oktanski broj 0.

Osnovni kemijski proces pri indirektnom ukapljivanju ugljena jeste sinteza. Sinteza je proces sličan polimerizaciji, i zasniva se na gradnji većih molekula iz manjih. Za razliku od polimerizacije, kod sinteze molekule koje stupaju u reakciju ne moraju biti iste. Primjer

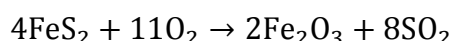
sinteze je Fischer – Tropsch sinteza, pri kojoj se stvara iz sinteznog plina stvara sintetsko gorivo [7] :



Oko 80 % korisnih proizvedenih sastojaka predstavljaju olefini, ostatak čine parafini i aromatski ugljikovodici.

Sumpor u gorivu djeluje loše na otpornost udaranju te stvara neugodan miris goriva. Pri procesima pretvaranja ugljena u kapljevita goriva stvara se sumporovodik (H_2S), odbojni i visoko toksični plin kojega je potrebno odvojiti od sinteznog plina i razložiti na elementarni sumpor. I najmanja količina sumpora u gorivu će tijekom izgaranja oksidirati u sumporne okside (SO_x), uglavnom u sumporni dioksid (SO_2) i sumporni trioksid (SO_3). Ovi plinovi su jako toksični i djeluju korozivno na dijelove motora i dijelove CTL postrojenja.

U ugljenu, sumpor se nalazi u obliku željezovog disulfida (FeS_2) koji pri izgaranju oksidira na temperaturi od $400\text{ }^\circ\text{C}$ i tvori sumporov dioksid.



Dušik se normalno nalazi u ugljenu kao sastavni element. Tijekom termičke razgradnje ugljena može nastati amonijak (NH_3), odbojni i pri određenim koncentracijama toksični plin. Lako je topiv u vodi tako da se može odstraniti iz sinteznog plina ispiranjem sa vodom. Iako dušik postoji u određenom omjeru u ugljenu, on nije toliko štetan za okolinu.

Henryev zakon, kojeg je postavio William Henry 1803. godine, kaže da je kod konstantne temperature, količina otopljenog plina u kapljevitini direktno proporcionalna s parcijalnim tlakom tog plina. Drugim riječima, topljivost plina u tekućini je direktno proporcionalna s tlakom plina iznad tekućine.

$$p_i = h_i x_i$$

gdje je :

p_i - parcijalni tlak pojedinog plina

x_i - koncentracija plina u mješavini

h_i – Henry-jeva konstanta za pojedini plin

Što je niža vrijednost Henry-jeve konstante h_i , to je plin više topiv u kapljevitini. Henry-jeva konstanta ovisi o temperaturi.

4. Piroliza ili isplinjavanje

Piroliza predstavlja proces razgradnje organskih tvari pod utjecajem topline uz odsustvo zraka. Predstavlja prvi korak u procesu pretvorbe ugljena u kapljevita goriva. Pirolizom ugljena isplinjavaju lako hlapivi ugljikovodici (volatili), dok ostatak predstavlja ugljikom bogata kruta tvar, poznatija kao koks. Stoga se pirolizu još naziva i devolatilizacija.

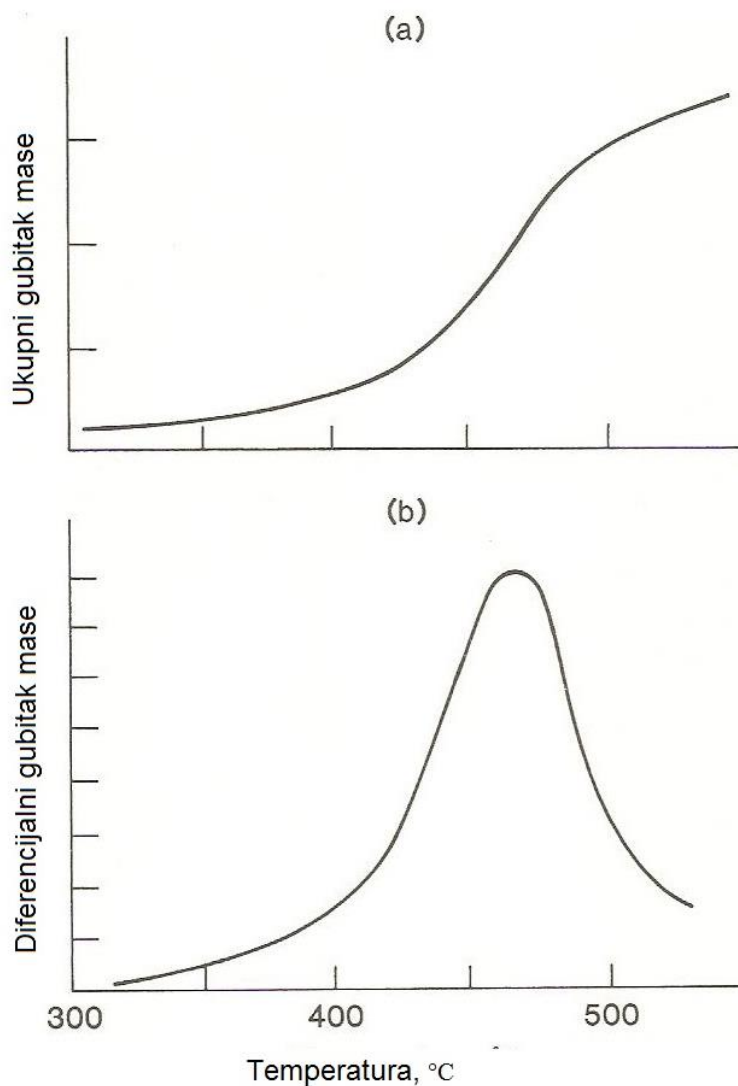
Glavna stvar koja se promatra pri pirolizi je količina ishlapljenih ugljikovodika. Stoga je bitno dublje poručiti ovu reakciju jer je od velikog značaja za daljne reakcije rasplinjavanja i ukapljivanja

Piroliza je ovisna o više faktora:

- Sastav ugljena kao sirovine
Za lignit, smeđi i kameni ugljen prosječna količina isplinjenih tvari nakon pirolize iznosi od 30 – 50% ukupne mase ugljena.

- Temperatura pirolize
Temperatura pri kojoj se piroliza odvija znatno utječe i na sastav ishlapljenih ugljikovodika i na njihovu količinu. Ukoliko se ugljen zagrijava postepeno, izdvajanje ugljikovodika počinje pri temperaturama od 350 do 400 °C, nakon toga naglo raste do temperature 450 °C i počinje opadati kada prijeđe 500 °C.

Slika 4. predstavlja gubitak mase ugljena u ovisnosti o temperaturi. Prikazana su dva gubitka, dijagram a) predstavlja ukupni gubitak mase, dok dijagram b) diferencijalni gubitak.



Slika 4. Ukupni i diferencijalni gubitak mase ugljena pri pirolizi [5]

- Toplinski tok

Ustanovljeno je da se pri bržem zagrijavanju ugljena mogu izdvojiti veće količine hlapivih tvari.

Brzina isplinjavanja može se definirati kao :

$$\frac{dV}{dt} = k(V_{\infty} - V)$$

Pri čemu se članovi jednadžbe mogu definirati kao:

- V isplinjena tvar
- V_{∞} ukupna isplinjena tvar na kraju reakcije pirolize
- k konstanta brzine reakcije

U najjednostavnijem slučaju, konstanta k je u korelaciji sa temperaturom, što se može prikazati Arrheniusovim izrazom:

$$k = Ae^{-E/RT}$$

U gornjem izrazu, A predstavlja frekvencijski faktor, a E aktivacijsku energiju.

Za dobro isplinjavanje potreban je porast temperature od 103 do 105 °C/s.

- Veličina čestica ugljena

Znatno utječe na isplinjavanje, jer se krupnije čestice sporije zagrijavaju i stoga se izdvoji manje volatila.

- Tlak

Viši tlakovi nisu pogodni za isplinjavanje.

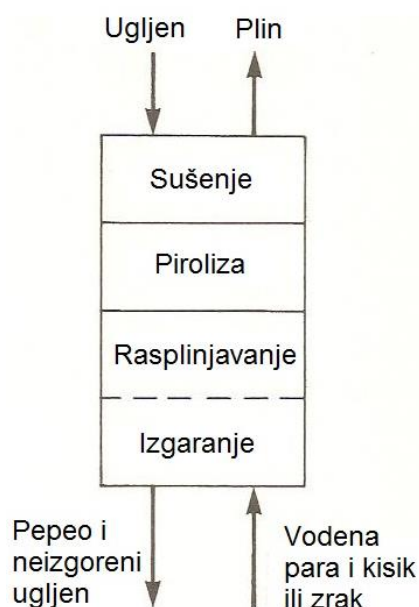
- Piroliza u atmosferi vodika (hidropiroliza)

Povećava izdvajanje volatila, posebno ugljikovodika s nižom molarnom masom.

Period najveće reaktivnosti ugljena sa vodikom odnosi se na par zadnjih sekundi pri dostizanju temperature od 800 °C pa na više.

5. Rasplinjavanje

Rasplinjavanje predstavlja proces pretvorbe krutih ili kapljevitih tvari u plinovite. Proces se odvija u više koraka. Prvi korak pri rasplinjavanju ugljena predstavlja sušenje, zatim slijedi piroliza pri kojoj dolazi do izdvajanja volatila. Nakon pirolize nastupa rasplinjavanje. Zadnji stupanj sastoji se od izgaranja preostalih tvari.



Slika 5. Shematski prikaz rasplinjača s pokretnom rešetkom [5]

Osnovne reakcije koje se odvijaju pri rasplinjavanju su :

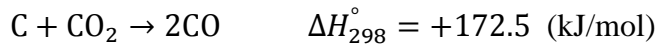
1. Reakcija ugljika s kisikom (Oksigenoliza)

Reakcijom se stvara ugljični monoksid i ugljični dioksid. Ova reakcija predstavlja kontrolirano izgaranje pri nedostatku kisika. Kisik koji se dovodi u rasplinjač pospješuje izgaranje i osigurava potrebnu toplinu za pretvorbu :



Pri rasplinjavanju u atmosferi s odsustvom kisika, ugljik je toliko „halapljiv“ za kisikom da ga doslovno otima molekulama ugljičnog dioksida (CO_2), tj. nastupa tzv.

Boudouard reakcija :



Iako je toplina reakcije ovisna o temperaturi, u ovom slučaju ta ovisnost nije velika te se uzima za temperaturu od 289 K.

2. Reakcija ugljika sa vodikom (Hidrogenoliza)

Reakcijom se stvara metan prema sljedećoj relaciji :



Pošto je omjer vodik/ugljik veći u proizvedenim plinovima nego u ugljenu, potrebno je dovoditi dodatni vodik za uspješno odvijanje reakcije. Generalno, vodik se dodaje u formi vodene pare [5].

3. Reakcija ugljika s vodom (Hidroliza)

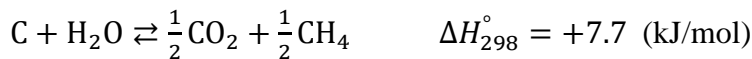
Reakcija hidrolize, pod uvjetima koji vladaju u rasplinjaču, je endotermna reakcija pri kojoj se stvaraju ugljični monoksid i vodik.



U određenim slučajevima moguće je da vodena para reagira sa ugljikom tvoreći ugljični dioksid (CO_2), kao što je prikazano sljedećim endotermnim reakcijama :



ili



5.1 Tipovi rasplinjača

Postoje tri osnovne vrste rasplinjača:

- Rasplinjač s pomičnom rešetkom
- Rasplinjač s izgaranjem ugljena u fluidiziranom sloju
- Rasplinjač s protokom ugljena u obliku suspenzije, odnosno izgaranjem ugljena u prostoru.

Radna temperatura u rasplinjačima ovisi o tipu rasplinjača, te varira od 815 – 1925 °C

5.1.1 Rasplinjač s pomičnom rešetkom

Rasplinjač s pomičnom rešetkom spada u grupu rasplinjača kod kojih se izgaranje ugljena vrši u sloju. Ovaj tip rasplinjača radi na protustrujnom principu, tj. ugljen se kreće od vrha prema dnu rasplinjača, dok proizvedeni plinovi izlaze na vrhu. Propuhuje se sa kombinacijom vodena para i kisik ili vodena para i zrak. Vlažni ugljen u granuliranom stanju (3 – 50 mm) ubacuje se kroz otvor na vrhu rasplinjača. Čestice ugljena moraju biti veće od 3 mm, jer u suprotnom bivaju odnešene strujom plinova. Potrebna veličina čestica ugljena može se izračunati iz Stokesovog zakona:

$$Fv = 3\pi d_s \mu v^2$$

Gdje je :

F – viskozna sila

d_s – promjer čestice

μ - dinamička ili apsolutna viskoznost

v – brzina strujanja fluida (dimni plinovi) u neporemećenom strujanju, pri kojoj još uvijek čestice ugljena stoje u stacionarnom stanju.

Dakle, sila fluida mora biti manja ili jednaka razlici sile gravitacije i sile uzgona.

$$3\pi d_s \mu v = (\rho_s - \rho)gV_s$$

Odakle slijedi izraz za potrebni promjer čestice ugljena :

$$d_s = \sqrt{\frac{18\mu v}{(\rho_s - \rho)g}} \quad (\text{mm})$$

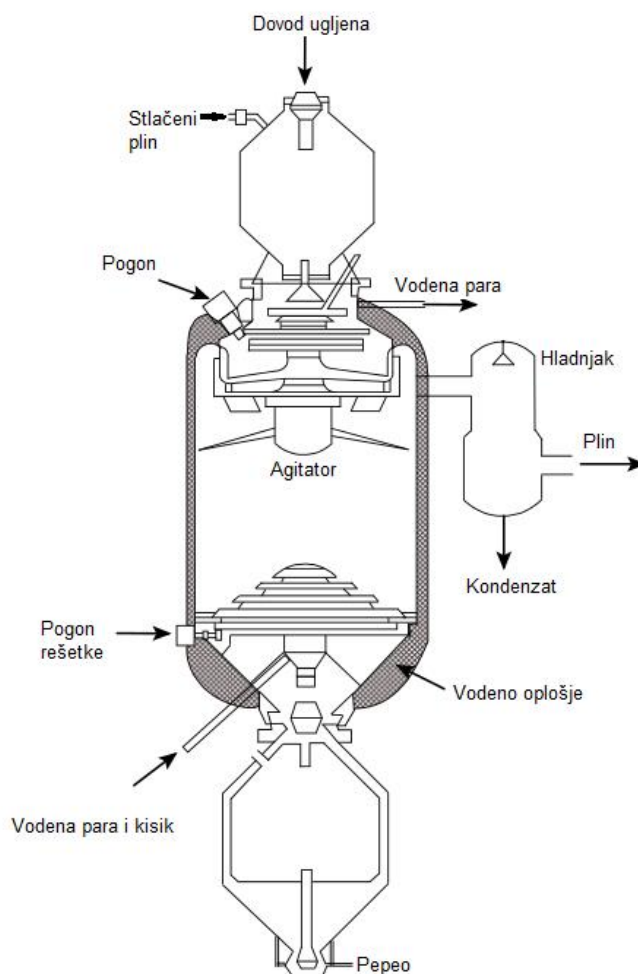
Ugljen se postepeno spušta prema dnu rasplinjača, prvotno se zagrijava i suši, potom volatilizira te nakon toga rasplinjava. Na dnu rasplinjača je zona izgaranja. Na kraju izgaranja kroz rešetku se propušta pepeo i šljaka. Ugljen provede u visokotlačnim rasplinjačima otprilike 0.5 – 1 sat, jer je brzina pomjeranja ugljena prema dnu oko 5 m/h. U atmosferskim rasplinjačima vrijeme zadržavanja ugljena je nekoliko puta duže.

Temperature u zoni izgaranja su funkcija udjela okidanta ali i reaktivnosti ugljena.

Glavni predstavnici ovih tipova rasplinjača, koji se koriste u komercijalne svrhe, su Lurgi dry ash i Lurgi slagging rasplinjač.

5.1.1.1 Lurgi dry ash (suhi pepeo) rasplinjač

Prvi komercijalni visokotlačni rasplinjač s pokretnom rešetkom i umjerenom temperaturom izgaranja. Nominalni radni tlak je oko 30 bar, protok ugljena oko 800 t/dan, promjer rasplinjača 4 m.



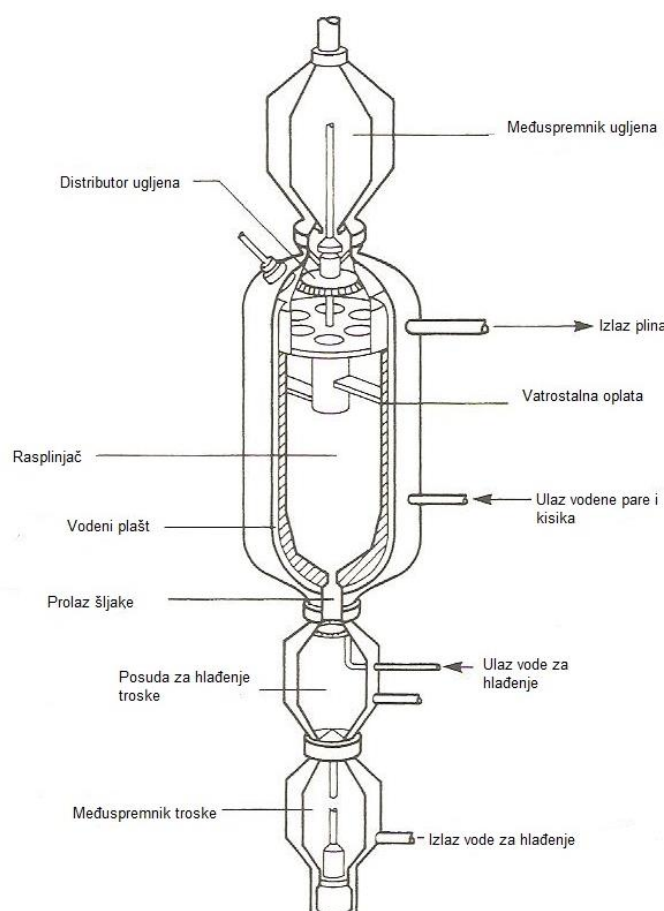
Slika 6. Lurgi dry ash rasplinjač [8]

Ugljen je potrebno samljeti na veličinu od 3 – 40 mm, prah je potrebno odstraniti. Predsušenje ugljena nije potrebno. Udio pepela može biti i do 30%. Ugljen se ubacuje kroz lijevak na vrhu rasplinjača u kojem vlada tlak od 32 bara. Na putu prema dnu rasplinjača ugljen prolazi kroz reakcijske zone. Prvo se devolatilizira, uključujući i isparavanje vlage. Niže, pri temperaturama od 650 – 815 °C nastupa proces rasplinjavanja. Na dnu, gdje ugljen izgara da bi opskrbio toplinom endotermni proces rasplinjavanja, temperature se drže ispod temperature taljenja pepela koja varira između 980 i 1370 °C, ovisno o tipu ugljena.

5.1.1.2 Lurgi slagging (taljeni pepeo) rasplinjač

Ova verzija je razvijena u svrhu poboljšanja karakteristika i otklanjanja nedostataka Lurgi „dry ash“ rasplinjača. Glavni nedostatak Lurgi rasplinjača sa suhim pepelom je što se temperature moraju održavati ispod temperature taljenja pepela, da bi se spriječilo zašljakivanje. Posljedica toga je slaba iskoristivost vodene pare, posebno za slučajeve kada koristimo ugljene sa niskom reaktivnosti koji zahtijevaju viši omjer H_2O/O_2 da bi zadržali temperaturu ispod dozvoljenih granica. U „slagging“ verziji situacija je drugačija. Zbog visokih temperatura i reakcije se odvijaju brže, tako da je vrijeme koje ugljen provede u rasplinjaču oko 20 min. Razgradnja vodene pare je skoro 100%. Više temperature rezultiraju i nižom koncentracijom CO_2 , te se zbog Boudouard-ove reakcije stvara više CO. Omjer H_2/CO u proizvedenom plinu je oko 0.5.

Vrh rasplinjača jednak je onome u „dry ash“ verziji, ali je dno različito. Pepeo koji se tali pri temperaturama do $2000\text{ }^\circ\text{C}$, odlazi u komoru u kojoj se nalazi vodena kupka.



Slika 7. Lurgi „slagging“ rasplinjač [5]

5.1.2 Rasplinjač s izgaranjem ugljena u fluidiziranom sloju

Fluidiziranje sloja sastoji se u tome da se osnovna masa gorivih čestica podiže s rešetke i počinje naizmjenično vrtložno kretanje gore-dolje, koje podsjeća na ključanje uzavrele vode.

Ovisno o tome u kojem smjeru se dovodi ugljen u rasplinjač i u kojem smjeru je tok plinova nastalih procesom rasplinjavanja, razlikujemo istosmjerne i protusmjerne rasplinjače. Ugljen, koji se dovodi u rasplinjač, potrebno je usitniti do praha ili do jako sitnih granula. U prvom dijelu procesa, injektira se vodena para u kombinaciji sa zrakom ili sa čistim kisikom kroz otvore na dnu rasplinjača čime počinju reakcije pirolize i rasplinjavanja. Nastali plinovi se podižu i reagiraju sa ugljenom te ga održavaju u fluidiziranom stanju. Plinovi odlaze prema vrhu rasplinjača odnoseći sa sobom i dio nepretvorenih čestica ugljena.

Prednosti ovakvih rasplinjača su dobro miješanje krutih čestica, te uniformna temperatura sloja, sa veoma brzim izjednačenjem temperature između krutih čestica i plinova.

Posljedica ovakvih prednosti jeste efektivan prijenos topline između endotermnih i egzotermnih područja unutar rasplinjača. Zbog toga se reakcije rasplinjavanja odvijaju veoma brzo te je omogućen veliki protok ugljena.

U fluidiziranom sloju brzina strujanja mora biti veća od one koja odgovara kritičnoj brzini, jer se želi narušiti stabilnost sloja, ali istovremeno mora biti manja od srednje brzine strujanja koja dovodi do odnošenja osnovne mase gorivih čestica.

5.1.3 Rasplinjač sa izgaranjem ugljena u prostoru

Ugljen se koristi u pulveriziranom stanju (veličina čestica oko 70 μm) te se u obliku suspenzije zajedno sa vodenom parom i zrakom (ili čistim kisikom) ubrizgava kroz sapnice u komoru izgaranja. Najvažnije svojstvo ovakvih rasplinjača je da mogu raditi na veoma visokim temperaturama. Zbog toga svi volatili iz ugljena oksidiraju, što dovodi do znatne potrošnje kisika. Pri visokim temperaturama stvara se neznatna količina metana, CO/CO₂ omjer je visok, pretvorba ugljika je skoro 100%. Moguće su primjese katrana i nekih teških ugljikovodika u proizvedenom plinu. Cilj je obaviti rasplinjavanje u kratkom vremenu, tako se da vrijeme zadržavanja ugljena u ovim reaktorima mjeri u sekundama.

Prednost ovih rasplinjača je ta što mogu primiti ugljene raznih kvaliteta, i neovisno o kvaliteti proizvesti zadovoljavajući sintezni plin, posebno pri višim tlakovima. Ali nedostatak im je što su istosmjernog tipa, te im je termički koeficijent iskoristivosti nešto niži.

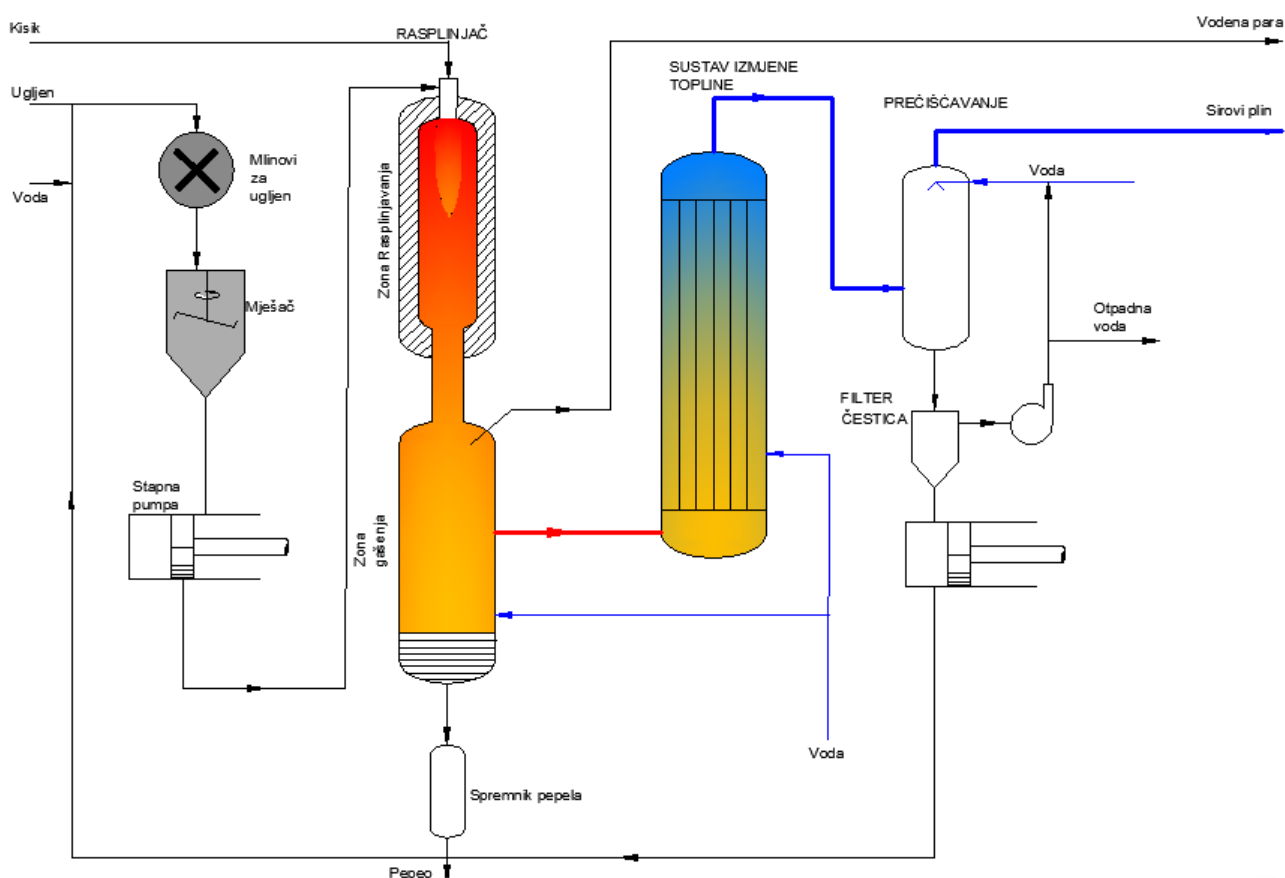
Najpoznatiji predstavnici ovih rasplinjača su Texaco i Koppers-Totzek rasplinjači.

5.1.3.1 Texaco rasplinjač

Rasplinjač je visoki cilindrični, podijeljen u dva dijela, jedan za rasplinjavanje a drugi za gašenje rastaljene troske.

Rasplinjač je visokotlačni (80 bar), visokotemperaturni (do 1400 °C, temperatura se održava dodavanjem vode).

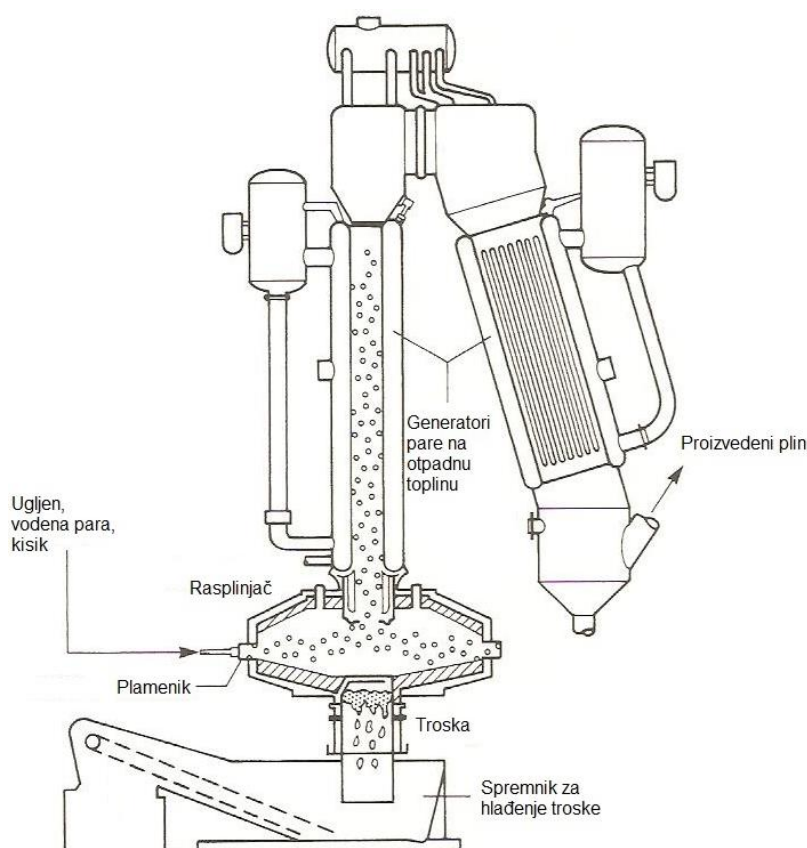
Proces teče tako da se ugljen u obliku suspenzije sa vodom stapnom pumpom ubacuje kroz otvor na vrhu rasplinjača, gdje ugljen djelomično oksidira da bi se proizvela toplina potrebna za reakcije rasplinjavanja. U proizvedenom plinu nema katrana, teških ulja i fenola jer se reakcije odvijaju na visokim temperaturama.



Slika 8. Texaco proces [5]

5.1.3.2 Koppers-Totzek rasplinjač

Ovaj tip rasplinjača spada u visokotemperaturne rasplinjače s izgaranjem ugljena u prostoru. Način rada je sličan radu *Texaco* rasplinjača, uz razliku što je tlak kod Koppers-Totzek rasplinjača malo iznad atmosferskog. Rasplinjač je građen od vatrootporne čelične oplata u dva sloja, između kojih struji voda, te se proizvodi vodena para za niskotlačne parne procese u postrojenju. Na dnu rasplinjača nalaze se plamenici, sa 2 ili 4 glave. Rasplinjač sa 4 glave, postavljene na 90 stupnjeva ima protok od oko 750 t/h. Glave plamenika su postavljene jedna naspram druge da bi se osiguralo da čestice ugljena koje nisu izgorile u plamenu jednog plamenika izgore u nasuprotnom plamenu. Temperatura plamena je oko 1900 °C, dok je izlazna temperatura oko 1500 °C zbog toplinskih gubitaka i endotermičkih reakcija ugljika i vodene pare. Potpuno rasplinjavanje ugljena događa se u roku 1-2 sekunde, te je postotak pretvorbe ugljika oko 96-98%. Otprilike 50% pepela se slijeva u komoru za gašenje a ostatak biva odnešen plinovima. Stoga je potrebno pročititi proizvedeni plin od čestica pepela prije no što on uđe u izmjenjivač topline, gdje se hladi na temperaturu od 175 do 260 °C.



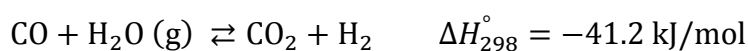
Slika 9. Koppers-Totzek rasplinjač [5]

6. Pročišćavanje sinteznog plina i *Water-gas shift* reakcija

Plinovi proizvedeni rasplinjavanjem sadrže razne primjese, koje je potrebno odstraniti prije no što sintezni plin stupi u proces pretvorbe u kapljevita goriva. Primjese u sinteznom plinu su krute čestice donešene plinovima iz rasplinjača te štetni plinovi kao što je amonijak (NH₃) i sumporovodik (H₂S) te inertni plinovi kao što je ugljični dioksid (CO₂) kojeg ima oko 30%. Pored tih spojeva u sinteznom plinu sadržani su i : cijanidi, katrani, ulja, fenoli, metan te ostale primjese u minimalnim količinama. Fe katalizatori su jako osjetljivi na sumpor i cijanid te se stoga provode reakcije pročišćavanja sinteznog plina.

6.1 Water-Gas Shift reakcija

Sintezni plin nakon izlaska iz rasplinjača sadrži omjer H₂/CO od 0.5 do 1 (ovisno o rasplinjaču), što je nedovoljno za daljnje procese pretvorbe u Fischer –Tropschovom reaktoru, gdje omjer mora biti od 2 do 2,2. Stoga je potrebno izvršiti prilagodbu omjera, a ona se vrši dodavanjem vodene pare sinteznom plinu, koja potom uz djelovanje katalizatora reagira sa ugljičnim monoksidom stvarajući vodik te ugljični dioksid :



Ova reakcija naziva se *Water-gas shift* reakcija i otkrio ju je kemičar Felice Montana 1790. godine.

Reakcija je egzotermna te stoga njena učinkovitost opada s porastom temperature. Postoje visoko i niskotemperaturni katalizatori. Visokotemperaturni Fe (III)-oksid katalizatori ubrzavaju proces pri temperaturama od 350-475°C, dok niskotemperaturni Cu-Zn oksid katalizatori imaju temperaturno područje od 200-250°C.

6.2 Uklanjanje štetnih plinova iz sinteznog plina

6.2.1 Uklanjanje sumporovodika (H₂S) i ugljičnog dioksida (CO₂)

Danas najčešće korištene metode za izdvajanje sumporovodika iz sinteznog plina su *Rectisol* i *Selexol*.

- *Rectisol* – proces koji je razvila tvrtka Lurgi AG, zasniva se na tome da su sumporovodik, ugljični dioksid i ostali plinovi koji predstavljaju primjese u

sinteznom plinu lako topivi u hladnom metanolu, dok ugljični monoksid, vodik i metan nisu. Hladni metanol (-40°C) apsorbira štetne plinove pri tlaku od 27 do 69 bar. Metanol zajedno sa otopljenim plinovima može se dalje iskoristiti u Claus-ovom procesu za dobivanje čistog sumpora. Kao što se može vidjeti iz Tablice 1, topivost primjesa poprilično ovisi o temperaturi, te se znatno povećava s padom temperature metanola [5].

Tablica 1. Henrijeve konstante za topivost plinova u metanolu [5]

Plin	h, MPa/(mol/kg metanol)		
	-40°C	-55°C	-70°C
Sumporovodik (H_2S)	0.28	0.10	0.026
Karbonil sulfid (COS)	0.45	0.22	0.067
Ugljični dioksid (CO_2)	1.4	0.71	0.31
Metan (CH_4)	70	40	30
Ugljični monoksid (CO)	170	160	110
Vodik (H_2)	670	590	930

- *Selexol* – proces razvijen od strane *Allied Chemical* korporacije. Koristi se organsko otapalo, koje se sastoji od dimetil-etera polietilen glikola. Otapalo ne mora biti hladno kao u prethodnom slučaju, dovoljna je temperatura od 20°C . Otapalo reagira sa sumporovodikom u 10 puta većoj mjeri nego sa ugljičnim dioksidom. Nedostatak ovog procesa je visoka cijena otapala.

6.2.2 Uklanjanje amonijaka (NH_3)

Amonijak je lako topiv u vodi te se može odstraniti iz sinteznog plina jednostavnim ispiranjem sa vodom. Iz nastale se otopine može lako odstraniti frakcijskom destilacijom, te nakon toga upotrijebiti u razne svrhe.

Tablica 2. Tipični sastav sinteznog plina prije i poslije prečišćavanja

Sastav sinteznog plina	Sirovi sintezni plin, %	Pročišćeni sintezni plin, %
Ugljični dioksid (CO ₂)	31.4	1.2
Vodik (H ₂)	40.2	54.0
Ugljični monoksid (CO)	17.1	30.5
Metan (CH ₄)	10.2	13.6
Sumporovodik (H ₂ S)	0.3	-
Dušik (N ₂) + Argon (Ar)	0.4	0.6
Ugljikovodici C _n H _m	0.4	0.1

7. CTL proces

Pojam CTL (eng. *Coal to Liquid*) u generalnom značenju predstavlja proces pretvorbe ugljena u kapljevita goriva. Tijekom povijesti razvijale su se razne vrste CTL procesa, koje se općenito dosta razlikuju, ali generalno se mogu podijeliti u tri osnovne vrste pretvorbe ugljena u kapljevita goriva :

1. Indirektna pretvorba
2. Direktna pretvorba
3. Piroлиза

Osnovna karakteristika po kojoj se prva dva postupka razlikuju, je ta što se kod indirektno pretvorbe prvo iz ugljena dobije sintezni plin, koji se potom Fischer – Tropschovom metodom ili metodom sinteze metanola prevodi u kapljevita goriva, dok kod direktne metode nema međukoraka u kojima se proizvodi sintezni plin, već se ugljen direktno pretvara u gotov proizvod ili poluproizvod.

Težište ovog rada je na CTL indirektnoj tehnologiji, koja se odvija pomoću dva osnovna postupka : Fischer – Tropsch sinteza i MTG (*Methanol – to – gasoline*, tj. metanol – benzin) postupak, te će stoga ovi procesi biti detaljno opisani.

7.1 Indirektna pretvorba

Proces indirektno pretvorbe se sastoji od niza podprocesa koji su nužni da bi se od sirovog ugljena dobila čista sintetska goriva.

CTL postrojenje za indirektnu pretvorbu sastoji se od više procesnih blokova.

Generalno mogu se navesti tri glavna procesna bloka :

- 1) Blok za proizvodnju sintetskog plina (eng. Steam reforming)
- 2) Blok za Fischer – Tropsch pretvorbu sintetskog plina u alifatske ugljikovodike i vodu odnosno sintezu metanola
- 3) Blok za hidrokrekiranje dugih lanaca sintetskih ugljikovodika u svrhu dobivanja frakcija kapljeviti goriva odnosno MTG proces.

Od ukupnog procesa, u procesu proizvodnje sintetskog plina potrebno je uložiti najveću količinu energije, 50 – 75% ukupnih pogonskih troškova postrojenja otpada na ovaj dio.

Stoga je tijekom vremena najviše pažnje, u smislu unapređenja procesa, bilo posvećeno ovom dijelu procesa.

7.1.1 Fischer-Tropsch sinteza

Fischer-Tropsch sinteza je skup kemijskih reakcija kojim se sintezni plin pretvara u kapljevite ugljikovodike. Danas je to najrašireniji komercijalni način proizvodnje sintetskih kapljeviti goriva i mazivih ulja iz ugljena, prirodnog plina ili biomase. Najveća CTL postrojenja nalaze se u Južnoafričkoj Republici. Tvrtna Sasol iz Južnoafričke Republike ujedno je i najveći proizvođač sintetskih kapljeviti goriva.

Ovom sintezom moguće je proizvesti široki spektar produkata, u prvom redu alkohola i alifatskih ugljikovodika idući od C_1 - C_3 (plinovi) do C_{35+} (čvrsti voskovi). Proteklih desetljeća dosta se istraživalo na području razvoja katalizatora i proučavanju kemijskih reakcija kako bi se što preciznije dobili željeni produkti. U proizvodnji sintetskih goriva, željeni produkti su olefinski ugljikovodici $C_5 - C_{10}$.

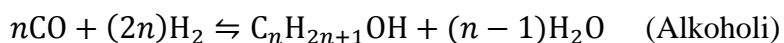
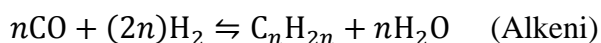
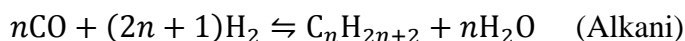
7.1.1.1 Povijesni razvoj

Dvojica njemačkih kemičara Franz Fischer i Hans Tropsch, 1925. godine razvili su na Kaiser-Wilhelm institutu za istraživanje ugljena u gradu Mülheim an der Ruhr postupak pretvorbe ugljena u kapljevita goriva, poznatog kao Fischer-Tropschova (FT) sinteza [9]. Ovaj postupak je u velikoj mjeri iskoristila nacistička Njemačka u Drugom svjetskom ratu, jer su nacisti posjedovali velike zalihe ugljena ali su uskuđivali sa sirovom naftom i bili ovisni o njenom uvozu. Pred kraj rata dostigli su kapacitet od 10.000 barela sintetskih goriva dnevno, što je u to vrijeme bila značajna količina. Nakon Drugog svjetskog rata, CTL tehnologija se pokazala kao nekonkurentna u usporedbi s proizvodnjom goriva iz nafte, jer je cijena nafte na svjetskom tržištu držala nisku cijenu, te je interes naglo opao, da bi se 80-tih godina, kada je cijena nafte na svjetskom tržištu naglo porasla, ponovno počelo razmišljati o proizvodnji pogonskih goriva iz drugih konvencionalnih izvora energije kao što je ugljen, prirodni plin i biomasa. Južnoafrička Republika, koja obiluje zalihama ugljena, međutim, sirovu naftu mora uvoziti, je iz političkih razloga 1955. godine pokrenula prvo moderno CTL postrojenje Sasol I, koje se baziralo na FT sintezi, Fe i Co katalizatorima i Lurgi rasplinjačima. Razvojem gospodarstva javile su se potrebe za proširenjem postojećih kapaciteta, te je 1980. godine s radom počeo Sasol II, a 1982. godine i Sasol III. Devedesetih godina postrojenja su unaprijeđena, te je kapacitet porastao na 125.000 barela na dan. Danas Sasol proizvodi

160.000 barela sintetskih goriva na dan iz 100.000 tona ugljena. Proizvodi oko 200-tinjak različitih vrsta goriva i kemikalija. Zapošljava oko 26.000 radnika te je najveća korporacija u Južnoafričkoj Republici. Pokriva oko 30% ukupnih potreba za pogonskim gorivima u toj zemlji [9].

7.1.1.2 Sintezni proces

Sintezni proces sastoji se od serije kemijskih reakcija kojima se proizvodi široki spektar ugljikovodika. Prečišćeni sintetski plin, sa omjerom H_2/CO jednakim 2 -2,2, stupa u reakciju s katalizatorima tvoreći parafine, olefine i alkohole. Krajnji produkti su sintetski benzin, dizelsko gorivo, loživo ulje kao i sirovine za kemijsku industriju. Fischer - Tropsch sinteza odvija se pri temperaturama od 225 – 365 °C i pri tlakovima od 5-40 bara, ovisno o reaktoru. Sinteza teče po sljedećim kemijskim reakcijama [7]:



Ove reakcije su egzotermne. Oslobođena toplina prelazi 17.000 kJ/kg, stoga se posebna pažnja mora posvetiti adekvatnom i efikasnom odvođenju topline.

Po kilogramu dobivenog goriva, kao nus produkt nastaje oko 1.25kg vode. Stvaranjem vode troši se vodik (H_2), te se skoro polovina ukupnog vodika se potroši na njeno stvaranje. Zbog nedostatka vodika u sinteznom plinu provode se Water-gas shift reakcije uz prisustvo željeznog katalizatora.

Dva tipa Fischer-Tropsch reaktora se koriste :

- *Arge* proces – reaktor s nepomičnom rešetkom (engl. Fixed Bed)
- *Synthol* proces – reaktor sa fluidiziranim slojem (engl. Fluid Bed)

Kemijski procesi koji se odvijaju u oba reaktora su identični, međutim, različite temperature u reaktoru, kontakt sa katalizatorom, omjer recikliranja, sastav sinteznog plina, parcijalni tlak vodika rezultiraju različitim omjerima ugljikovodika i njihovih svojstava.

Tablica 3. Karakteristike reaktora za Arge i Synthol procese

Karakteristike	Fixed Bed	Fluid Bed		
Temperatura	220-255 °C	330°C		
Tlak	2500 kPa	2300 kPa		
CO + H ₂ pretvorba, %	65	85		
H ₂ /CO omjer sinteznog plina	1.7	2.8		

Tablica 4. Sastav proizvedenog plina u Arge i Synthol reaktorima

Sastav proizvedenog plina, Vol %	Fixed Bed	Fluid Bed
Ukapljeni naftni plin (C ₃ -C ₄)	5.6	7.7
Nafta (C ₅ -C ₁₁)	33.4	72.3
Plinsko i loživo ulje	16.6	3.4
Ulja u obliku voska	10.3	3.0
Laki voskovi (59°C)	11.8	-
Teški voskovi (96°C)	18.0	-
Alkoholi i ketoni	4.3	12.6
Organske kiseline	u tragovima	1.0

Reaktori s nepomičnom rešetkom proizvode većinom ravnolančane ugljikovodike sa višom prosječnom molekularnom masom kao što su plinsko ulje (dizelsko gorivo), parafinski voskovi i mali postotak benzina i ukapljenog naftnog plina. Reaktori s fluidiziranim slojem su orijentirani više na ugljikovodike s nižom molekularnom masom, dakle benzini, naftni plin i tvari sa visokim vrelištem.

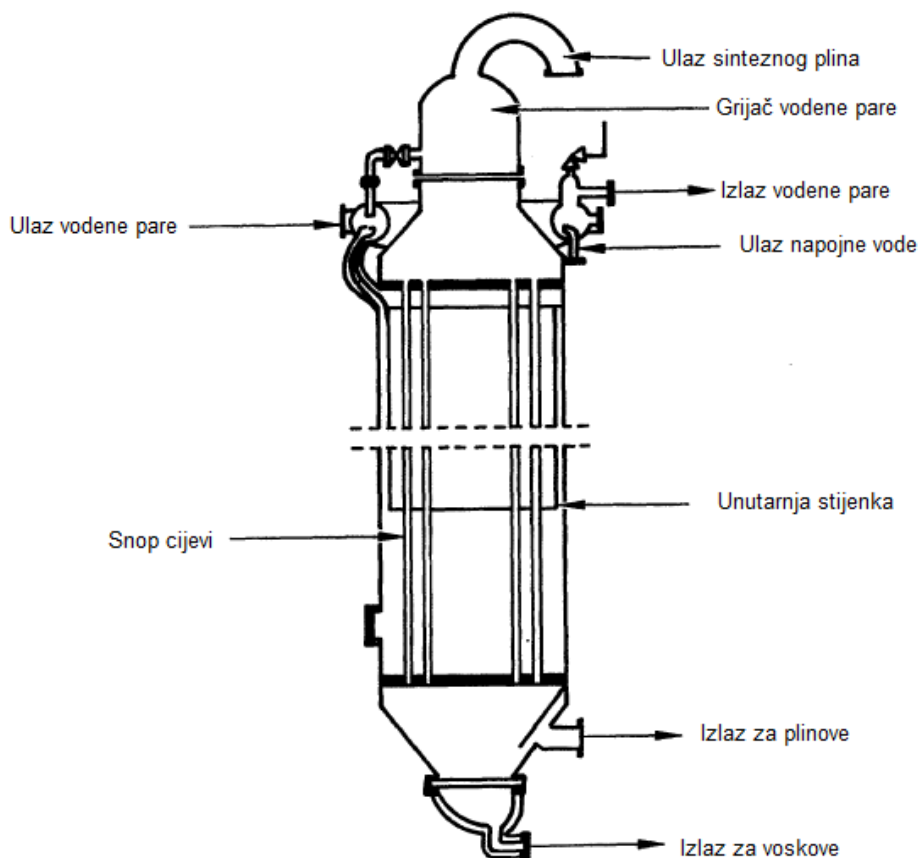
7.1.1.3 Katalizatori

U Fischer - Tropsch sintezi primjenjuje se široki spektar katalizatora. Među najčešćim su katalizatori na bazi prijelaznih metala : kobalta (Co), željeza (Fe), Nikla (Ni) i Rutenija (Ru). Nosioči su porozni metalni oksidi sa velikom specifičnom površinom kao dijamantska zemlja, aluminij-oksid, zeoliti i titanij-oksid.

Katalizatori su sastavljeni od impregviranih metalnih oksida. Impregnacija se vrši sa metalnim solima, te se na kraju kalciniraju. Rad Fe katalizatora potrebno je potpomognuti s tvarima koje nisu katalitički aktivne, npr. alkalnim metalima ili bakrom, da bi postigao maksimalni učinak i stabilnost. Co, Ni i Ru katalizatori ostaju za vrijeme reakcije u metalnom stanju, dok Fe katalizatori tvore okside i karbide.

7.1.1.4 Arge proces

Ovaj tip reaktora razvile su 50-tih godina dvije njemačke tvrtke Ruhrchemie i Lurgi AG. Reaktor ima promjer 3 m i visok je 13 m. Unutar reaktora je 2000 vertikalnih cijevi, promjera 5 cm, koje sadrže peletizirani Fe katalizator. Cijevi su okružene s vanjske strane vodenim plaštom za što bolje odvođenje topline nastale egzotermnom reakcijom- te je stoga moguće temperaturu reakcije regulirati promjenom tlaka vodene pare u plaštu. Sintezni plin prolazi kroz cijevi od vrha prema dnu reaktora. Na dnu reaktora se odvođe produkti sinteze, te se kondenzacijom postepeno odvajaju različite frakcije.



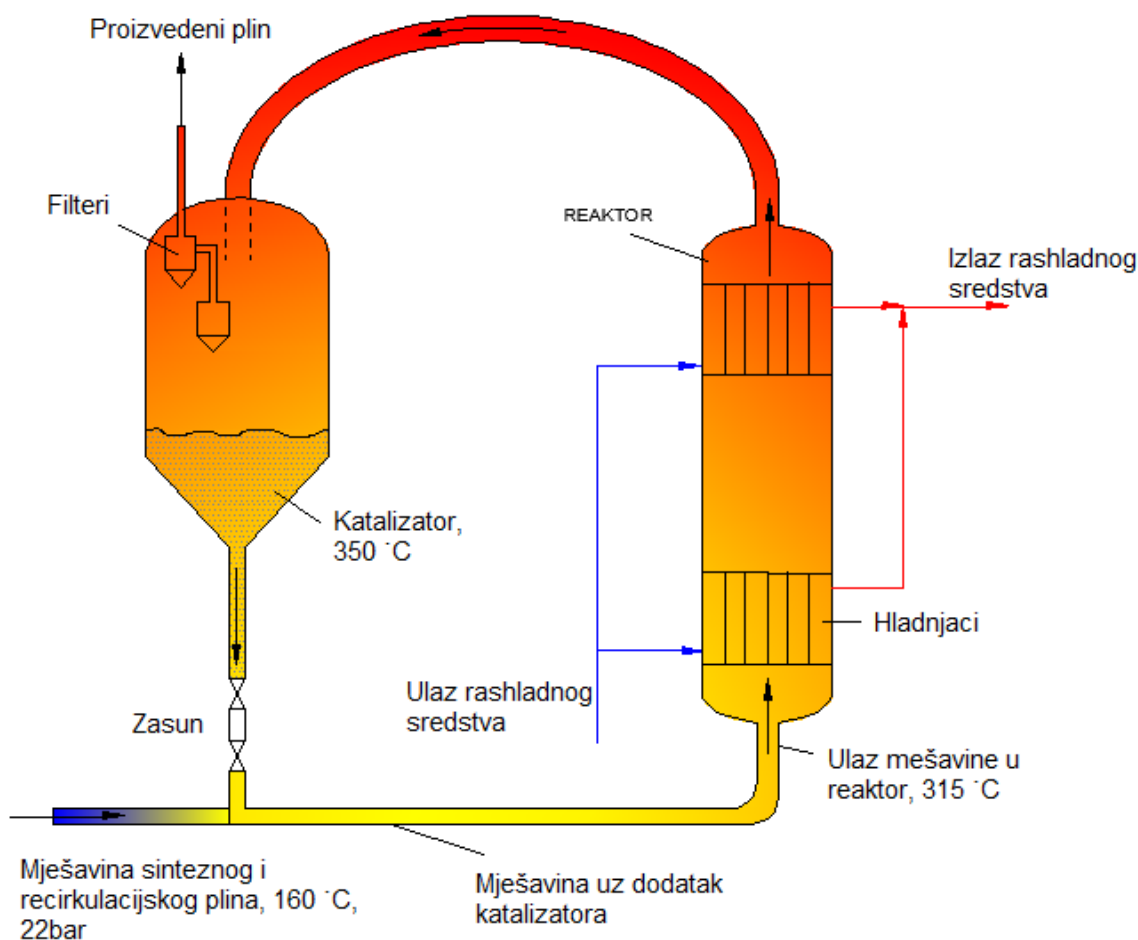
Slika 10. Arge reaktor [5]

7.1.1.5 Synthol proces

Sasol postrojenja u Južnoafričkoj Republici sastoje se od deset *Synthol* visokotlačnih reaktora baziranih na željeznom (Fe) katalizatoru, pri temperaturi 350 °C. Proizvode se ugljikovodici od C₁-C₂₀.

Opis rada *Synthol* reaktora : Sintezni plin iz rasplinjača miješa se sa recirkulacijskim plinom (2 – 3 volumna dijela), te pri temperaturi 160 -200 °C i tlaku od oko 22 bara ustrujava u ulazni dio reaktora. Nastala mješavina potom stupa u kontakt s katalizatorom koji se ispušta kroz sapnice. Protok katalizatora održava se zakretanjem zasuna. Temperatura katalizatora je oko 340 - 350 °C. Nastala suspenzija potom ulazi u reaktor (promjera 2 m i visine oko 37 m), u sekciju fluidiziranog sloja, gdje pri temperaturi 315 – 330 °C, nastupaju Fischer – Tropsch reakcije te „*Water-Gas shift*“ reakcije kojima se balansira H₂/CO omjer. Pošto je ovo egzotermna reakcija, toplina se odvodi preko izmjenjivača topline, cijevi kroz koje struji rashladni medij nalaze se u samom reaktoru.

Nastali produkti prestrujavaju u posudu u obliku lijevka, u kojoj se zbog naglog pada brzine strujanja plina, katalizator počne izdvajati, te se istaloži na dnu i ponovno odvodi kroz cijevi da bi se mogao dodati u struju mješavine sinteznog plina. Proizvedeni plin potom odlazi u dva serijski spojena pročišćivača gdje se izdvaja preostali katalizator. Plin potom odlazi u odvojene kondenzatore gdje se izdvajaju pojedine frakcije. Prvo se izdvajaju teži ugljikovodici, potom laki ugljikovodici i na kraju ostali kemijski spojevi. Laki ugljikovodici se potom odvođe na protustrujno ispiranje vodom, gdje se izdvajaju oksidirani produkti kao što su alkoholi, ketoni i organske kiseline. Preostali plin nakon kondenzacije (engl. Tail gas) se ispire sa alkalijском tvari te prolazi kroz apsorpcijski sustav. Nastaje plinska mješavina metana i vodika, koja se koristi ili za sintezu amonijaka ili za reformiranje ugljičnog monoksida i vodika. [10]



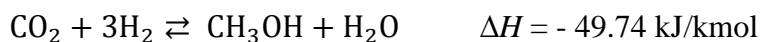
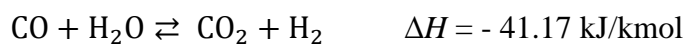
Slika 11. Shema Synthol reaktora [5]

7.1.2 Sinteza metanola

Od svih procesa indirektnog ukapljivanja ovaj je najnapredniji i najrazvijeniji. U prošlosti se ovaj proces dosta koristio, a danas postoji veliko postrojenje u Južnoafričkoj Republici.

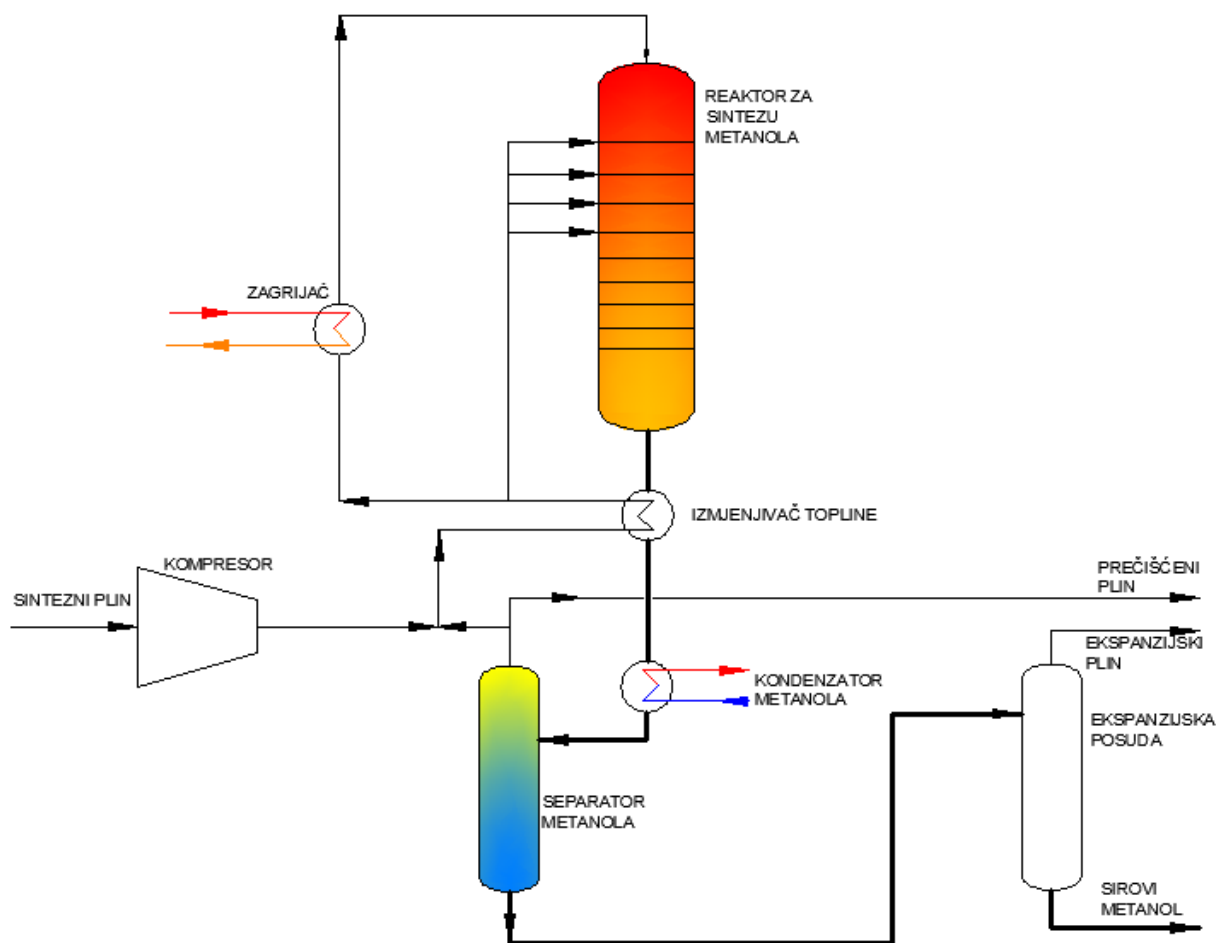
Lurgi proces sinteze metanola, sastoji se od više koraka. Prvo se sintezni plin proizvodi u Koppers-Totzek rasplinjačima, te se komprimira na tlak od 50 – 100 bar i miješa sa recirkulacijskim plinom (sintezni plin koji nije pretvoren u metanol, te se vraća ponovno u proces). Nastala mješavina se zagrijava u izmjenjivaču topline u kome je ogrjevni medij metanol kojeg je potrebno hladiti nakon izlaza iz reaktora. Mješavina se potom dodatno zagrijava u zagrijaču te se odvodi u adijabatski reaktor s nepomičnom rešetkom u kome se nalaze cijevi punjene sa Cu/Zn katalizatorom, kroz koje plin struji prema dolje.

Sinteza metanola predstavlja pretvorbu H_2 , CO i CO_2 u metanol. Bilanca tvari pri sintezi metanola je takva da 98% CO i 50% CO_2 bivaju pretvoreni u metanol, i to prema sljedećim reakcijama [11]:



sve reakcije su reverzibilne i egzotermičke.

Temperatura u reaktoru varira od $250 - 270 \text{ }^\circ\text{C}$, te se održava ubrizgavanjem hladnijeg sinteznog plina. Pare metanola se odvođe na dnu reaktora, te u izmjenjivaču topline kondenziraju. Metanol potom odlazi u visokotlačni separator gdje se odvaja čisti metanol od primjesa.

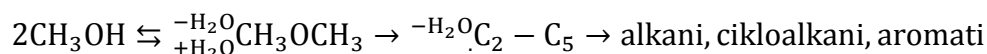


Slika 12. Lurgi niskotlačni proces sinteze metanola [5]

7.1.3 *Proizvodnja benzina iz metanola (MTG-Methanol to Gasoline)*

Sintetski benzin se može proizvesti iz metanola preko procesa, koji je razvila tvrtka Mobil 70-tih godina prošlog stoljeća, tzv. Methanol-to-gasoline proces. Ključni element MTG procesa jeste zeolitski katalizator, poznatiji kao ZSM-5, koji pretvara metanol u ugljikovodike koji su jednaki benzinima dobivenim rafinacijom nafte. Zeolit je porozni kristal aluminijskog silikata s trodimenzionalnom strukturom koja je građena od AlO_4 i SiO_4 tetraedra. ZSM-5 ima srednji promjer pora oko 0.6 nm te kanalnu strukturu. Na taj način iz katalizatora mogu izaći sve molekule koje su u rangu od C_4 - C_{10} , dok one veće ostaju. Takav način selekcije omogućava pretvorbu metanola u mješavinu ugljikovodika, sa strukturom, oktanskim brojem, temperaturama vrelišta i ostalim specifikacijama koje odgovaraju visoko kvalitetnim benzinima.

Pojednostavljena shema kemijske reakcije MTG procesa :



Reakcija je egzotermna, po kilogramu proizvedenog metanola potrebno je odvesti 1740 kJ topline.

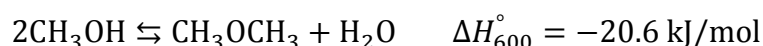
MTG proces odvija se u tri dijela :

1. Sinteza benzina
2. Destilacija
3. Tretiranje teških benzina

Regeneracija katalizatora je također dio MTG procesa.

7.1.3.1 *Sinteza benzina*

Sirovi benzin se prvobitno odvodi u seriju izmjenjivača, gdje se pregrijava, potom isparava i na kraju pregrijava do oko 300-320 °C. Pare metanola se potom šalju u dimetil-eter reaktor koji sadrži dehidracijski katalizator (Al), gdje otprilike 75% metanola djelomično dehidrira u mješavinu dimetil-etera, vode i metanola prema jednadžbi :



Reakcija je brza, reverzibilna i egzotermička. Oko 20% ukupne topline se proizvede u ovom koraku.

Nastala mješavina (400-420°C) se potom miješa s recirkulacijskim plinom i prolazi kroz pretvorbene reaktore. Recirkulacijski plin, građen je pretežito od lakih ugljikovodika. U pretvorbenim reaktorima, koji sadrže zeolitski katalizator ZSM-5, dalje se dehidrira dimetil-eter dajući lake alkeni koji se oligomeriraju i cikliziraju da bi dali krajnji produkt, uz oslobađanje topline.

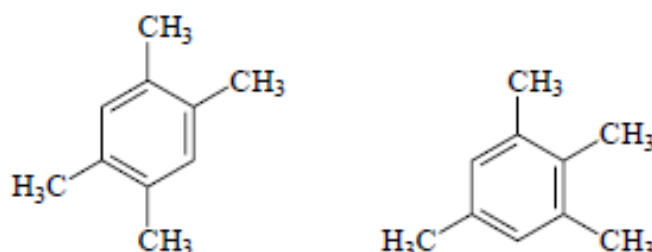
Mješavinu je potrebno hladiti. Odvedena toplina se koristi za zagrijavanje metanola, recikliranog plina i vode. Mješavina se sastoji pretežito od ugljikovodika (94 % w/w) i vode (56 % w/w). Nakon toga odlazi u separator, gdje se ugljikovodici odvajaju od vode i recirkulacijskog plina. Ugljikovodici se potom šalju u sekciju za destilaciju.

7.1.3.2 Destilacija

Nastali ugljikovodici se destiliraju u tri različita odjeljka. U prvom se dio lakih i lako isparljivih ugljikovodika odvajaju. U drugom dijelu se odstranjuju preostali laki ugljikovodici, koji se naknadno hlade te se od njih sintetizira ukapljeni naftni plin (LPG). Ostatak predstavljaju benzini koji se u trećem odjeljku odvajaju u lake i teške frakcije. Laki benzini se skladište, a teške frakcije se odvođe u postrojenje na daljnje tretiranje.

7.1.3.3 Tretiranje teških benzina

Teški benzini iz MTG procesa sadrže neželjenu komponentu poznatu kao duren (1, 2, 4, 5-tetrametil-benzen) koji ima visoku temperaturu topljenja (79°C), te dovodi do zaleđivanja rasplinjača i brizgaljki u automobilskom motoru. Koncentracija durena se smanjuje njegovom pretvorbom u komponente benzina sa nižom temperaturom topljenja, kao što su izodureni sa temperaturom topljenja od -23,7°C.



Slika 13. Strukturna formula durena (lijevo) i izodurena (desno) [5]

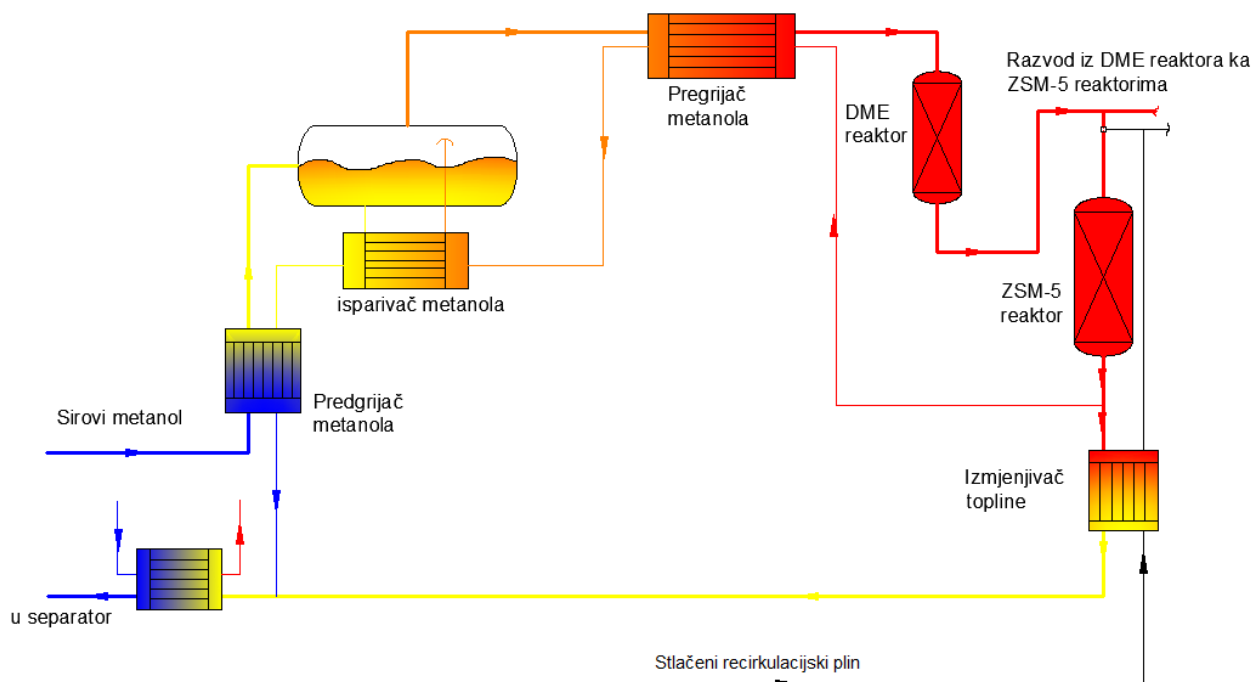
Sastav nastalog sintetskog benzina je dosta sličan visoko kvalitetnom benzinu dobijenom rafinacijom nafte.

Tablica 5. Sastav sintetskog benzina

Sastav sintetskog benzina	Maseni udio, g_i (%)
Visoko razgranati alkani	53
Visoko razgranati alkeni	12
Nafteni (cikloalkani)	7
Aromatski ugljikovodici	28
Ukupno	100

Tablica 6. Vrste ugljikovodika u sintetskom benzinu

Vrste ugljikovodika u sinetskom benzinu	Maseni udio, g_i (%)
Laki plinovi	1.4
Propan	5.5
Propen	0.2
Izobutan	8.6
n-Butan	3.3
Buteni	1.1
C ₅ ⁺ Benzini	79.9
Ukupno	100



Slika 14. Shema Mobil - MTG postrojenja [5]

Starenje katalizatora je bitna stavka u MTG procesu. Katalizator stari iz dva razloga. Prvi je uzrokovan pregaranjem zbog visokih temperatura procesa. Na površini katalizatora stvara se sloj čađe koja se mora otklanjati svakih 3-4 tjedna. Otklanja se izgaranjem u atmosferi plinske mješavine dušik-zrak. Drugi problem se javlja zbog djelovanja vodene pare (koja je produkt reakcije) na katalizator, koja dovodi do dealuminacije i gubitak kristalne strukture. Ovaj nedostatak može se umanjiti radom reaktora na nižem tlaku i nižoj temperaturi.

Prednosti ovog procesa :

- Sintetski benzin ne sadrži sumpor i dušik, te u nekim specifikacijama i postiže višu kvalitetu od benzina dobivenih rafinacijom nafte.
- Energetska učinkovitost MTG procesa je oko 92-93%, međutim, ukoliko se gleda ukupna proizvodnja benzina iz ugljena, tada je učinkovitost znatno niža.
- Metanol se može dobiti iz raznih oblika sirovine, pored ugljena tu je i prirodni plin te biomasa pa MTG proces može imati više opskrbnih lanaca za polaznu sirovinu.

7.2 Direktna CTL tehnologija

Direktna pretvorba odnosi se na procese u kojima ugljen biva direktno pretvoren u poluproizvode ili gotove proizvode, bez potrebe prolaska kroz proces pretvorbe u sintetički plin putem rasplinjavanja. Do danas je pronađeno više postupaka direktne pretvorbe, među kojima su najznačajniji []:

1. Hidrogenacija (Bergius proces)

Vodik se dodaje direktno iz plinske faze pri tlaku od 200-700 bar i pri temperaturi od 400-500°C, te se miješa sa emulzijom pulveriziranog ugljena i recilirajućeg teškog ulja dobivenog ukapljivanjem ugljena, uz prisustvo određenih katalizatora koji se dodaju direktno u mješavinu. Ovaj proces razvio je njemački kemičar Fridrich Bergius 1913. godine.

2. Kohleöl proces

Ugljen se miješa sa reciklirajućem otapalom i Fe katalizatorom. Nakon pregrijavanja i tlačenja na tlak od 300bara, dodaje se vodik. Razvile su ga tvrtke Ruhrkohle i VEBA.

3. Postupci SRC-I i SRC-II (Solvent Refined Coal)

Razvijeni od strane Gulf Oil-a, zasnivaju se na tome da se odvlaženi, pulverizirani ugljen mješa sa oko 1% Mo katalizatorom, te se hidrogenizira pri visokim temperaturama i tlakovima.

Iako indirektni način pretvorbe ugljena nudi veću fleksibilnost u pogledu različitih kvaliteta ugljena i šireg spektra produkata nastalih sintezom te veće mogućnosti za smanjenje emisija CO₂, ipak je direktna CTL tehnologija efikasnija sa pretvorbom od čak 70%. Za kvalitetan kameni ugljen može se dobiti skoro 500 l/t sintetskog goriva.

7.3 Piroлиза i proces pougljenjivanja

Ovi procesi se zasnivaju na suhoj destilaciji ugljena, te proizvodnji nafte, katrana, vodene pare te nekondenzirajućih plinova uz ostatak koksa kao nusprodukta. Kondenzirani ugljeni katran i nafta se dalje hidrogeniziraju, s namjerom uklanjanja sumpora i dušičnih spojeva, nakon čega bivaju prerađeni u pogonska goriva. Tipičan primjer procesa pirolize i pougljenjivanja jeste *Karrick-ov* proces. Zasniva se na zagrijavanju ugljena bez prisustva zraka pri temperaturi od 350 do 750°C, tj. suhoj destilaciji.

8. CO₂ izdvajanje i skladištenje

Jedan od glavnih nedostataka proizvodnje kapljevutih goriva iz ugljena jeste stvaranje velike količine CO₂. Stoga se velika pažnja posvećuje adekvatnom izdvajanju ovog plina.

Tehnologije izdvajanja CO₂ se temelje na apsorpciji (kemijska i fizička), adsorpciji, kriogenim postupcima i membranama. Procesi uklanjanja CO₂ uključuju izdvajanje, komprimiranje, transportiranje i zatim zbrinjavanje. Postoje tri glavna sustava za izdvajanje CO₂ koji se generira uglavnom iz primarnih fosilnih goriva (ugljen, prirodni plin ili nafta), biomase ili kombinacije tih goriva [12]:

1) Sustavi za izdvajanje poslije izgaranja (engl. *post-combustion systems*) odvajaju CO₂ iz dimnih plinova proizvedenih izgaranjem primarnog goriva u zraku. Ovi sustavi obično koriste otapalo da zarobe male količine CO₂ (3-15 % vol.) prisutnog u struji dimnog plina.

2) Sustavi za hvatanje prije izgaranja (engl. *pre-combustion systems*) obrađuju primarno gorivo parom i zrakom ili kisikom u prikladnom reaktoru da proizvedu mješavinu sastavljenu uglavnom od ugljikova monoksida (CO) i vodika (H₂), (tzv. sintetski plin). Dodatni H₂, skupa s CO₂, proizvodi se reakcijom CO s vodenom parom (*Water-gas-shift* reakcija) u drugom reaktoru. Nastala se smjesa tada može razdvojiti u dvije struje (CO₂ i H₂).

3) Sustavi za izgaranje goriva u struji kisika (engl. *oxyfuel systems*) za spaljivanje primarnog goriva koriste kisik umjesto zraka i tako proizvode dimne plinove koji se uglavnom sastoje od vodene pare i CO₂. U takvim je dimnim plinovima koncentracija CO₂ visoka, uglavnom veća od 80 % vol. Vodena para se tada uklanja hlađenjem i komprimiranjem plinske struje. Ova tehnologija zahtijeva prethodno izdvajanje kisika iz zraka, do čistoće 95 - 99 %.

Najzastupljenija metoda izdvajanja CO₂ je korištenje kemijske apsorpcije pri čemu se kao otapalo koristi monoetanolamin (MEA). Postupak se sastoji u tome da plin struji kroz otapalo u apsorpcijskoj koloni pri čemu otapalo apsorbira CO₂. Nakon zasićenja se, otapalo zasićeno CO₂, zagrijava dok prolazi kroz jedinicu za desorpciju gdje se CO₂ uklanja iz otapala. Na taj način se proizvede plin koji sadrži 99 % CO₂.

8.1 Skladištenje CO₂ (engl. CO₂ sequestration)

Generalno, jedina realna opcija u idućem kratkoročnom i srednjoročnom vremenskom periodu planiranja je podzemno skladištenje CO₂ u dubokim ležištima nafte, plina, ugljena i naslagama propusnih stijena koja sadrže vodu visokog saliniteta (slani vodonosnik). U drugi plan se stavlja mogućnost spremanja u oceane i nadzemno skladištenje, međutim tu postoji rizik po okoliš i problemi koji mogu pratiti spremanje i nadzor spremljenog CO₂. Teorijski potencijal i kapacitet spremanja CO₂ u duboke slane vodonosnike se procjenjuje na od 1000 Gt do 10000 Gt [12], što omogućava spremanje stotinama godina. Naslage slanih vodonosnika, kao potencijalnih spremnika, su daleko ravnomjernije raspoređene od ležišta nafte i prirodnog plina. Trenutačno se vrlo uspješno radi odlaganje CO₂ u slani vodonosnik Sleipner (Norveška) kapaciteta 1000 kt/god. [2]

9. Ekonomska analiza CTL proizvodnje

9.1 Konkurentnost na tržištu

NETL (eng. *National Energy Technology Laboratory*) izradio je studiju u kojoj su ispitane razne mogućnosti indirektnog ukapljivanja ugljena, uz dodatak biomase i sustava za odvajanje CO₂ tzv. CCS (eng. *Carbon Capture and Storage*) sustava, uz koje bi sintetska goriva mogla konkurirati na svjetskom tržištu. Određena je cijena pri kojoj bi postrojenje ne samo bilo profitabilno već bi i stvaralo suficit od čak 20% te bi se uloženi kapital za izgradnju postrojenja u kratkom vremenu vratio. Provedena je i studija utjecaja zakonskih akata, koje se tiču ispuštanja CO₂ u atmosferu (eng. *Carbon Control Regulation*) i posebno se odnose na emisije stakleničkih plinova koje nastaju u sektoru transporta, na cijene pogonskih goriva dobijenih iz sirove nafte i onih dobijenih CTL tehnologijom. [13]

9.1.1 Potrebna prodajna cijena

NETL Analiza se zasniva na potrebnoj prodajnoj cijeni (eng. *Required Selling Price - RST*) pogonskih goriva dobivenih CTL procesom, da bi se ustanovila ekonomska isplativost i relativna konkurentnost različitih varijanti CTL sustava na tržištu.

Potrebna prodajna cijena predstavlja minimalnu cijenu pri kojoj se sintetska goriva moraju prodavati da bi CTL industrija :

1. Pokrila troškove proizvodnje (uključujući i naknade za emisije štetnih plinova)
2. Pokrila otplatu duga
3. Pružila očekivanu stopu povrata svojim ulagačima (diskontinuirana *cash flow* analiza je pokazala da CTL/CBTL projekti moraju ostvariti unutarnju stopu povrata temeljnog kapitala od oko 20%)

9.1.2 Rezultati analize

Analiza je prikazala najpovoljniji oblik konfiguracije CTL postrojenja, u ovisnosti o regulativama koje se tiču ispuštanja stakleničkih plinova. Dakle, prikazana je najekonomičnija opcija sa najmanjom potrebnom prodajnom cijenom (RSP).

- CTL bez CCS-a je ekonomski preferirana alternativna tehnologija kada je cijena naknade za emisije stakleničkih plinova (*engl. Green House Gas - GHG*) do 5\$/t CO₂, međutim, ekonomski je isplativa u ovome rangu GHG vrijednosti kada je tržišna cijena sirove nafte 84-85 dolara po barelu ili veća.
- Dodavanje CCS sustava je ekonomski opravdano ukoliko su naknade za ispuštanje stakleničkih plinova veće od 5\$, a ne veće od 101\$/mtCO₂eq, i kada se cijene sirove nafte kreću između 74 i 85 \$/bbl. Dodavanje CCS sustava ne predstavlja veliki trošak, jer je to inherentni dio CTL postrojenja. Povećavajući potrebnu prodajnu cijenu proizvedenih pogonskih goriva, kojom bi se pokrili troškovi proizvodnje, za oko 0.02 \$/l.
- Razmotren je i slučaj CTL postrojenja uz dodatak biomase (*engl. Coal and Biomass to Liquid - CBTL*) uz 15% udjela biomase. Uz visoke cijene naknade za GHG emisije od 101-138 \$/mtCO₂eq, potrebna cijena sirove nafte ne bi trebala biti niža od 66 \$/bbl, da bi slučaj bio ekonomski opravdan. Rezultati su prikazani i u Tablici 7.

Tablica 7. Konkurentnost CTL industrije u ovisnosti o raznim faktorima [13]

Bez „Low carbon“ standarda za pogonska goriva		
Vrijednost GHG emisije, \$/mtCO₂eq	CTL ili CBTL alternativna proizvodnja	Potrebna cijena sirove nafte da bi CTL/CBTL goriva mogla parirati derivatima sirove nafte na tržištu
0 – 5	100 %, ugljen, 50.000 bbl/dan	84 – 85 \$/bbl
5 - 101	100 % ugljen, CCS, 50.000 bbl/dan	74 – 85 \$/bbl
101 - 138	CBTL 15 %, CCS, 50.000 bbl/dan	66 – 74 \$/bbl

9.2 Komercijalizacija

Trenutna komercijalna proizvodnja sintetskih goriva u svijetu prelazi više od 240.000 barela na dan, uključujući CTL postrojenja u Južnoafričkoj Republici i Kini te GTL postrojenja u Kataru i Maleziji. Vodeća kompanija među njima je Sasol u Južnoafričkoj republici, koja ima kapacitet proizvodnje od 160 000 barela na dan.

Brojni veliki CTL projekti već su u izgradnji, posebno u Kini i Kataru. Smatra se da će već 2016. godine kineska CTL industrija premašiti onu u Južnoafričkoj Republici.

Razvoj CTL industrije utjecao bi značajno na gospodarstvo. Osnovala bi se značajna radna mjesta. Npr. jedno manje CTL postrojenje, od 10000 barela dnevno, za izgradnju postrojenja iziskivalo bi 1500 osposobljenih radnika. Nakon puštanja u pogon bilo bi otvoreno oko 200 radnih mjesta vezanih za održavanje i monitoring postrojenja, te oko 150 radnih mjesta na dopremi i pripremi sirovina. [13]

Investiranje u CTL tehnologiju popraćeno je brojnim rizicima koji su uvjetovani brojnim faktorima kao što je varijabilna cijena sirove nafte na tržištu, konkurentnost ostalih alternativnih tehnologija za proizvodnju sintetskih goriva, promjene u naknadama i regulativama koje su vezane uz sigurnost i za zaštitu okoliša. Ovisi isto tako o drugim faktorima koji se tiču cijena sirovine (ugljen, katalizatori), cijene električne energije, cijene vode i mogućnosti stalne vodoopskrbe, opskrbom kemikalijama, te dodatnim nesigurnostima vezanim za lokalne regulative o štetnim emisijama dimnih plinova i smanjenju CO₂. Kočnica u razvoju CTL industrije predstavlja i nedostatak školovanog i stručnog kadra, a razlog tome je slaba perspektiva CTL proizvodnje.

Za uspješno ostvarivanje kako CTL, tako i CBTL te GTL projekata, od kritične važnosti su državne potpore, i to iz dva razloga :

1. Financijska potpora u ograničenom opsegu dovest će do nesigurnosti ulagača, tj. privatni investitori će biti oprezni pri ulasku u ovako velike investicije, kakva je CTL industrija.
2. Državno participiranje u ovakvim projektima onemogućilo bi naftne lobije da manipuliraju cijenama nafte na lokalnom tržištu s ciljem uništavanja domaće CTL industrije.

9.3 Troškovi izgradnje CTL postrojenja

Najveći dio kapitalnih investicijskih troškova CTL postrojenja odnosi se na troškove dijelova postrojenja i opreme.

Troškovi dijelova postrojenja odnose se na sve jedinice u postrojenju :

- Rukovanje s ugljenom, priprema i transport – odnosi se na svu opremu koja se odnosi na skladištenje, mljevenje, pripremu, sušenje i uzorkovanje ugljena
- Vodni sustavi – uključuje rashladne sustave, generatore pare, tretiranje otpadnih voda
- Rasplinjavanje – uključuje dopremu ugljena, rasplinjače, sustav za čišćenje sinteznog plina, sustav za odvođenje troske i pepela
- Separacija zraka – uključuje standardni kriogeni sustav za separaciju zraka na kisik i dušik
- Pročišćavanje sinteznog plina i *shift* reakcija – komponente za odvajanje sumporovodika, karbonila sulfida, cijanida, amonijaka, žive, ugljičnog dioksida. Sustav za *Water-Gas shift* reakciju.
- Odvajanje CO₂ te njegovo komprimiranje –aminski sustav za odvajanje CO₂ iz reciklirajućeg FT toka, tlačenje na tlak od oko 150 bar.
- Transport CO₂, skladištenje i nadgledanje – uključuje transport kroz cjevovode, ubrizgavanje i skladištenje u slane vodonosnike ili naftne bušotine, te nadgledanje i praćenje sljedećih 80 godina.
- Fischer-Tropsch sinteza – uključuje FT reaktore, aktivacijske katalizatore, unapređivanje kao što je hidrokrekiranje voskova, destilacija produkata, i oporavak ugljikovodika
- Blok za proizvodnju električne energije – uključuje generator pare te parnu turbinu

U tablici 8. prikazani su kapitalni investicijski troškovi izgradnje jednog CTL postrojenja s indirektnim ukapljivanjem ugljena, kapaciteta 50000 barela dnevno. Ukupni trošak „*overnight cost*“ premašuje 4 milijarde USD₂₀₀₆ [14].

Tablica 8. Kapitalni investicijski trošak izgradnje CTL postrojenja [13]

Karakteristike i troškovi (US\$ 2006) FT projekta (NETL, 2007)		
Karakteristike CTL postrojenja, 50000 bbl/dan		
Dnevna proizvodnja, bbl/dan	Nafta	22173
	Diesel	27819
Ugljen, t/dan		24533
Faktor djelovanja postrojenja, %		85
Bruto snaga, MW		652
Neto snaga, MW		124
Proizvodnja elementarnog sumpora, t/dan		612
CO ₂ izdvajanje, t/dan		32481
Kapitalni investicijski troškovi (engl. Overnight cost), mil \$₂₀₀₆		
Doprema i priprema ugljena		295
Rasplinjač i prečišćavanje plina		1978
FT proces		705
Jedinica za proizvodnju el.energije		237
Balans postrojenja		435
Radna snaga, <i>Start-up</i> postrojenja		420
Ukupni troškovi		4070
Ukupni troškovi/proizvedeno gorivo, \$ ₂₀₀₆ /bbl/dan		81400

Jasno je da ako usporedimo troškove izgradnje CTL postrojenja i postrojenja za rafinaciju nafte, da su troškovi izgradnje postrojenja za proizvodnju sintetskih goriva neusporedivo veći. Trošak izgradnje jedne rafinerije sirove nafte od 100 000 bbl/d ne prelazi 2.5 mlrd. \$ [14], dok je za CTL pogon sa identičnim „*output-om*“ skoro tri puta veći. Ta razlika u kapitalnim investicijskim troškovima uvjetovana je složenošću CTL postrojenja.

U tablici 9. Prikazana je analiza troškova triju postrojenja sa različitim kapacitetom od 10,30 i 60 tisuća barela dnevno. Moguće je uočiti da s porastom kapaciteta opada kapitalni trošak, te da će se postrojenje isplatiti u znatno kraćem roku. CTL postrojenja je poželjnije graditi u strateški većim razmjerima, međutim to ovisi o brojnim drugim faktorima.

Tablica 9. Trošak proizvodnje CTL postrojenja [13]

Tehničke karakteristike postrojenja		CTL postrojenje		
Ulazne sirovine		Ugljen, voda, zrak		
Tehničke komponente postrojenja		Jedinica za separaciju zraka, rasplinjač sa izgaranjem ugljena u prostoru, FT reaktor, nadogradnja produkata, jedinica za proizvodnju el.energije, CO ₂ separacija		
Kapacitet, izlaz MW _{th}		800	2400	4800
Ulaz sirovine (ugljen), GJ/h		5000	15000	30000
Izlaz (sintetsko gorivo)	GJ/h	2400	730	14700
	bbl/dan	10000	30000	60000
Vrijeme potrebno za izgradnju, god		4		
Radni vijek postrojenja, god		30		
Faktor opterećenja, %		85		
Instalirana električna snaga, MW _{el}		200	600	1200
Utjecaj na okoliš				
CO ₂ emisije, kt/PJ _{izlaz}		122	119	118
CH ₄ emisije, kt/PJ _{izlaz}		0.0086	0.0085	0.0084
Redukcija emisije CO ₂ ako je CCS uključen		Do 96%		
Potrebna zemljišna površina,		0.4 km ²		
Troškovi				
Kapitalni trošak, \$/GJ _{izlaz}		15.7 – 22.7	12.2 – 17.5	10.5 – 12.2
Fiksni O&M troškovi, % od godišnjih kapitalnih troškova		4 %		
Varijabilni O&M troškovi, \$/GJ _{izlaz}		1.4 – 1.8	1.2 – 1.5	1.0 – 1.2
Ugljen, \$/GJ _{ulaz}		0.9 -1.3		
CO ₂ odvajanje i stlačivanje, \$/t CO ₂		20 - 80		
Transport i skladištenje CO ₂ , \$/t CO ₂		6 - 20		

10. Zaključak

Tehnologija proizvodnje kapljevitih goriva iz ugljena se iz dana u dan sve više usavršava, posebno iz razloga jer može lako zamijeniti proizvodnju motornih goriva iz sirove nafte. Najveći nedostatak ovog procesa jeste nastanak velikih količina ugljikovog dioksida, 187 tCO₂/h pri protoku sinteznog plina od 418 t/h, odnosno 4,56 kg CO₂ po kilogramu proizvedenog goriva. Energetska učinkovitost proizvodnje kapljevitih goriva iz ugljena je relativno niska i iznosi oko 32%, međutim, taj postotak se može povećati toplinskom integracijom procesa tj. iskorištavanjem otpadne topline. Najveći gubitak energije događa se u Fischer – Tropsch reaktorima (od 120 – 140 MW), te u reaktorima za sintezu metanola.

Generalno gledajući, CTL tehnologija je isplativa ukoliko se uspoređi cijena sirovine i cijena nastalih produkata. U pogledu oktanskog i cetanskog broja, količine primjese te sastava dimnih plinova nakon izgaranja, sintetska goriva su daleko kvalitetnija od naftnih derivata, te se sa sigurnošću može potvrditi da kvaliteta opravdava cijenu sintetskih goriva. Međutim, da bi mogli konkurirati proizvodima iz nafte na tržištu, cijene sintetskih goriva se moraju prilagoditi, te ići uz bok sa cijenom naftnih derivata.

Česte oscilacije cijene nafte na tržištu te sve veće naknade za ispuštanje stakleničkih plinova, znatno utječu na razvoj CTL industrije. S obzirom da je početna investicija za izgradnju postrojenja znatna, gdje bi za jedno manje CTL postrojenje od 50.000 bbl/d bilo potrebno izdvojiti oko 4 mlrd.\$₂₀₀₆, za očekivati je da ova grana industrije baš i nije tako primamljiva ulagačima, i da se interes gubi čim cijena barela nafte padne ispod kritične vrijednosti od 75 do 85\$.

11. Literatura

- [1] [Mrežno]: <https://research.stlouisfed.org/>. (20.07.2015)
- [2] F. C. D. S. O. James T. Bartis, Producing Liquid Fuels from Coal, Pittsburgh: Project Air Force, 2008.
- [3] J. G. Speight, Biofuels handbook, Wyoming, USA: RSC Publishing, 2011.
- [4] M. K. T. N. T. L. Taylor, The biology and evolution of fossil plants, Elsevier, 2009.
- [5] R. R. H. Ronald F. Probststein, Synthetic fuels, New York: Dover Publications, 2005.
- [6] "www.worldcoal.org," [Mrežno] : <http://www.worldcoal.org/resources/coal-statistics/>.
- [7] R. H. Williams i E. D.Larson, "A comparison of direct and indirect liquefaction technologies for making fuels form coal", Energy for Sustainable Development, December 2003.
- [8] K.-H. Schmidt, I. Romey i F. Mensch, Kohle, Erdöl, Erdgas: Chemie und Technik, Vogel Verlag, 1981.
- [9] G. d. d. Steinkohlenbergbaus, "Die deutsche Steinkohle (Fakten-Analysen-Argumente)", Essen, 2005.
- [10] J. L. Anastai, "Sasol : South Africa oil from coal story", Washington, 1980.
- [11] S. A. Verlag, 1998. [Mrežno]: [http://www.spektrum.de/lexikon/chemie/fischer-tropsch-synthese/3340.\(03.09.2015\)](http://www.spektrum.de/lexikon/chemie/fischer-tropsch-synthese/3340.(03.09.2015))
- [12] Simon. K, Skladištenje i potrošnja energenata, 2006., [Mrežno]: <http://pdf-on.com/prof-dr-sc-katarina-simon/> (19.6.2015)
- [13] J. G. W. Thomas, J. Tarka, "Affordable, Low-Carbon Diesel Fuel from Domestic Coal" National Energy Technology Laboratory, 2009.
- [14] E. T. Network, "Liquid fuels production from Coal & Gas", 2010.
- [15] International energy agency, "Production costs of alternative transportation fuels" , 2013. [Mrežno]: https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/FeaturedInsightsAlternativeFuel_FINAL.pdf. (10.9.2015)