

Konverzija CO₂ u goriva - doprinos identificiranju i smanjenju utjecaja emisija CO₂ iz industrijskih pogona

CO₂ Conversion to Fuels Contributes to Identification and Reduction of CO₂ Emissions from Industrial Sources

mr.sc. Ivica Billege

Znanstveno vijeće za naftno plinsko gospodarstvo i energetiku HAZU

ivicabillege@gmail.com



Ključne riječi: CO₂ emisije, industrijske emisije, rafinerijske emisije, tehnološko smanjenje emisija, proizvodni troškovi, licenca, patent, globalna bilanca, emisijski resurs, kompleksnost rafinerije

Key words: CO₂ emissions, industrial emissions, technological reduction of emissions, production costs, licence, patent, global balance, emission resource, refinery complexity



Sažetak

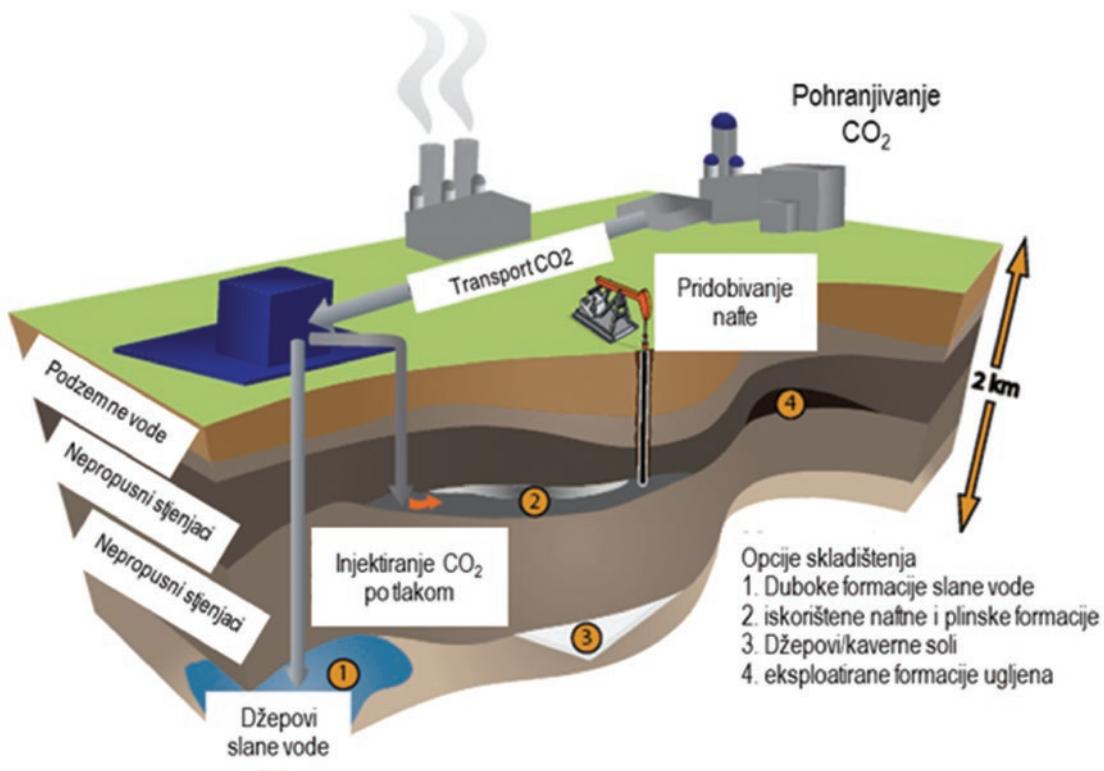
Globalne emisije CO₂ danas dostižu brojku od oko 37 giga-tona. Većina država u svijetu smatra da bi tu brojku trebalo značajno smanjiti želi li se smanjiti negativan učinak smanjenja rastućeg globalnog zatopljenja. Ipak, čak i uz značajno smanjenje tih emisija, u atmosferi će ostati dovoljno CO₂ da i nadalje uzrokuje prekomjerno zagrijavanje. Stručnjaci procjenjuju da u Zemljiniom omotaču treba smanjiti najmanje 700 giga-tona CO₂ da bi se globalno zatopljenje održavalo unutar prihvatljivih graničnih vrijednosti. Danas se u svijetu primjenjuje standardna "Carbon capture and sequestration" (CCS) tehnologija smanjivanja

emisija CO₂, što podrazumijeva karakteristične načine njegovog prikupljanja i pohranjivanja u iskorištenim Zemljiniim formacijama nafte i plina. Dodatni, novi tehnološki kombinirani način ublažavanja emisija CO₂, razvijen je kao rezultat približavanja težnji i ciljevima države (SAD) i industrije (BTE Inc.). Radi se o katalitičkoj dvo-stupanjskoj tehnologiji pretvorbe ugljičnog dioksida (CO₂) i vodika (H₂) u gorivo (benzinsko, dizelsko, mlazno, H₂, metanol, etanol). U radu će također biti riječ i o ekonomici novog kombiniranog postupka pretvorbe CO₂ u benzin.



Abstract

Global CO₂ emissions currently reach about 37 gigatons. The position of most countries is that this figure should be considerably lower if we want to reduce the negative effect of increasing global warming. Yet, even with considerable emission reductions, there will still remain enough CO₂ in the atmosphere to have significant effect on excess warming. Experts estimate that at least 700 gigatons of CO₂ should be removed from the atmosphere to keep global warming



Slika 1. Shematski prikaz pohranjivanja CO_2

within acceptable limits. Standard carbon capture and sequestration technology is used worldwide for CO_2 emission reductions, which implies specific methods of CO_2 capture, storage, and disposal in depleted oil and gas reservoirs. An additional, new combined technological method of CO_2 emission mitigation has been developed as a result of getting closer to the respective aspiration and goals of the state (USA) and the industry (BTE Inc.). It is a catalytic two-phase technology for conversion of CO_2 and hydrogen (H_2) into fuel (gasoline, diesel, jet, H_2 , methanol, ethanol). The paper will also deal with the economics of the new combined process of converting CO_2 into gasoline fuel.

1. Suvremene globalne emisije CO_2 te potrebe i načini smanjenja

Suvremene globalne emisije CO_2 čovječanstva iznose oko 37 giga-tona, godišnje što podrazumijeva više od 10 giga-tona spaljenog ugljika (giga-tona je milijarda tona). Većina država u svijetu (192 države) danas smatra da to treba drastično reducirati u cilju smanjenja rastućeg globalnog zatopljenja i njegovih posljedica. No, čak i uz snažno smanjenje tih emisija, u atmosferi će ostati dovoljno CO_2 da i nadalje uzrokuje stanovito, mada ne i prekomjerno zagrijavanje.

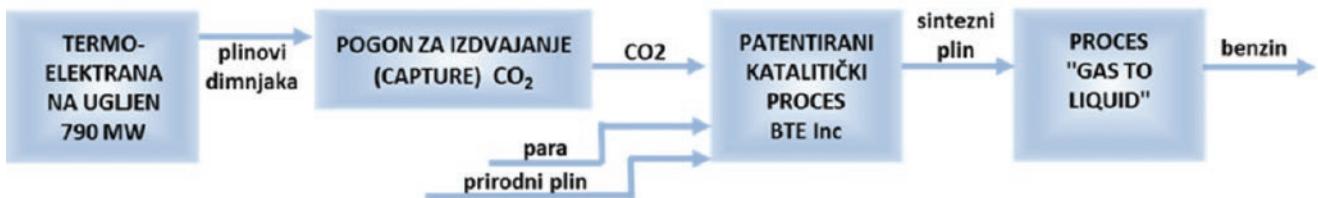
Procjenjuje se da u zemljinom omotaču treba smanjiti najmanje 700 giga-tona CO_2 da bi se globalno zatopljenje održavalo unutar zadovoljavajućeg ograničenja.

Danas se široko, mada ne i globalno, primjenjuje standardna "Carbon capture and sequestration" (CCS) tehnologija smanjivanja emisija CO_2 što podrazumijeva karakteristične načine njegovog prikupljanja i pohranjivanja u iskorištenim zemljinim formacijama nafte i plina, kao što je vidljivo iz shematisirane Slike 1. Time se nedvojbeno ublažuje izravni atmosferski utjecaj ugljičnog dioksida na globalno zatopljenje.

2. Dodatni tehnološki način ublažavanja emisije CO_2

Dodatni, novi tehnološki kombinirani način ublažavanja emisija CO_2 , mahom iz industrijskih postrojenja, razvijen je kao rezultat približavanja težnji i ciljevima države (SAD) i industrije (BTE Inc.). Radi se o katalitičkoj dvo-stupanjskoj tehnologiji pretvorbe ugljičnog dioksida (CO_2) i vodika (H_2) u gorivo (benzinsko, dizelsko, mlazno, H_2 , metanol, etanol), prema postojećim tehnologijama i patentima, kao što prikazuje Slika 2.

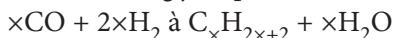
Tehnologija se temelji na pretvorbi CO_2 iz emisijskih resursa u gorivo u tri faze:



Slika 2. Shematski prikaz kombiniranih tehnoloških procesa za konverziju CO_2 .

- Prikupljanje CO_2 iz dimnih plinova industrijskih dimnjaka (u ovom slučaju iz termo-elektrane) a koji obično još sadrže i dušik (N_2) oko 70%, vodu (H_2O) i oksidirani ugljik (CO_x) oko 20%, oksidirani sumpor (SO_x), oksidirani dušik (NO_x), živu (Hg) i ostale nečistoće oko 10%.
- Pretvorba CO_2 i metana (prirodni plin) u sintezeni plin, novom katalitičkom tehnologijom metanskog "steam" reforminga, prema slijedećoj kemijskoj jednadžbi: $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ (sintezni plin), uz 70% konverzije ukupnog CO_2 .

Konverzija sinteznog plina u benzin (ili neko drugo od navedenih goriva), gdje se sintezni plin "gas to liquid" (GTL) tehnologijom prevodi u benzin i vodu tj.:



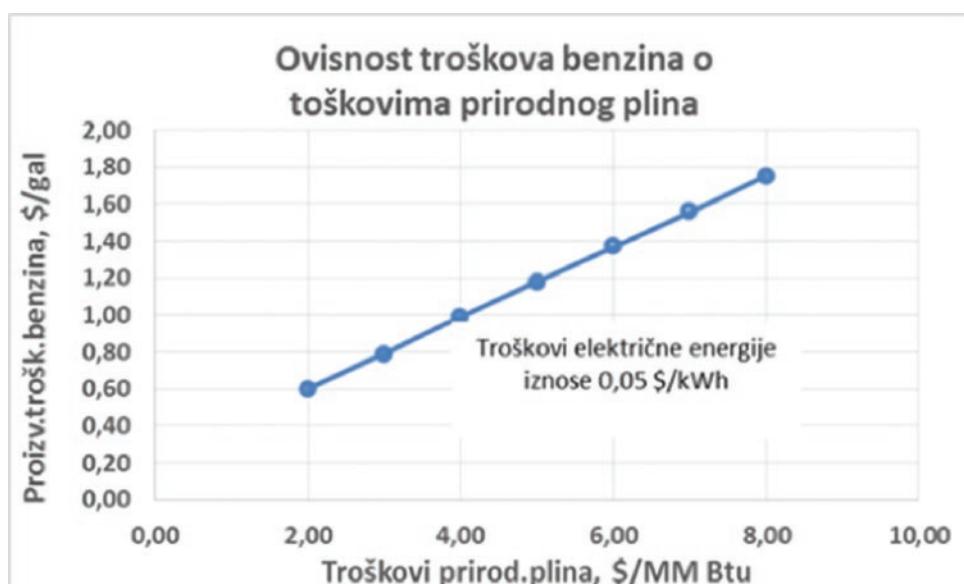
3. Ekonomika novog kombiniranog postupka pretvorbe CO_2 u benzin

Vlasnici patenata novog katalitičkog postupka dobivanja sinteznog plina objavili su uz tehničku izve-

divost i ekonomsku konkurentnost njihove kombinirane tehnologije u odnosu na tehnologiju klasične rafinerijske proizvodnje goriva. U tu svrhu je prikazana ukupna ekonomika pretvaranja emisijom proizvedenog CO_2 u energetskom termo-energetskom pogonu kontroliranog spaljivanja ugljena kapaciteta 790 MW, u motorni benzin. Troškovi proizvodnje benzina se temelje na veleprodajnoj cijeni prirodnog plina i maloprodajnoj cijeni električne energije za industriju. Energetski pogon proizvodi 775,1 t/h CO_2 i 137.200 bbl/dan benzina (ili oko 14.500 t/dan, odnosno oko 4,850.000 t/god.).

Proizvodni troškovi pri dobivanju benzina iz CO_2 i prirodnog plina novom katalitičkom tehnologijom, bitno ovise o cijeni prirodnog plina i stoje u odnosu, kako to prikazuje dijagram na Slici 3.

Proizvodni troškovi benzina također ovise i o trošku električne energije (licencor je koristio aktualne iz 2017. u SAD), zatim investicijskom trošku unutar granica pogona (CAPEX ISBL), operativnim troškovima održavanja i rada (OPEX), troškovima investicijskog financiranja (licencor je računao s kreditom na rok od 20 godina uz kamatu od 6%) te troškovima



Slika 3. Dijagramski prikaz ovisnosti troškova proizvodnje benzina u ovisnosti o trošku prirodnog plina.

Napomena: Troškovi su prikazani u originalnim anglosaksonskim jedinicama, kako ih je prezentirao vlasnik tehnologije. Preračunati ih je moguće u metričke jedinice, jednostavnim korištenjem slijedećih faktora pretvorbe: 1 gal (US galon) = 3,785 dm³, 1 Btu = $293 \cdot 10^{-6}$ kWh ili 0,2521 kcal. Označe \$ = US dolar a MM = milijun.

PROIZVODNI TROŠKOVI BENZINA, u \$/gal KONVENCIONALNE RAFINERIJE (u SAD-u 2017.)

Troškovna stavka	Regular benzin na pumpi
Porez, \$/gal	0,453
Distrib./marketing, \$/gal	0,256
Operativ.trošak, \$/gal	0,473
Trošak nafte, \$/gal	0,788
UKUPNO, \$/gal	1,970

Slika 4. Konvencionalni rafinerijski proizvodni troškovi benzina u SAD tijekom 2017.

prikupljanja CO₂ i odgovarajućim troškovima zaštite okoliša (licencor je računao s troškom od 45 USD/t proizvedenog CO₂).

Usporedbe radi, proizvodni troškovi benzina iz nafte konvencionalnim rafinerijskim postupkom, prikazani su na Slici 4., a temelje se na: prosječnim troškovima nafte, prosječnim operativnim rafinerijskim troškovima, prosječnim troškovima distribucije i marketinga te porezu na promet benzina, tijekom 2017. godine.

Uz pretpostavku da su distributivni troškovi i troškovi marketinga te porez za obje vrste benzina iste, usporedba proizvodnih troškova (operativni trošak i trošak sirovine) benzina konvencionalnim rafinerijskim i predmetnim katalitičkim postupcima pokazuje slijedeći odnos:

- Rafinerijski benzin uz operativni trošak od 0,473 USD/gal i trošak nafte od 0,788 USD/gal, pokazuje ukupni operativni trošak od 1,261 USD/gal.
- Katalitički benzin uz cijenu prirodnog plina od 6 USD/MMBtu i električne energije 0,050 USD/kWh (podsetimo li se dijagramskog prikaza sa Slike 3.) iznosi 1,400 USD/gal.
- Razlika operativnih troškova pri proizvodnji benzina konvencionalnim načinom i novim kombiniranim katalitičkim postupkom iznosi 11%, što se može smatrati konkurentnim.

4. Podaci o vlasništvu nove kombinirane katalitičke tehnologije proizvodnje benzina

Licencu za proces katalitičke konverzije CO₂ i metana u sintezni plin, bilo isplinjavanjem ugljena, bio-mase ili otpada, posjeduje tvrtka Bio-Thermal-Energy Inc. (B-T-E Inc.) registrirana i zaštićena u SAD, Iowa. Vlasnik ključnih patenata te tehnologije je Gary C. Young.

“Gas To Liquid” (GTL) tehnologija parnog reformiranja sinteznog plina (CO + H₂) u ugljikovodično gorivo (benzin, dizel, vodik, metanol, etanol) je danas već konvencionalna i već nekoliko desetljeća opće komercijalno dostupna.

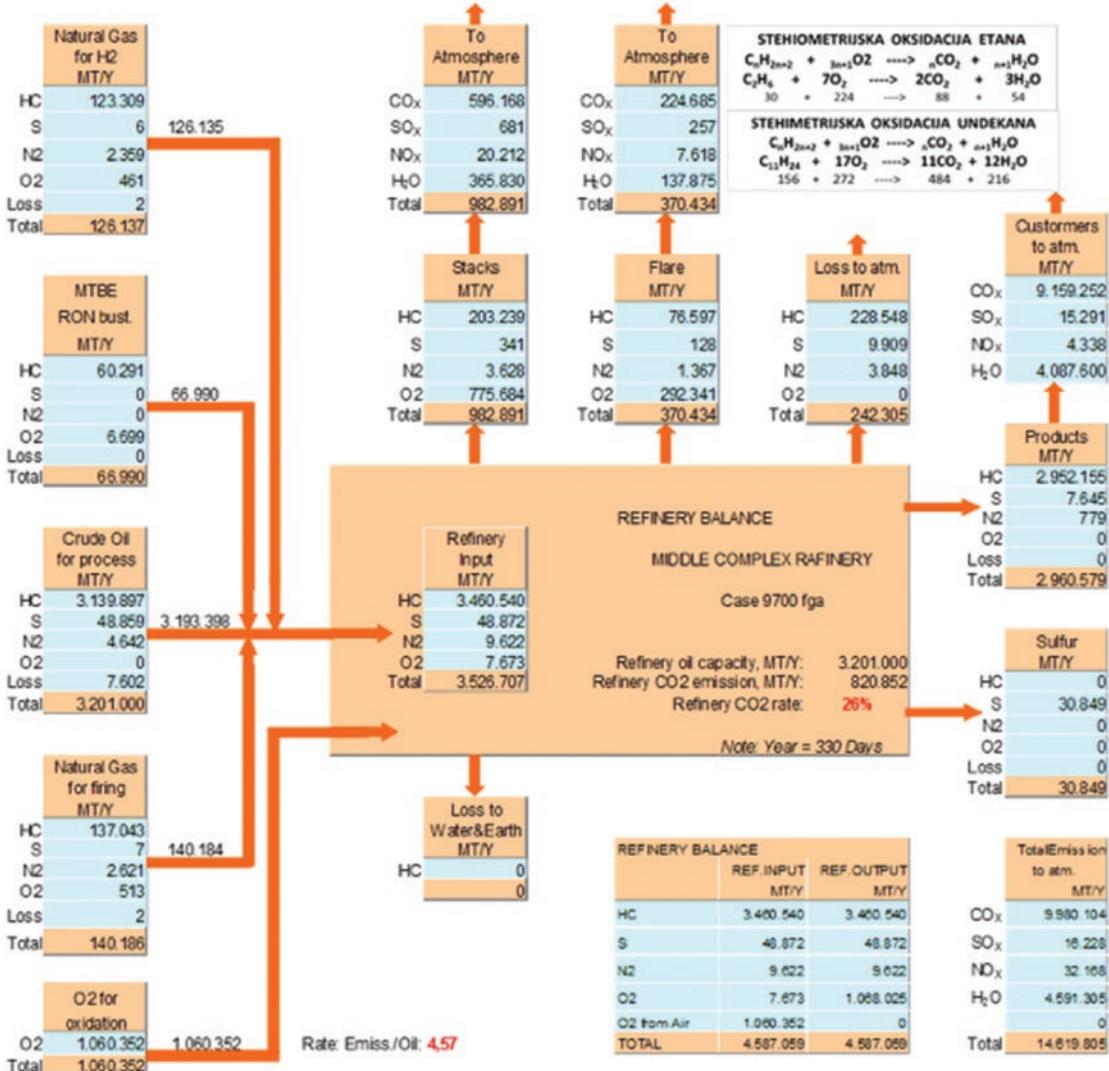
Informacije također dostupne iz izvora: Hydrocarbon Processing, February 2017, (47-48).

5. Rafinerijske emisije CO₂

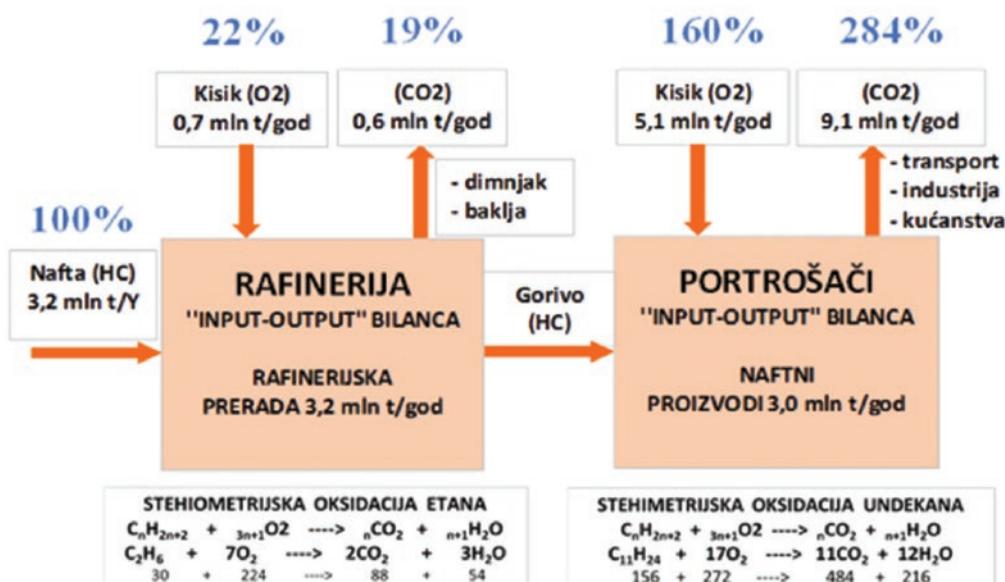
Oko 60% od ukupnog utjecaja na globalno zagrijavanje ima CO₂, slijede metan pa oksidi dušika, fluora i ostali. Glavni resurs emisije ugljikovih oksida je izgaranje fosilnih goriva (ugljen, nafta i prirodni plin). Najzastupljeniji sektor globalnih emisija je energetski sektor na koji otpada 67%, slijedi poljoprivredni sektor s 14%, devastacija zemljanih i vodenih površina s 12%, preradbena industrija s 4% te otpad i ostalo s 3%. U samom energetskom sektoru pojedinačno, električna energija i toplina su zastupljene s 25%, energetika u industriji s 15%, transport s 14%, druga područja korištenja goriva 9% te razni gubici s 4%.

Proizvodnja nafte i plina i prerada nafte u rafinerijama, temelje svoju djelatnost na ugljikovodicima, pa su stoga izravno ili neizravno snažni generatori CO₂. Kako je to područje djelatnosti globalno veoma zastupljeno jer još uvijek pokriva oko dvije trećine globalnih energetskih potreba, izloženo je pritiscima minimiziranja globalne zastupljenosti s jedne strane i istodobnim stimuliranjem čistih obnovljivih energetskih izvora s druge. Što više, unutar same “ugljikovodične” djelatnosti, ulazu se značajna ulaganja u istraživanja novih i kompenziranje škodljivosti postojećih energetskih izvora. Najveće svjetske naftne kompanije kao što su Exxon Mobil Corporation, Chevron Corporation, BP, Royal Dutch Shell i dr., prednjače u iznalaženju ekološki najprihvatljivijih energetskih rješenja u budućnosti.

Rafinerije nafte su karakteristični emisijski resurs baziran na konverziji naftnih ugljikovodika pretežno u ugljikovodična goriva, pa stoga dijelom učestvuju u izravnim emisijama a dijelom neizravno kroz naknadnu eksplotaciju rafinerijskih proizvoda u transportu, industriji, kućanstvima i dr. Izravna i neizravna rafinerijska konverzija ugljikovodika nužno emisijski generira CO₂ pa je zanimljivo proučiti te izravne i neizravne odnose. U tu svrhu autor je razvio softversku aplikaciju za simuliranje ukupnih emisija nisko-kompleksnih i srednje-kompleksnih rafinerija. Sučelje



Slika 5. Sučelje jedne softverske simulacije izravnih i neizravnih rafinerijskih emisija za tipičnu srednje-kompleksnu rafineriju



Slika 6. Shematski prikaz izravnog i neizravnog odnosa CO₂ emisija prema visini rafinerijske prerade.

jedne takve simulacije za tipičnu srednje-kompleksnu rafineriju prikazuje Slika 5.

Simuliranjem većeg broja različitih tehnoloških modela rafinerije uočeno je da kompleksnost rafinerije ne pokazuje značajnu osjetljivost na udio njenih CO₂ emisija te također da razlike u vrsti nafte (nisko-sumporna, visoko-sumporna) imaju veći utjecaj na udio ostalih rafinerijskih emisija (SO_x, NO_x). Prikaz tipičnog odnosa rafinerijskih izravnih (u samoj rafineriji) i neizravnih (kod potrošača) CO₂ emisija, prikazan je na Slici 6.

Iz shematskog prikaza proizlazi slijedeća karakteristika; tipična rafinerija izravno emitira oko 20% tež. CO₂ u odnosu na prerađenu naftu (100% tež.), a neizravno potrošači njenih proizvoda emitiraju gotovo tri puta veću količinu CO₂ u odnosu na njenu razinu prerade nafte. Iz Slike 6., je također vidljiva značajna izravna i neizravna rafinerijska potrošnja kisika, koja je u izravnoj proporciji s generiranjem emisije CO₂. Općenito, o globalnoj industrijskoj potrošnji kisika (O₂), globalnoj zemljinoj bilanci kisika i potrebi obnavljanja udjela kisika u zemljinoj atmosferi, tek očekujemo intenzivna bilanciranja, rasprave i rješenja.

Upotpunjujući sliku globalnih emisija, ovdje još navodimo najveće emisije CO₂ po državama u 2016. (Slika 7.).

CO₂ EMISIJE OD KORIŠTENJA GORIVA po državama 2016.god.

Red.br.	DRŽAVA	miliuni t/god.
1	Kina	9090
2	SAD	5180
3	Indija	2020
4	Rusija	1470
5	Japan	1190
6	Njemačka	723
7	Južna Koreja	568
8	Iran	556
9	Kanada	555
10	Saudijska Arabija	507
11	Brazil	476
12	Južno-Afrička Repub.	438
13	Indonezija	437
14	Meksiko	431
15	Ujedinjeno Kraljevstvo	408
16	Australija	374
17	Italija	320
18	Turska	307
19	Francuska	286

Slika 7. Države s najvećom emisijom CO₂ tijekom 2016.

Literatura

1. G. C. Young: Mitigate CO₂ emissions from industrial plants by conversion to fuels, Hydrocarbon Processing, February 2017, 47-48.
2. <http://www.hydrocarbonprocessing.com/magazine/2017/february-2017/special-focus-clean-fuels/mitigate-cosub2sub-emissions-from-industrial-plants-by-conversion-to-fuels>
3. <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>
4. <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data>
5. <https://www.c2es.org/content/international-emissions/>
6. http://edgar.jrc.ec.europa.eu/news_docs/jrc-2015-trends-in-global-co2-emissions-2015-report-98184.pdf
7. <https://www.statista.com/statistics/271748/the-largest-emitters-of-co2-in-the-world/>
8. <http://www.globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions>
9. <https://www.epa.gov/energy/greenhouse-gas-equivalencies-calculator>
10. <http://www.carbon-calculator.org.uk/>
11. https://www.geo.arizona.edu/~reiners/geos195K/CO2Sequestration_Benson_ELEMENTS.pdf