

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu

Diplomski studiji **PRIMIJENJENA KEMIJA**
EKOINŽENJERSTVO

Kolegij:

VODIKOVA ENERGIJA I EKONOMIJA

Prof. dr. sc. Ante Jukić

Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju / Savska cesta 16-II / tel. 01-4597-125 / ajukic@fkit.hr



CILJEVI KOLEGIJA

Upoznati vodik kao ekološko gorivo budućnosti i kao medij za prijenos energije. Pojam vodikova ekonomija biti će razmatran kroz procese dobivanja vodika, skladištenja i transporta te korištenja vodika.

1. Stanje i trendovi u proizvodnji i primjeni zamjenskih goriva: fosilna goriva; sintetička ugljikovodična goriva – GTL / CTL / BTL; obnovljiva goriva – biogoriva; vodik kao nosilac energije i ekološki prihvatljivo gorivo; gospodarstvo temeljeno na vodiku.
2. Struktura energetskog sektora. Poticaji za primjenu vodika kao dodatnog nosioca energije.
3. Kemijska i fizička svojstva vodika. Spojevi vodika. Dobivanje i primjena vodika. Usporedba masene i volumne gustoće energije između vodika i drugih uobičajenih goriva, metana, propana, motornog benzina, dizelskog goriva).
4. Toplinski procesi proizvodnje vodika:
parno reformiranje (metan, prirodni plin, UNP, benzin, bioetanol); djelomična oksidacija (plinska ulja, teške frakcije ugljikovodika), uplinjavajuće (teške frakcije ugljikovodika, ugljen, biomasa); visokotemperaturno cijepanje vode.
5. Primjena i proizvodnja vodika u rafinerijama nafte, petrokemijskoj industriji i proizvodnji amonijaka.
6. Novi i razvojni toplinski procesi proizvodnje vodika: autotermalno reformiranje, membransko reformiranje, cikličko reformiranje uz metalni oksid, IGCC – uplinjavajuće objedinjeno s ciklusom plinske i parne turbine.
7. Elektrolitički procesi proizvodnje vodika.
8. Fotolitički (fotobiološki, fotoelektrokemijski) i biokonverzijski procesi proizvodnje vodika.
9. Skladištenje vodika: stlačivanjem, ukapljivanjem, u čvrstoj fazi.
10. Hidridi: površinska adsorpcija; metalni, kompleksni, kemijski. Metalni hidridi. Kinetika apsorpcije i desorpcije metalnih hidrida. Tlak-temperatura-sastav (P-C-T) dijagram. Krivulje histereze i ravnotežni tlak. Stabilnost metalnih hidrida. Reverzibilni i irreverzibilni metalni hidridi.
11. Vodikovi elektrokemijski motori – gorivni članci: princip rada; kinetika i termodinamika, povijesni razvoj, ustroj, vrste članaka, prednosti i nedostaci, primjena.
12. Izdvajanje i skladištenje ugljikova dioksida, metode zbrinjavanja i projekti u tijeku. Zakonodavstvo i etička pitanja.
13. Prednosti i nedostaci primjene vodika kao nosioca energije.
14. Nužna tehnička poboljšanja i smjerovi istraživanja i razvoja u području gospodarstva temeljenog na vodiku.



Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu

Stanje i trendovi u proizvodnji i primjeni zamjenskih goriva

Ante Jukić

Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju
HR-10000 Zagreb, Savska cesta 16, p.p. 177 / E-adresa: ajukic@fkit.hr

Sadržaj

ZAŠTO ZAMJENSKA GORIVA ?

VODIKOVA ENERGIJA I EKONOMIJA

SINTETIČKA UGLJIKOVODIČNA GORIVA – GTL / CTL / BTL

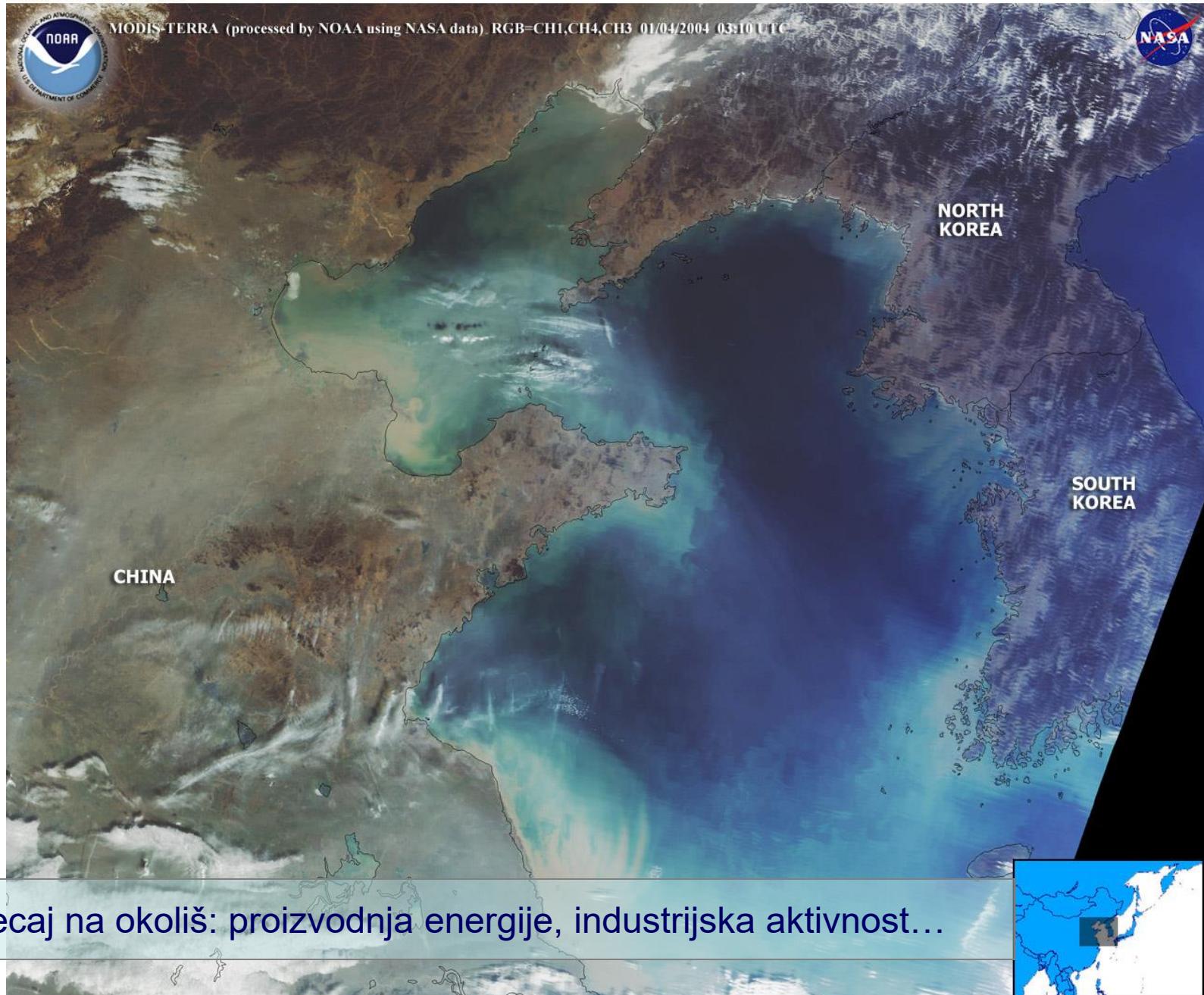
BIOGORIVA



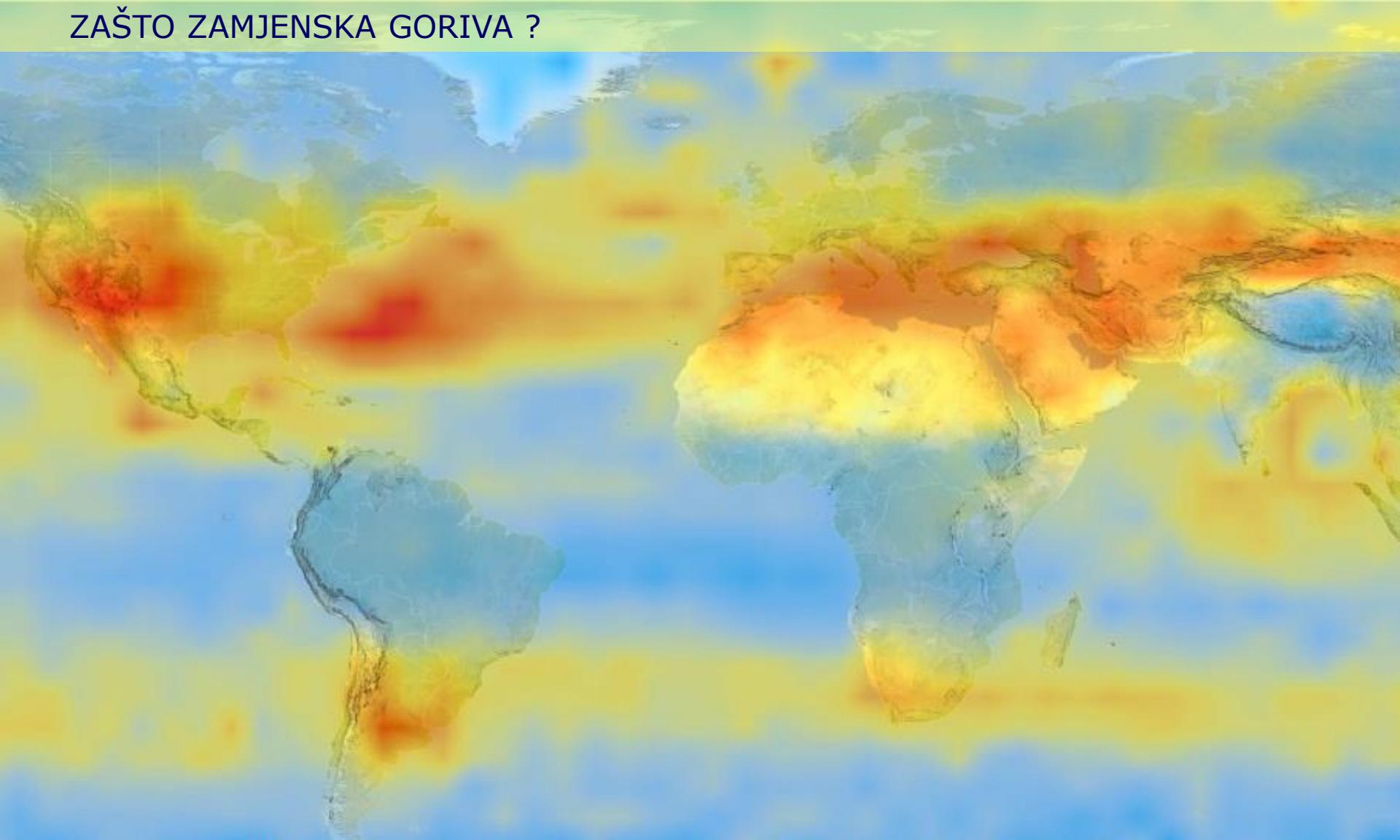
ZAŠTO ZAMJENSKA GORIVA ?

A dense gray pall of pollution covers much of eastern China on January 4, 2004. The haze has been lingering over this region for more than a month. Some of the aerosol can be seen blowing eastward across the Yellow Sea. This true-color scene was acquired by the Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) aboard NASA's Terra satellite.

CREDIT: NOAA/NASA



ZAŠTO ZAMJENSKA GORIVA ?



Sadržaj ugljikova dioksida, CO₂, u atmosferi;
■ visoka koncentracija, ■ niska koncentracija

Global warming: Causes and effects

Earth's temperature has risen about 1 degree Fahrenheit in the last century. The past 50 years of warming has been attributed to human activity.

Burning fuels such as coal, natural gas and oil produces greenhouse gases in excessive amounts.

Greenhouse gases are emissions that rise into the atmosphere and trap the sun's energy, keeping heat from escaping.

The United States was responsible for 20 percent of the global greenhouse gases emitted in 1997.

Most of the world's emissions are attributed to the United States' large-scale use of fuels in vehicles and factories.

During the past 100 years global sea levels have risen 4 to 8 inches.

Some predictions for local changes include increasingly hot summers and intense thunderstorms.

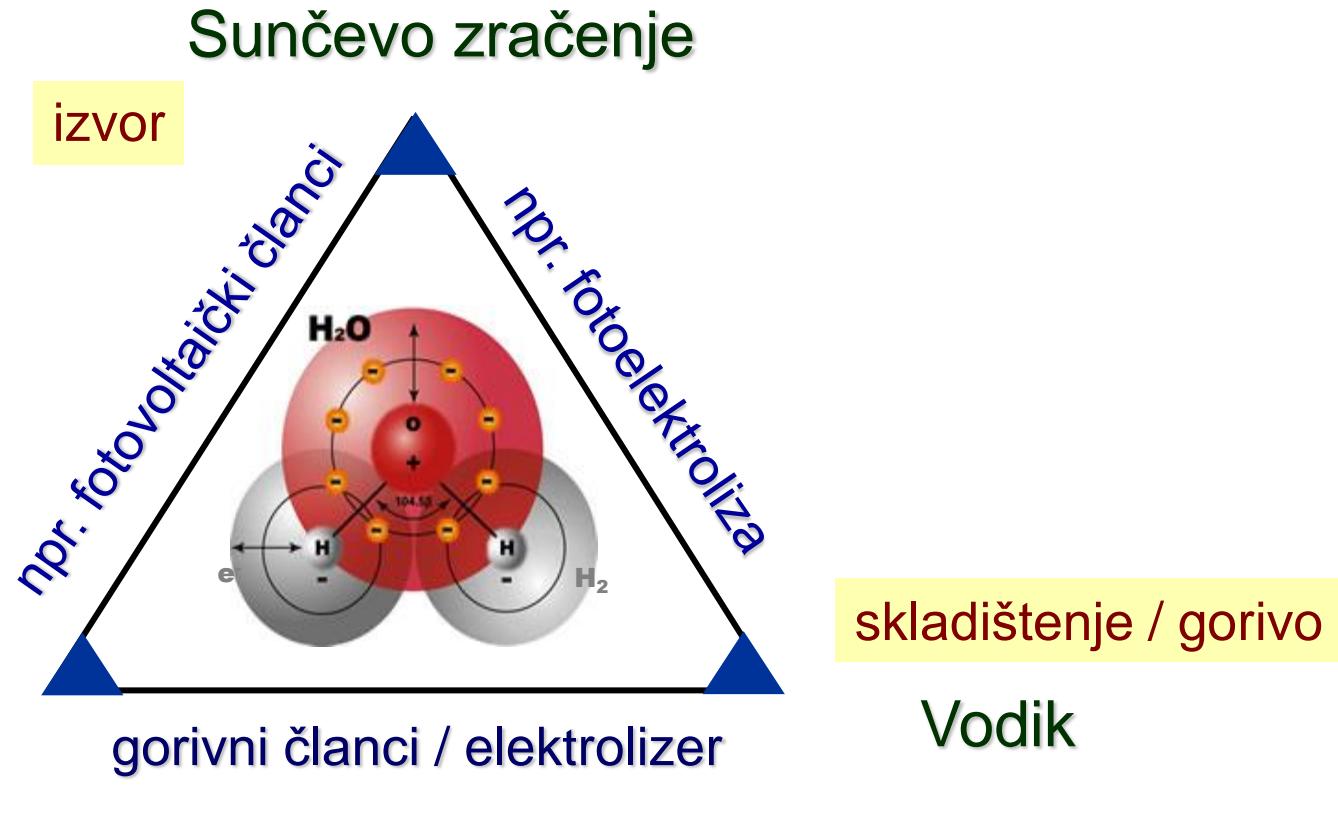


Damaging storms, droughts and related weather phenomena cause an increase in economic and health problems. Warmer weather provides breeding grounds for insects such as malaria-carrying mosquitoes.

Što je naša energetska budućnost ?



Mogući i poželjni “energijski trokut” budućnosti



“ Voda, razložena na svoje osnovne sastojke postat će moćna i ukrotiva sila.

Da, vjerujem da će se voda jednog dana koristiti kao gorivo, da će njezini sastojci vodik i kisik predstavljati neiscrpan izvor topline i svjetla i to mnogo snažniji od ugljena...

Vjerujem da će se jednom, kad se iscrpe nalazišta ugljena, svijet grijati vodom.

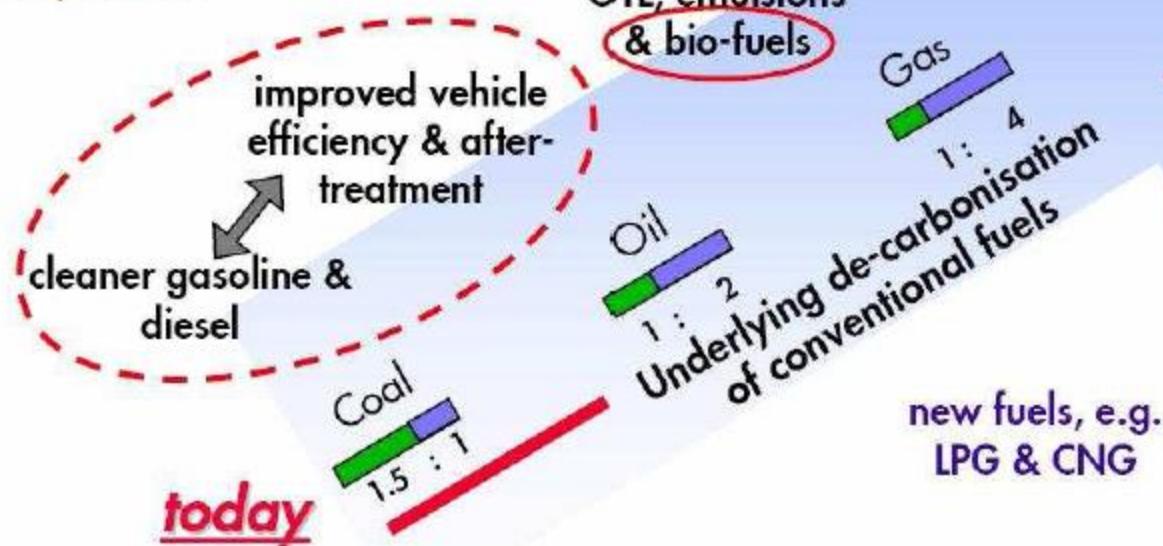
Voda će postati ugljen budućnosti.”

Jules Verne, Tajanstveni otok (1870)

New challenges

Improvements in conventional fuel technology

cost, convenience, existing re-fuelling infrastructure, blend with new components



reduce GHG emissions

future

hydrogen
Fuel Cells

hybrid
vehicles

new fuels, e.g.
LPG & CNG

Replacements for
conventional fuels

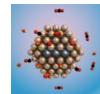
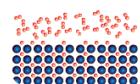
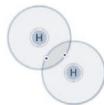
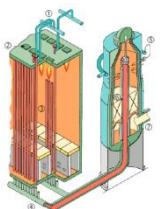
VODIKOVA ENERGIJA I EKONOMIJA



Zadnjih godina, zbog potencijala da umanje štetne utjecaje na okoliš kao i geopolitičke posljedice uporabe fosilnih goriva, razmatraju se [vodik kao energet i gorivo budućnosti](#), te [gorivni članci](#) kao moguća i vjerojatna zamjena motorima s unutarnjim izgaranjem.

Gospodarstvo temeljeno na vodiku podrazumijeva i uključuje tehnologije:

proizvodnja vodika / skladištenje i prijevoz vodika / upotreba vodika.



Big oil, big auto tout hydrogen as next clean fuel choice

Thirteen-member council calls for governments to put forward large investments.

By Daniel J. Graeber | Jan. 18, 2017 at 6:04 AM

Naftaši i auto industrija žele vodik kao čisto gorivo

Na marginama gospodarskog foruma u švicarskom Davosu veliki predstavnici automobilske i naftne industrije su formirali tijelo pod nazivom **Hydrogen Council** čiji je cilj *da se usmjeri i ostatak industrijskih proizvođača te zakonodavce prema vodiku kao čistom energentu*.

Prema izjavi izvršnog direktora velike francuske plinske tvrtke Air Liquide B. Potiera, cilj ovog savjeta je da objasni „zašto se vodik izdvojio kao ključno rješenje za energetsku tranziciju, mobilnost kao i za energiju za industrijski sektor i stanovanje“.

Savjet za vodik osim te francuske kompanije čine još Toyota i 12 drugih europskih i azijskih proizvođača automobila i nafte.

Izvor: United Press International, 18.1.2017.

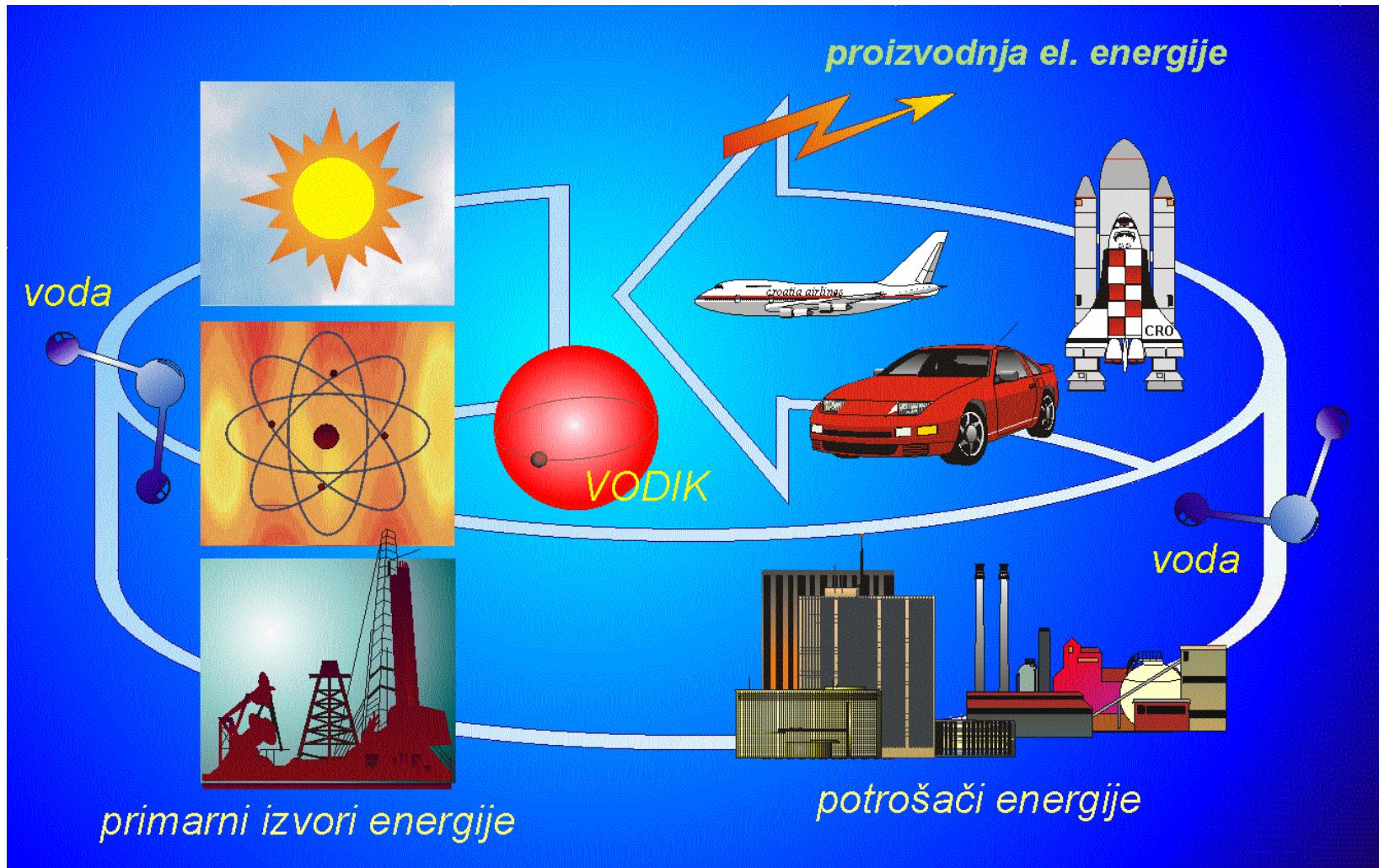


Fuel cell vehicles are limited in availability and depend in part on access to **refueling stations** for hydrogen.

"We need **governments** to back hydrogen with actions of their own – for example through **large-scale infrastructure investment schemes**," Potier said.

The council collectively aims to invest nearly **\$11 billion** during the **next five years in hydrogen-related energy products**.

Outside of the 13-member group, the **United States** has committed at least **\$3 million to advance fuel-cell research** with the aim of increasing market competition. Austria, meanwhile, already has infrastructure in place to support hydrogen-powered vehicles and energy company **OMV** said it's a partner in an initiative in Germany, which envisions 400 hydrogen filling stations by 2023.



Exxon Mobil igra na LNG na duge staze

Što se tiče prirodnog plina, najveća američka naftna tvrtka Exxon Mobil vjeruje da igra isključivo na duge staze. Dok konkurenca zagušuje tržište veliko ponudom jeftine nafte i reducira ulaganja u naftnu industriju, Exxon Mobil gleda za najmanje četvrt stoljeća unaprijed i najveći dio investicija ulaže u dalekosežne plinske projekte. Prema stručnjacima i upravi Exxon Mobila, **potrošnja ukapljenog prirodnog plina (LNG) rast će po stopi 1,6 % godišnje do 2040., što je dvostruko više od stope rasta potrošnje nafte u istom razdoblju.**

Budući da će najveći dio potrošnje biti ostvaren na azijsko-pacifičkom tržištu, Exxon Mobil između ostalog investira u istraživanje i koncesije vjerojatnih, iako još neotkrivenih nalazišta plina u Papui Novoj Gvineji i Mozambiku. Iako još godinama neće biti proizvodnje plina u tim područjima, Exxon Mobil nastavlja i dalje ulagati u ta i druga slična područja. Upravo je to ono što razlikuje strategije ove tvrtke i njezinih konkurenata. Za razliku od ostalih velikih svjetskih naftaša koji sada ulažu samo u one projekte koji će najkasnije za par godina početi s radom, Exxon Mobil ulaže u projekte koji će početi donositi rezultate tek za 10-15 godina ili više.

Naime, do tada bi trebala proći faza zasićenosti svjetskog tržišta jeftinom naftom i plinom te će se Exxon Mobilu otvoriti prilika za velikom zaradom koja će slijediti značajan porast potrošnje LNG-a ubuduće, pokazuju analize Exxon Mobila. Kada dođe to vrijeme, upravo će ta američka tvrtka raspolagati rezervama plina i drugim resursima nužnim za zadovoljavanje povećane globalne potražnje za plinom.

Izvor: Rigzone, 2.9.2016.



Rosneft i Hyundai pokreću proizvodnju tankera na plin do 2020.

Ruska državna i najveća naftna tvrtka Rosneft i južnokorejska inženjerska tvrtka Hyundai Heavy Industries očekuju da do 2020. počnu zajednički proizvoditi tankere koji će za pogon koristiti prirodni plin, izjavio je izvršni direktor Rosnefta Igor Sečin na gospodarskom forumu u Vladivostoku.

Rosneft i Hyundai Heavy Industries su potpisali ugovor o osnivanju zajedničke tvrtke za inženjering i projektni menadžment velikih tankera Aframax koji će imati pogon na prirodni plin. Između ostalog, kao jedan od razloga za ovaj projekt je novi zahtjev prema kojem će tanker morati imati pogon na plin ako žele ploviti određenim tjesnacima i kanalima, objasnio je Sečin koji je dodao da će Rosneft imati kontrolni paket u toj zajedničkoj tvrtki.

Izvor: Sputnik News, 3.9.2016.

Proizvodnja vodika (45 mil. t / 500 mil. Sm³ / 300 mlrd. US\$)

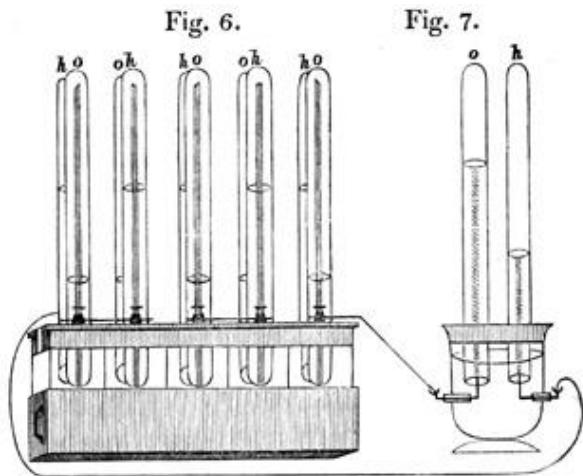
1. Toplinski procesi (proizvodnja amonijaka, rafinerije nafte / ~ 80 %)
2. Elektrolitički procesi (industrija ulja i masti)
3. Fotolitički procesi (fotobiološki, fotoelektrokemijski)

TOPLINSKI PROCESI PROIZVODNJE VODIKA

- Parno reformiranje (metan, prirodni plin, UNP, benzin, bioetanol) ($>50\% \text{ H}_2$)
 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{ H}_2$ / $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- Djelomična oksidacija (plinska ulja, teške frakcije CH)
 $\text{C}_7\text{H}_8 + 3\frac{1}{2} \text{ O}_2 \rightarrow 4 \text{ H}_2 + 7 \text{ CO}$ $\Delta H < 0$
- Uplinjavanje (teške frakcije CH, ugljen, biomasa)
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2 + \dots$
- Visokotemperaturno cijepanje vode
(Zn/ZnO, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{I}_2$ ciklusi)



Elektrokemijski motori - gorivni članci

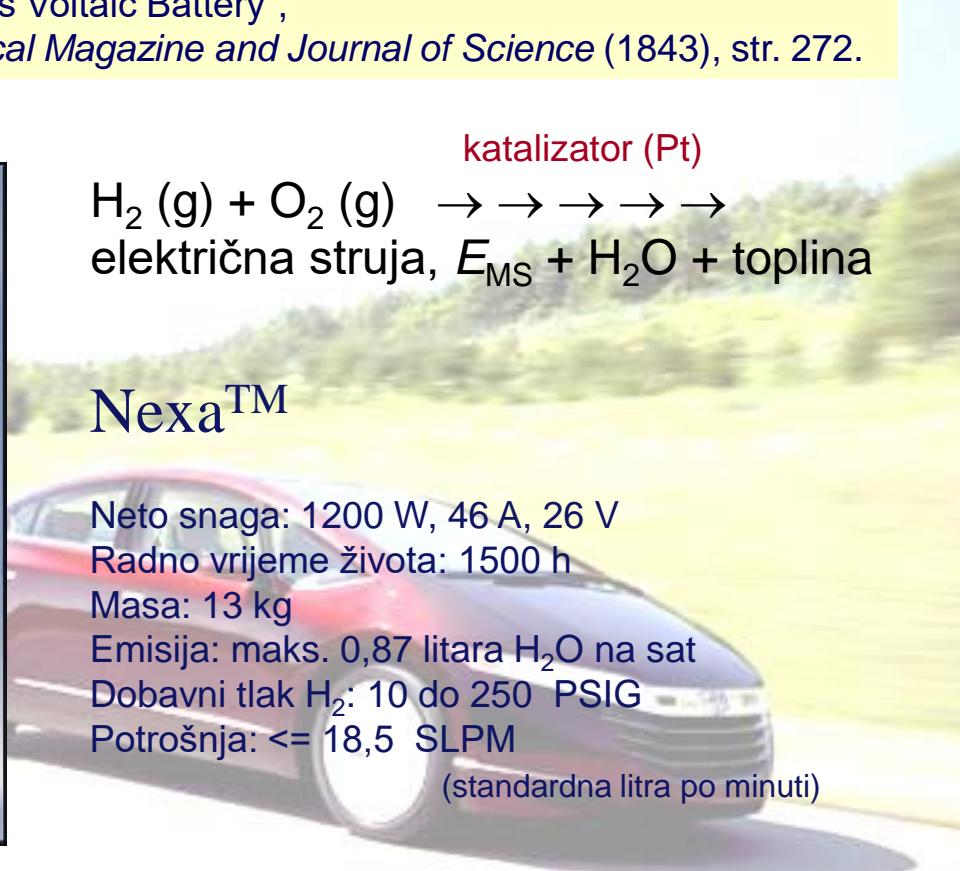
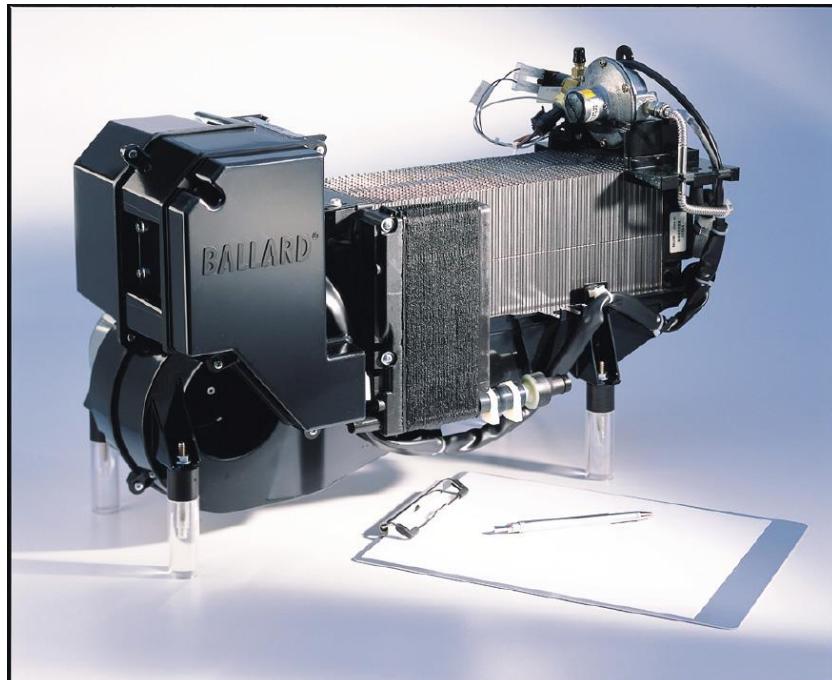


Groveova "plinska baterija" – prvi gorivni članak.

W. Grove:

"On the Gas Voltaic Battery",

Philosophical Magazine and Journal of Science (1843), str. 272.



GLAVNE PREDNOSTI GORIVNIH ČLANAKA

- povoljni za okoliš (produkt oksidacije uglavnom voda),
ako je gorivo dobiveno uporabom obnovljivih izvora E ,
ili manje štetni, zbog visoke učinkovitosti pretvorbe energije,
oko 50 %, = f (jakosti struje)

- vozila sudjeluju sa 50 % u nastajanju gradskog smoga
i uzrokuju 90 % emisije CO u SAD

- onečišćenje zraka uzrokovano vozilima ubija
dvostruko više ljudi u odnosu na poginule
u prometnim nesrećama

*General Motors Corporation



2003 USA Hydrogen Fuel Initiative ... 2005 Energy Policy Act ...

2006 Advanced Energy Initiative ... developing hydrogen fuel cells and its infrastructure technologies
with the ultimate goal to produce fuel cell vehicles that are both practical and cost-effective by 2020.

NEDOSTATCI GORIVNIH ČLANAKA

(izazovi!)

- trajnost i pouzdanost (stanje, 1.000-3.000 h, željeni broj sati rada od 5.000...40.000)
- proizvodnja vodika (fosilne sirovine vs. obnovljive)
- troškovi po kW (ne samo Pt)

Predviđanja za visokovolumnu proizvodnju sustava s gorivnim člancima:

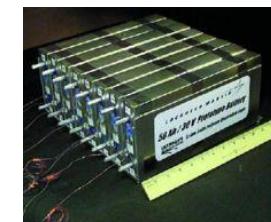
oko 300 US\$ / kW; 60% svežanj članaka, platina 63 US\$ / kW (21 % od ukupne cijene);
postignuto 1.000 US\$ / kW (ICE, benzin: 20-50 US\$ / kW).

- elektrokatalizator, polimerna membrana, upravljanje vodom
- razgradnja i korozija materijala (niske i visoke temperature, pH)
(željeno područje radnih temperatura: -40...140 °C)

- skladištenje vodika

(visokotlačni spremnici; čvrstofazno / kriogeno skladištenje, kemijskim reformiranjem prirodnog plina)

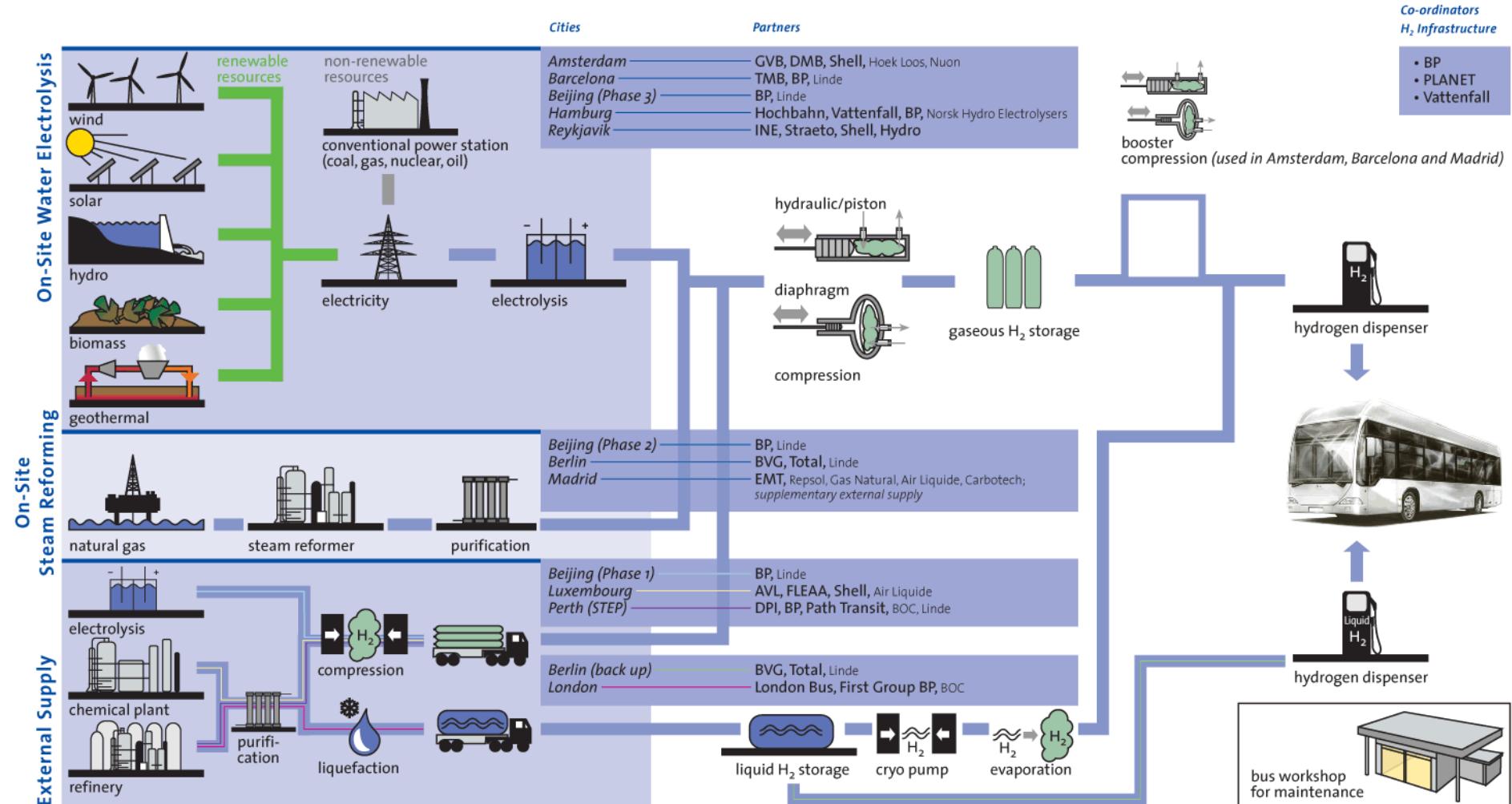
- pokretanje procesa – "hladni start" (za visokotemperaturne gorivne članke)
- veličina i masa ...



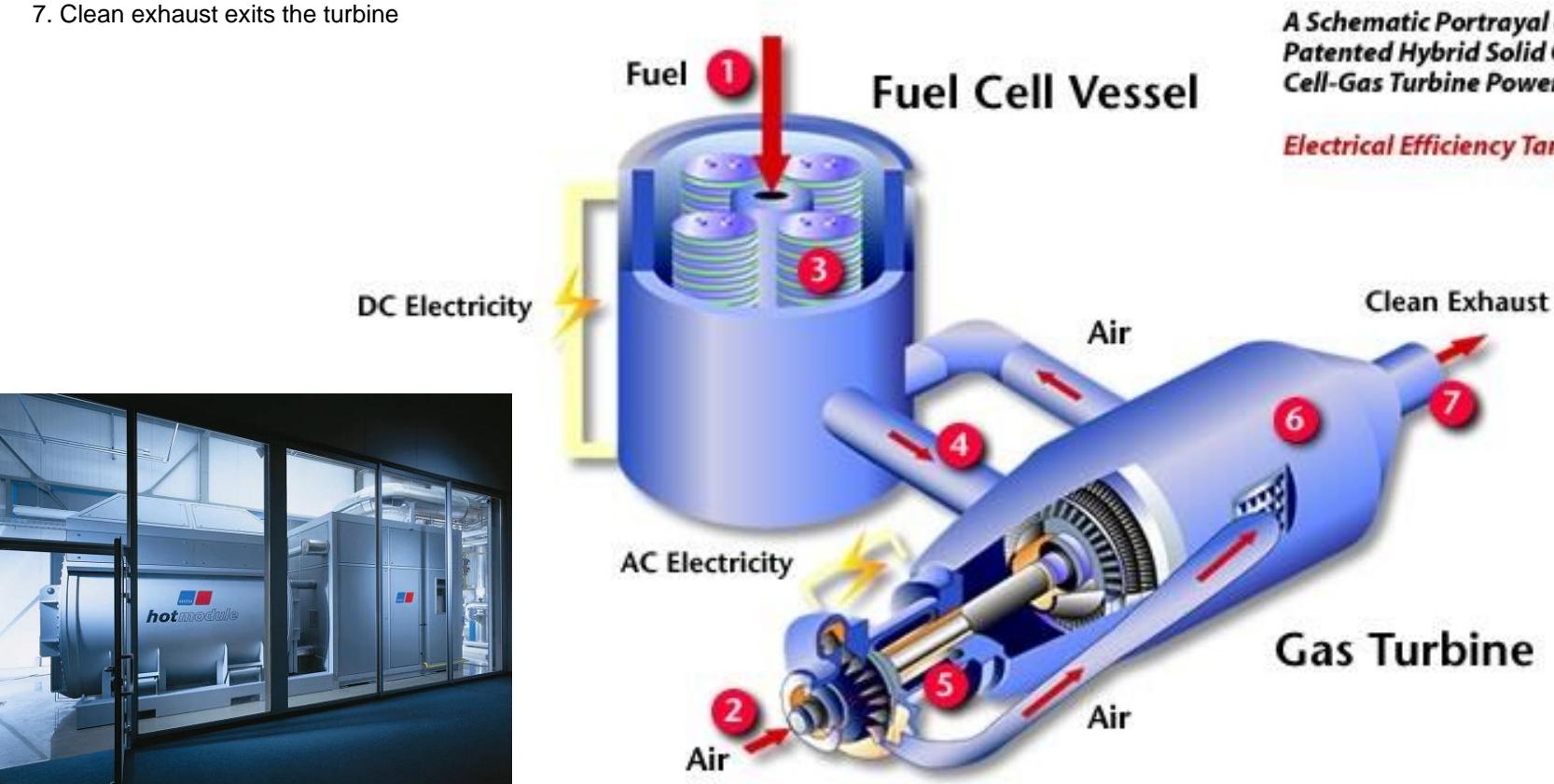
DOK-ING XD / Zagreb

*EV – electric vehicle, HEV – hybrid EV

Hydrogen Supply Pathways in HyFleet:CUTE Cities



1. Natural Gas goes into the fuel processor then enters the Fuel Cell Stack
2. Air is compressed by the turbine and heated by the recuperator on its way to the Fuel Cell Stack
3. Air/Fuel mix within the Stack creates an electrochemical reaction, producing DC Electricity and heat
4. Exhaust exits the Fuel Cell Stack and passes through the gas turbine
5. Electricity is produced by a generator driven by the gas turbine
6. Hot exhaust products pass through the recuperator
7. Clean exhaust exits the turbine



Objedinjeni SOFC / mikro-turbinski sustav = troši upola manje goriva za proizvodnju iste količine elektriciteta u usporedbi sa sustavima izgaranja fosilnih goriva.
 Smanjuje troškove za gorivo na pola, kao i štetne emisije do preko 90 %, uključujući CO₂, koji se može izdvojiti i zbrinuti.



Dobivanje sintetskih ugljikovodičnih motornih goriva GTL, CTL i BTL tehnologijama



PRIRODNI PLIN

(natural gas)

UGLJEN

(coal)

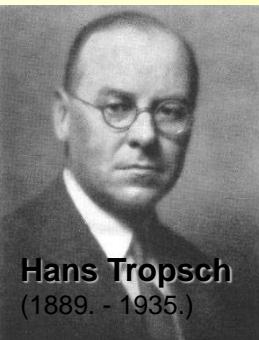
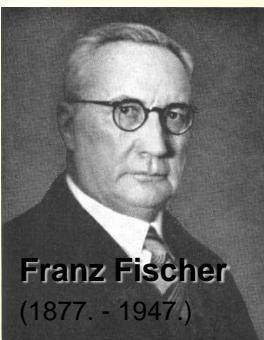
BIOMASA

(biomass)



PROIZVODNJA SINTEZNOG PLINA, CO + H₂

reformiranje
djelomična oksidacija
uplinjavanje



Franz Fischer
(1877. - 1947.)

Hans Tropsch
(1889. - 1935.)

hidrokrekiranje
hidroobradba
/-izomerizacija
/-alkilacija
/-reformiranje

FISCHER- TROPSCHOVA SINTEZA

oligo/polimerizacija



NADOGRADNJA PRODUKTA



GTL

(gas-to-liquid/plin-u-kapljevinu)

CTL

(coal-to-liquid/ugljen-u-kapljevinu)

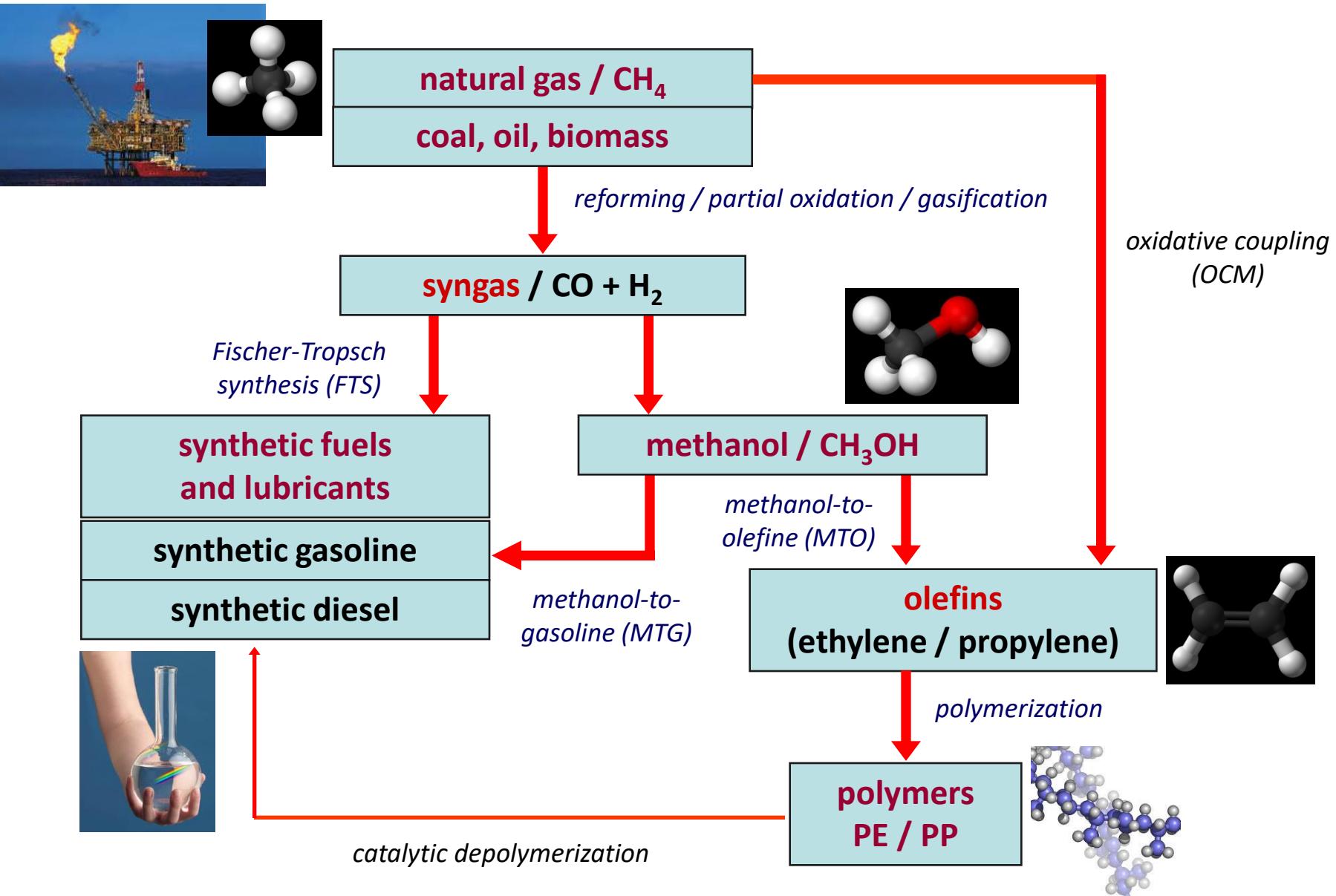
BTL

(biomass-to-liquid/biomasa-u-kapljevinu)

sintetska goriva i maziva
(benzin, dizel, bazna ulja)

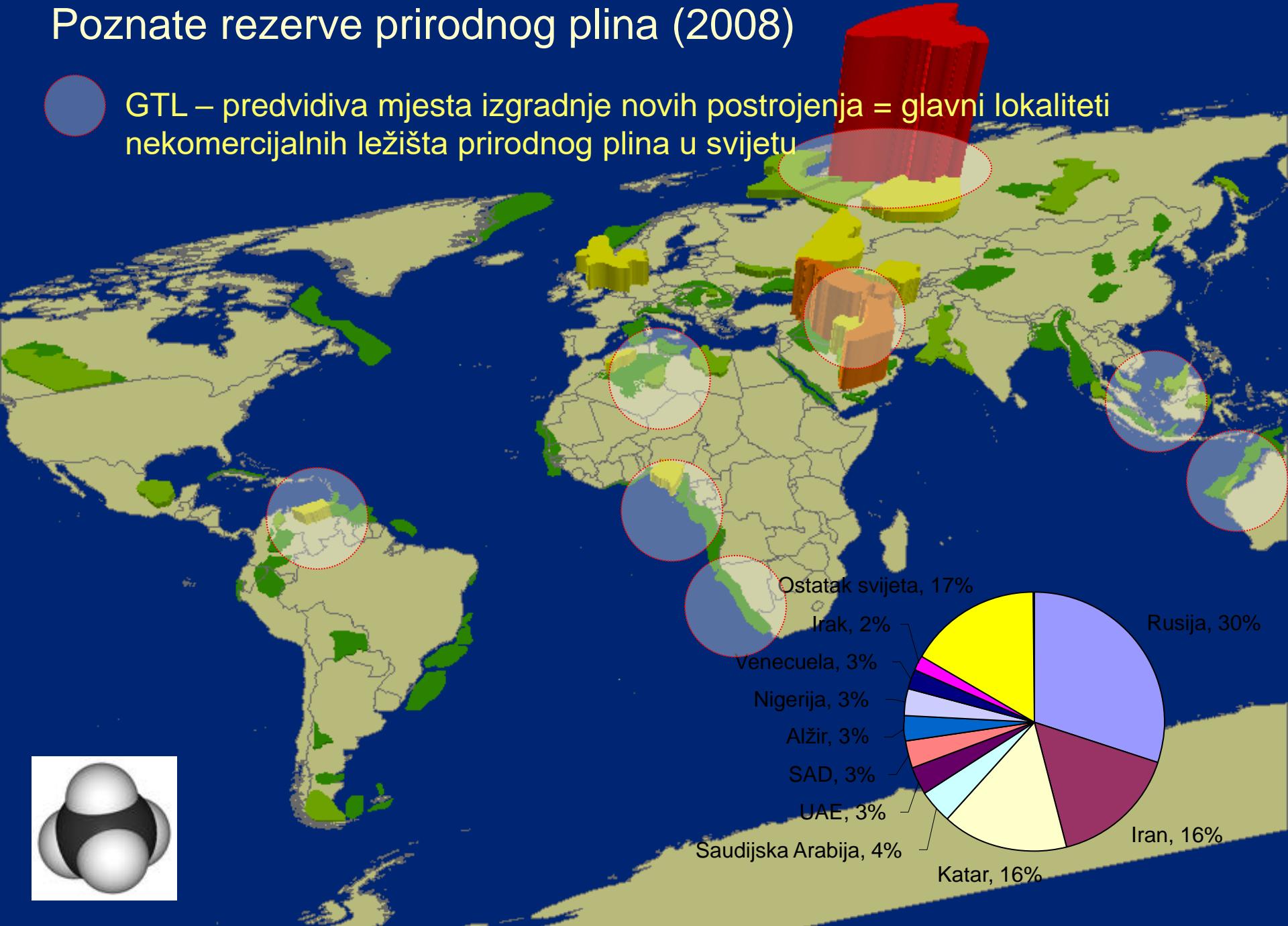
- ultra-čista sintetska goriva i bazna ulja **bez** (ili s veoma malim udjelima) **sumporovih spojeva, aromatskih ugljikovodika i teških metala**, uz visoki oktanski i cetanski broj
- GTL bazna ulja - usporediva s grupom IV. baznih ulja, sintetskim poli(alfa-olefinima) (PAO)

Petrochemical Industry – New (21st century) Routes

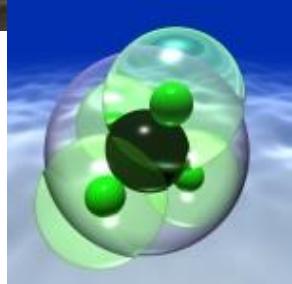


Poznate rezerve prirodnog plina (2008)

GTL – predvidiva mesta izgradnje novih postrojenja = glavni lokaliteti nekomercijalnih ležišta prirodnog plina u svijetu

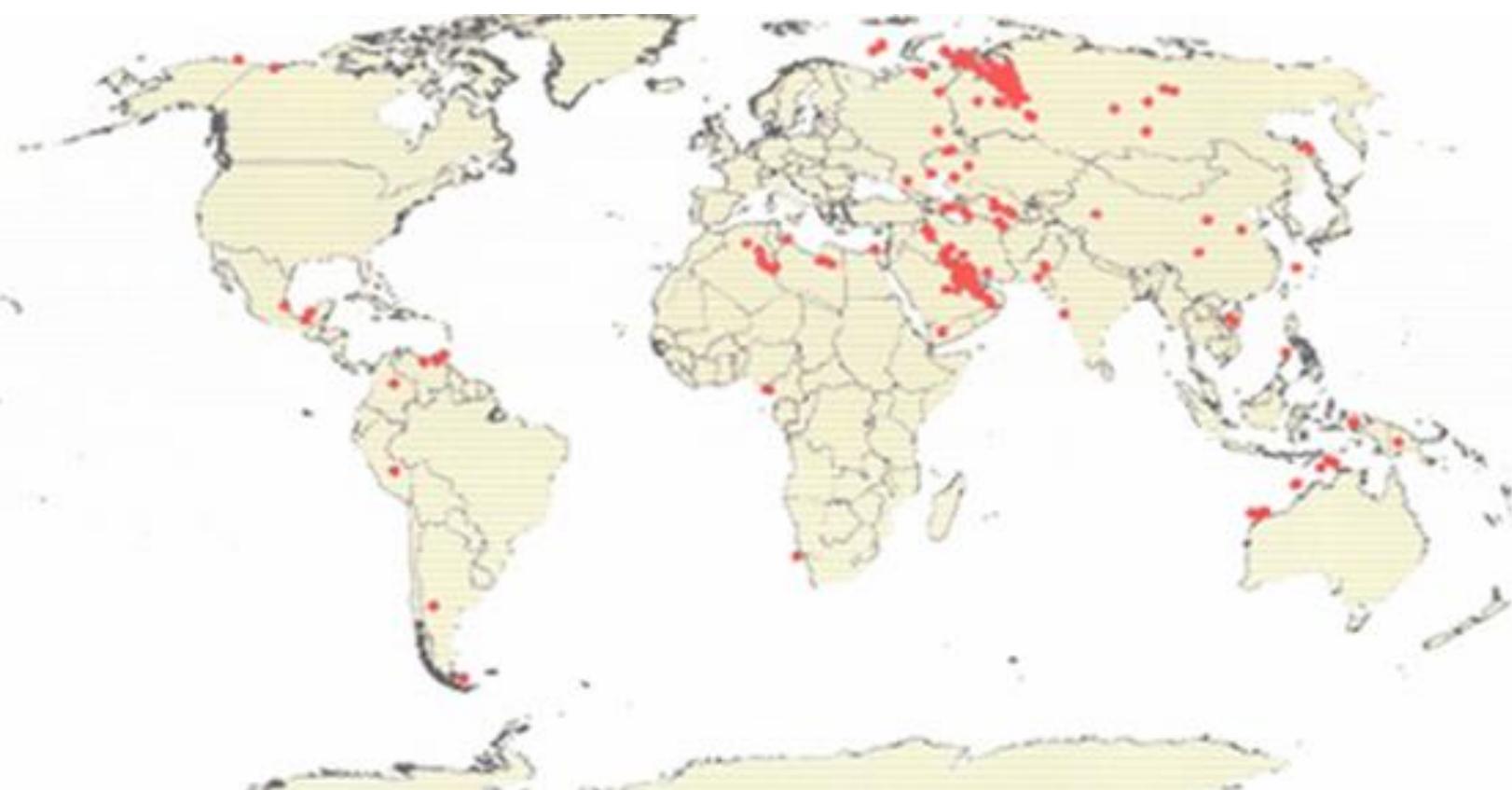


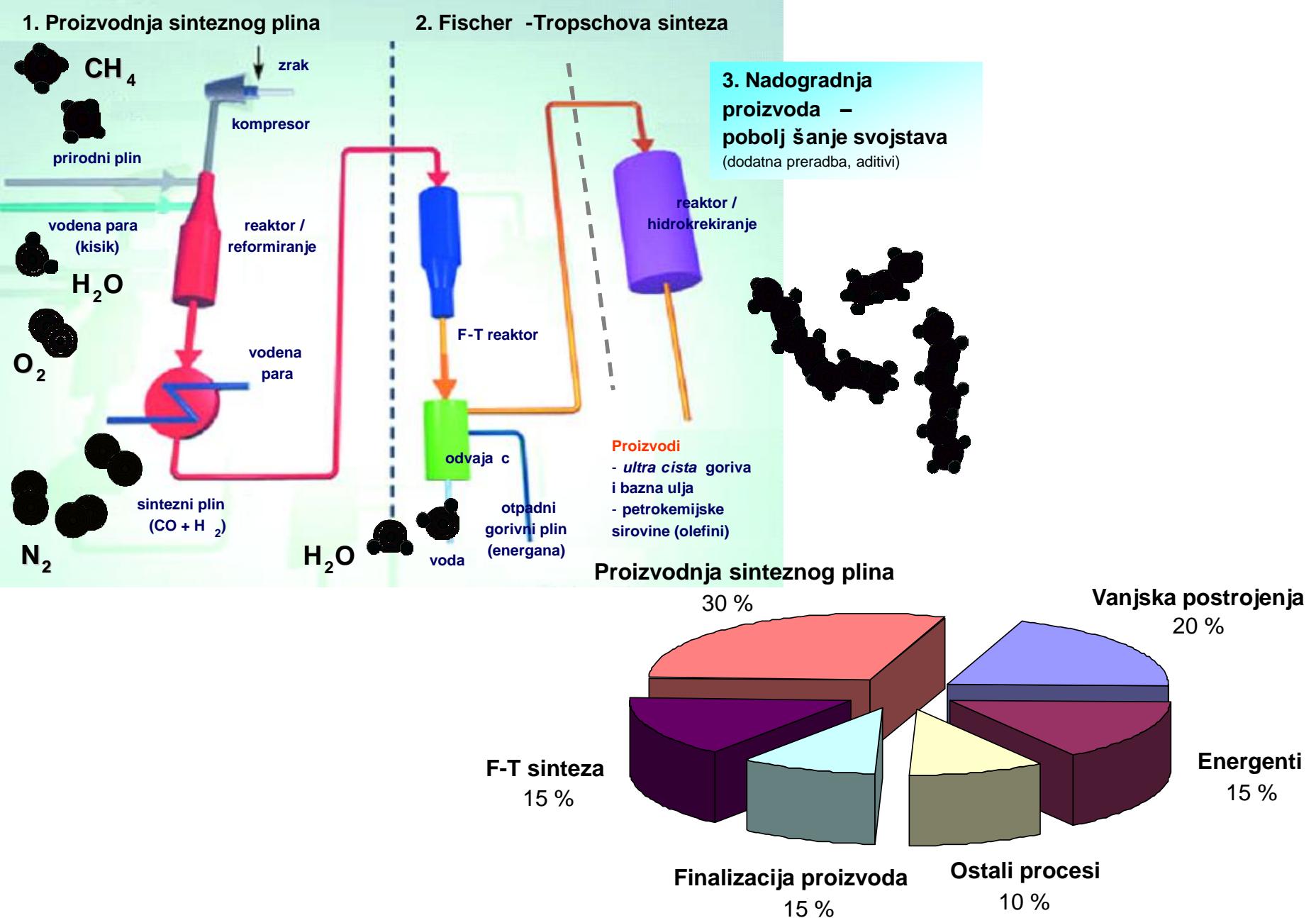
Svjetska Banka - svake godine od 100 do 135 mlrd. Nm³ plina izgori na bakljama ("Gas Flaring").



Baklje na naftnim poljima u južnom Iraku

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





Tipična struktura kapitalnog ulaganja u GTL postrojenje

Fischer-Tropschove reakcije

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

Temeljne reakcije:



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

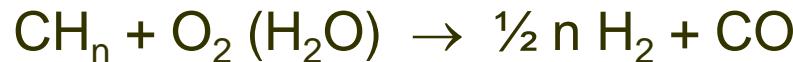
Sporedne reakcije:



Cjeloviti GTL proces:

prirodni plin se prevodi u visokovrijedne kapljevite proizvode

1) proizvodnja sinteznog plina



2) Fischer-Tropschova sinteza



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



Ključni momenti procesa:

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

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

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

(-)

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

GTL – današnje stanje

2012: 200.000 bpd; 2030: 0,65 mil bpd GTL + 1,1 mil bpd CTL

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



Projekt FutureGen

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



George W. Bush
27. veljače, 2003.

...veljača, 2008:

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

BIOGORIVA



The background of the slide features a close-up photograph of a cornfield under a clear blue sky. Overlaid on the right side is a digital-style speedometer with a black face and white numbers, showing values like 000, 120, 140, 160, and 200. Below the speedometer, the letters 'km/h' are visible.

Fosilna goriva / Fossil Fuels

- Benzin / Gasoline
- Dizelsko gorivo / Diesel
- UNP / LPG
- Sintetska goriva / Synfuels - CTL & GTL
- Prirodni plin i SPP / Natural Gas & CNG

Obnovljiva goriva / Renewable Fuels

- Biodizel / Biodiesel
- Obnovljivi dizel / Renewable Diesel
- Sintetska goriva / Synthetic Fuel - BTL
- Bioetanol / Bioethanol
- Celulozni etanol / Cellulosic Ethanol
- Bio ETBE
- Bio MeOH & Bio DME
- Biobutanol
- Bioplín – biometan / Biogas
- Vodik / Hydrogen

PREDNOSTI I NEDOSTATCI PROIZVODNJE I UPORABE BIOGORIVA U REPUBLICI HRVATSKOJ

Prednosti:

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

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

PREDNOSTI I NEDOSTATCI PROIZVODNJE I UPORABE BIOGORIVA U REPUBLICI HRVATSKOJ

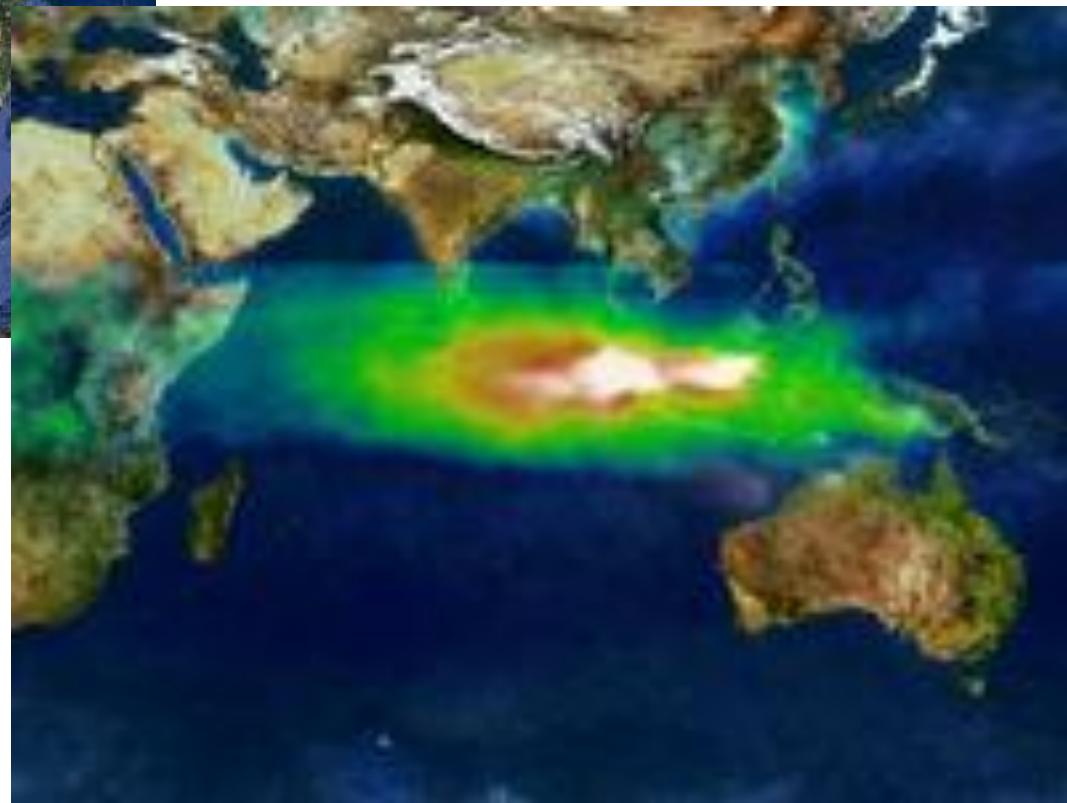
Nedostatci:

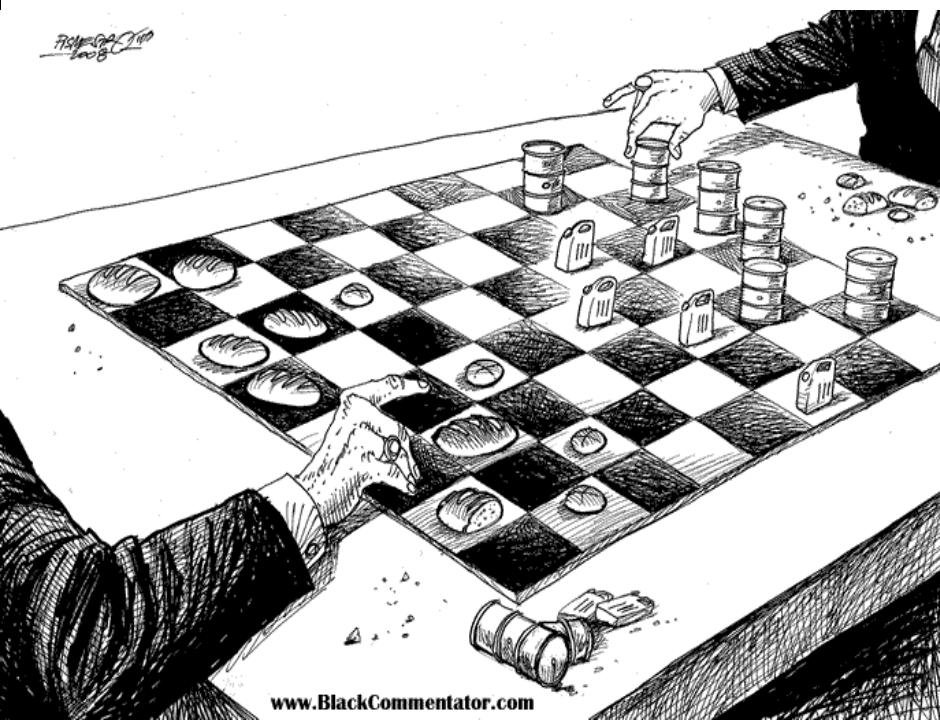
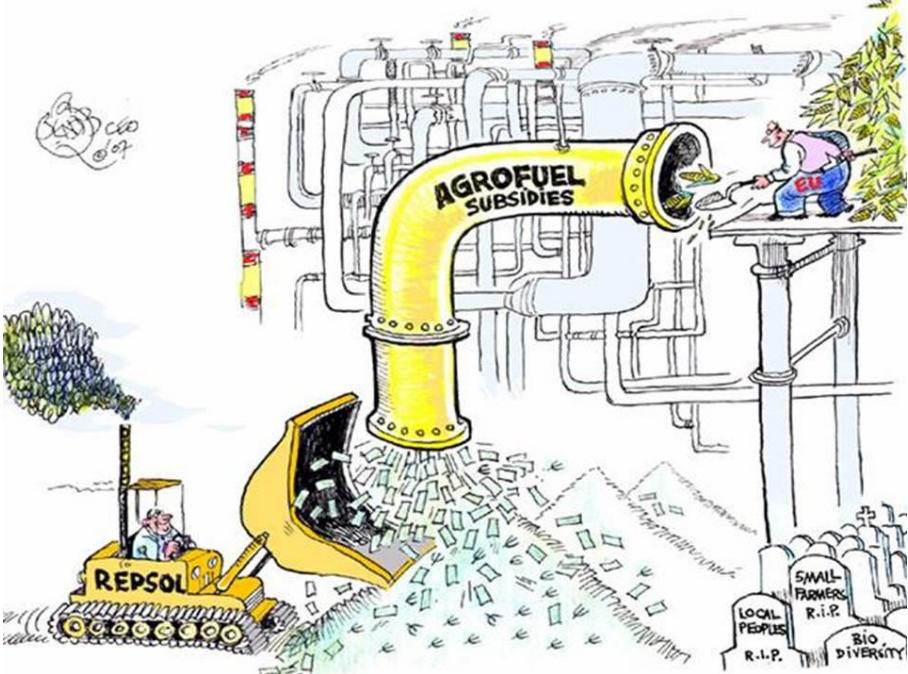
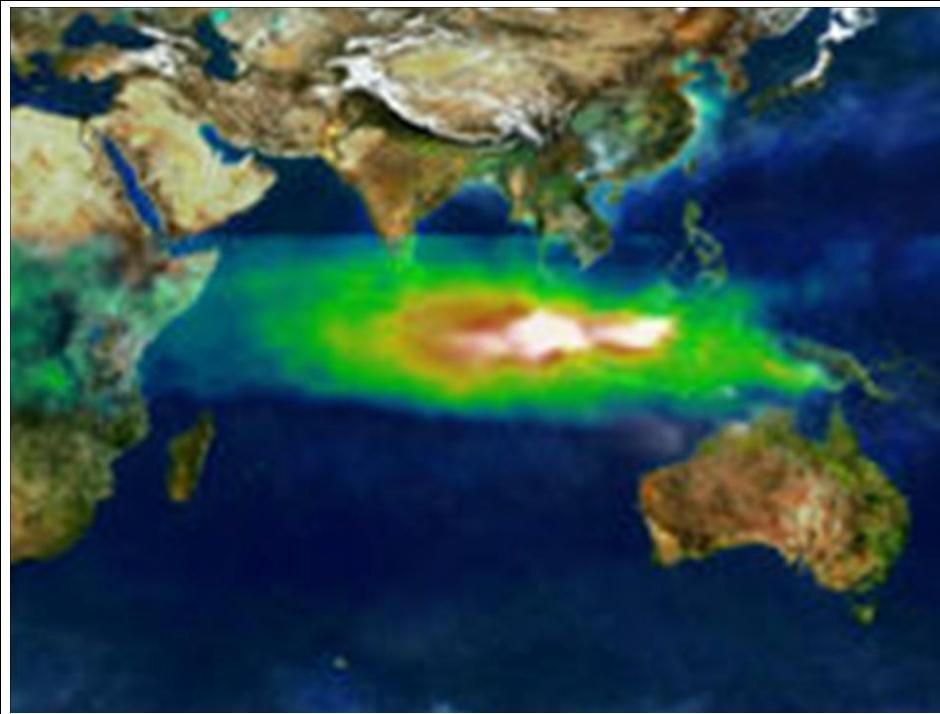
1. nastajanje monokultura / smanjenje biološke raznolikosti
2. prenamjena postojećih polja i površina pod šumama u svrhu sađenja onih kultura od kojih se proizvodi biogorivo
3. za konvencionalna biogoriva kao što su biodiesel i bioetanol, cijena proizvodnje znatno varira ovisno o vrsti sirovine
4. upotreba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

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

Gotovo 80 % od svjetske proizvodnje biodiesela je u Europi.

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





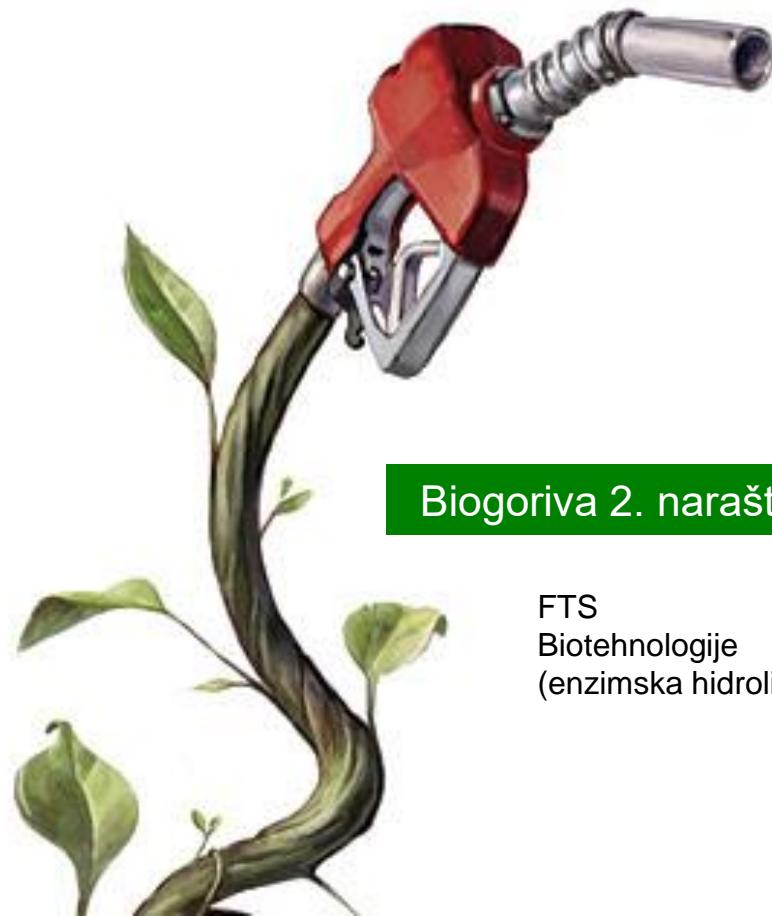
Biogoriva 1. naraštaja

Transesterifikacija
Fermentacija
Hidroliza

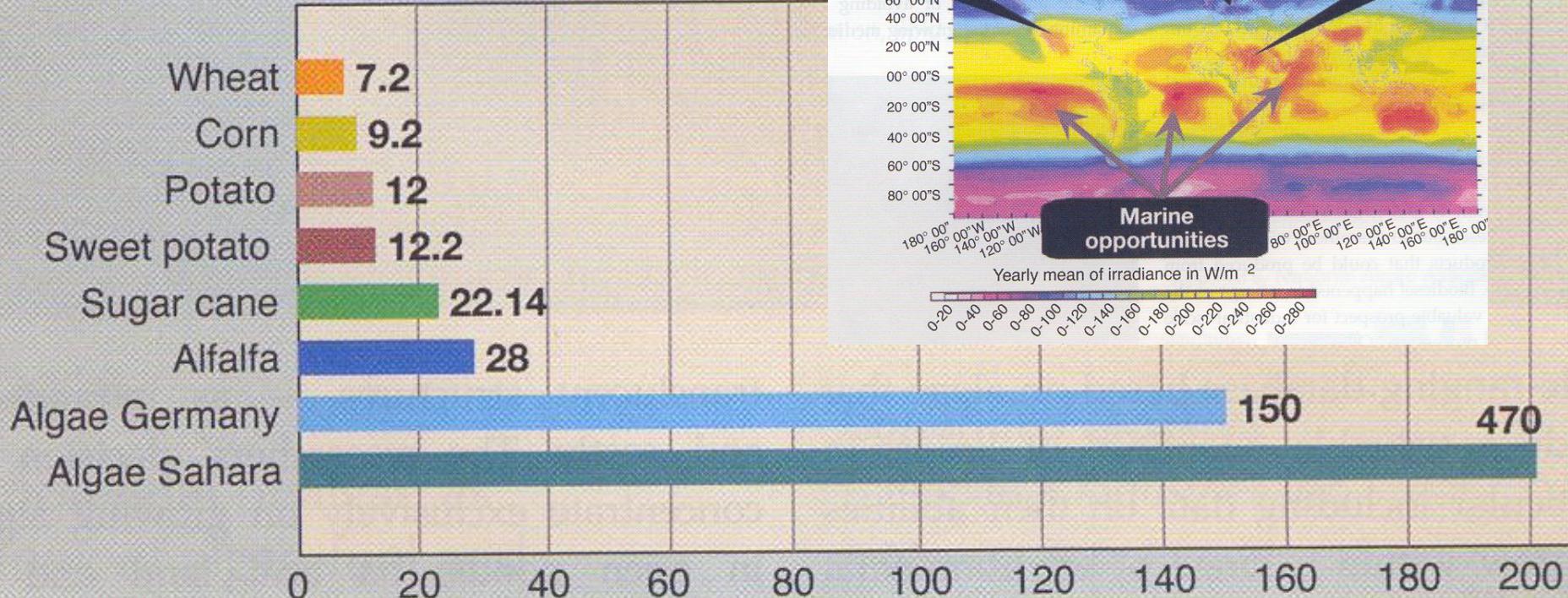


Biogoriva 2. naraštaja

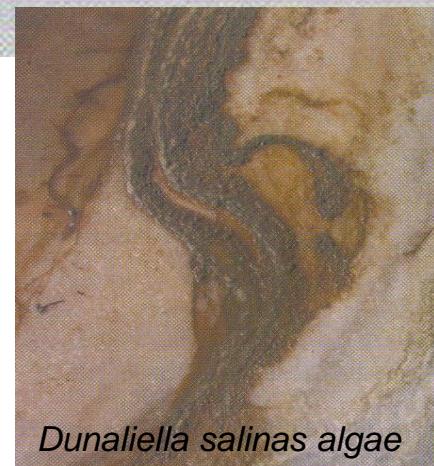
FTS
Biotehnologije
(enzimska hidroliza)



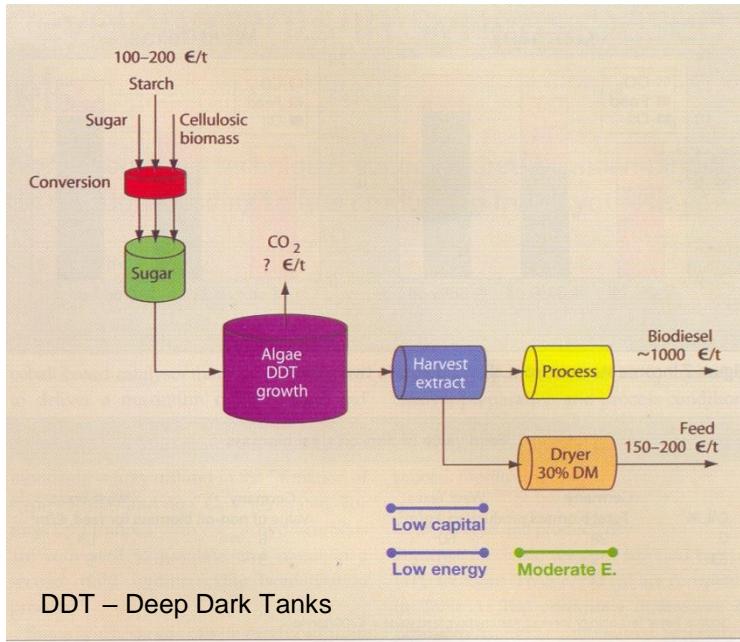
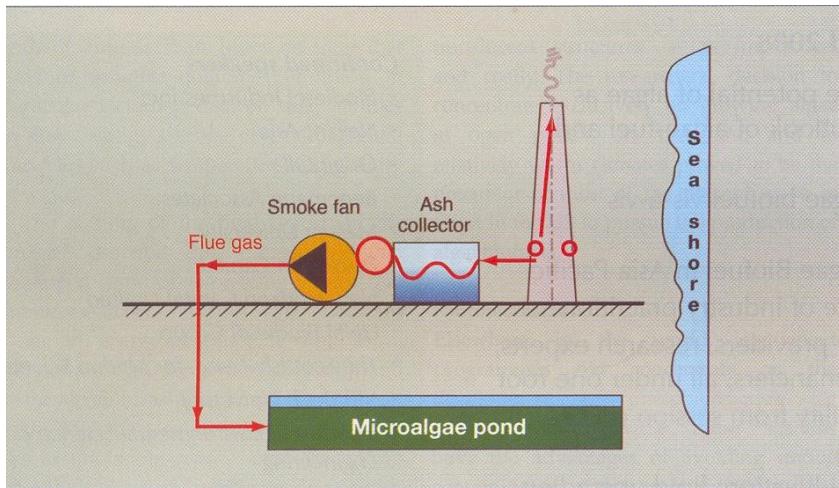
Biomasa iz proizvodnje algi



Iscrpak suhe biomase agrokulturnih usjeva (tona/hektar)



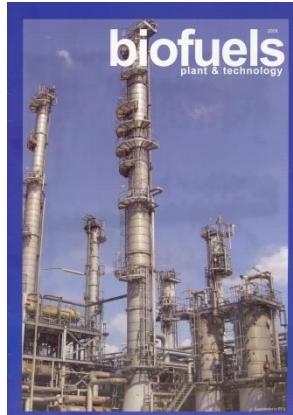
Tehnologijske sheme proizvodnje algi uz i bez sunčevog svjetla



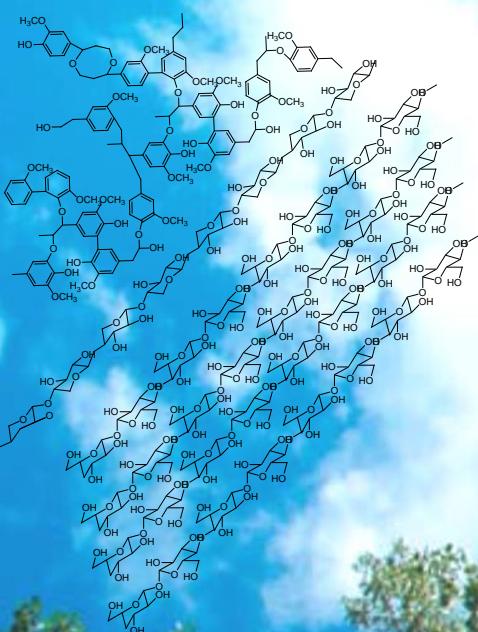
Economic comparison of various first- and second-generation biofuels process routes, including catalytic pyrolysis of biomass

	\$/Boe	\$/GJ
Crude Oil	60	10
Ethanol		
Sugarcane (Energy = biowaste)	54	9
Sugarcane (Energy = fossil)	90	15
Cellulose	120	20
Diesel		
Biodiesel from Jatropha	156	26
BTL via GTL	110	18
Bio-Crude (via direct BTL)		
Pyrolysis or Hydrothermal (HTU)	72	12
Catalytic Pyrolysis	60	10

Boe: Barrel of Oil equivalents GJ: Giga Joules



PRIRODNI PLIN
(natural gas)
UGLJEN
(coal)
BIOMASA
(biomass)



**PROIZVODNJA
SINTEZNOG
PLINA, CO + H₂**

reformiranje
djelomična oksidacija
uplinjavanje

**FISCHER-
TROPSCHOVA
SINTEZA**

oligo/polimerizacija
 $(-\text{CH}_2-)_n$

**NADOGRADNJA
PRODUKTA**

GTL
(gas-to-liquid/plin-u-kapljevinu)
CTL
(coal-to-liquid/ugljen-u-kapljevinu)
BTL
(biomass-to-liquid/biomasa-u-kapljevinu)
sintetska goriva

Beta-Plant Freiberg: BTL Production in Industrial Scale



1 Biomass conditioning

2 Biomass storage

3 Biomass dryer

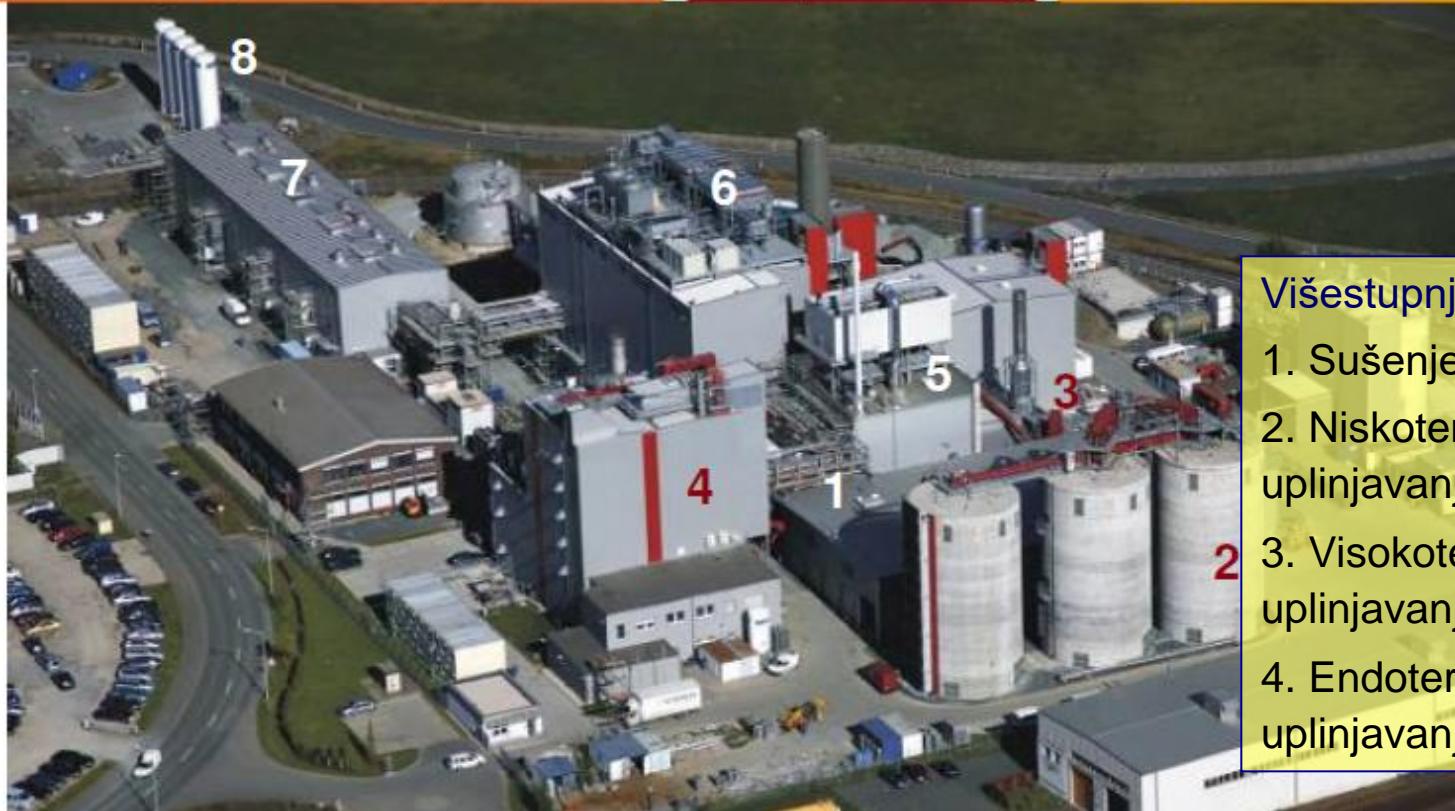
4 Carbo-V® gasifier

5 Power station

6 Gas conditioning & Fischer-Tropsch synthesis

7 Compressor building

8 Storage for offsite & utility gases



Višestupnjevi proces:

1. Sušenje biomase
2. Niskotemperaturno uplinjavanje, 400-500 °C
3. Visokotemperaturno uplinjavanje, 1300-1500 °C
4. Endotermno uplinjavanje, 850-1000 °C

► 45 MW thermal

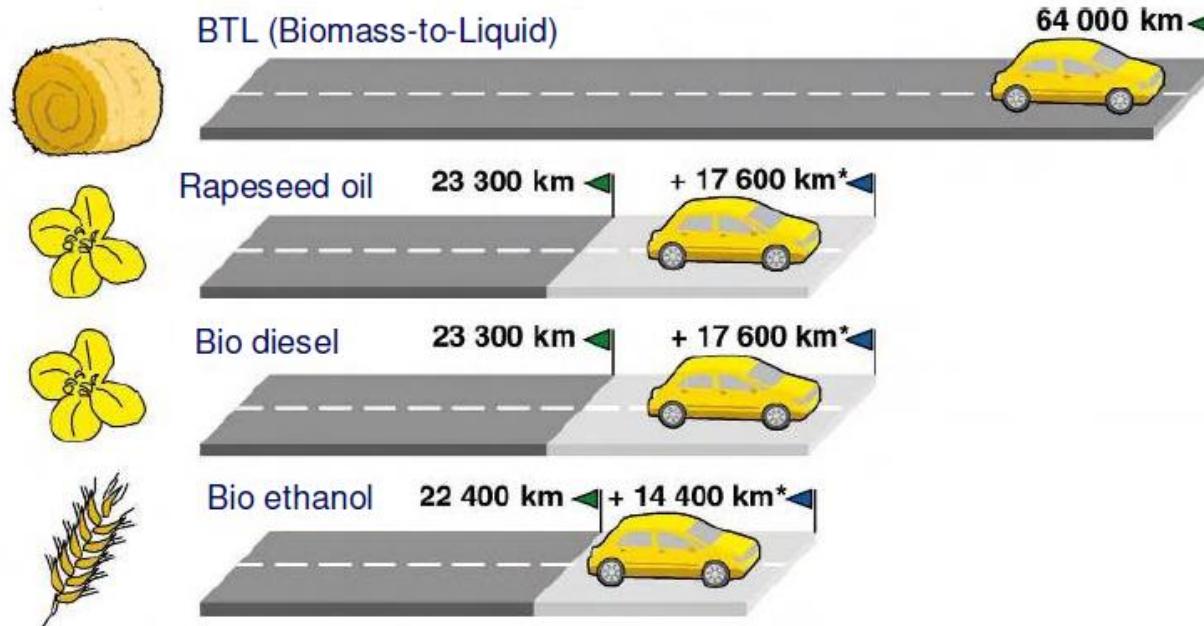
► 65,000 t_{DM}/a feedstock

► 18 Million Liter BTL

Comparison of Bio Fuels



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



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

Source: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. FNR

ZAKLJUČNO

- široki raspon zamjenskih goriva prema kemijskom sastavu, svojstvima, tehnologijama proizvodnje
- nužan stručno usmjeren i interdisciplinaran pristup u kreiranju energijskih strategija u skladu s postojećim resursima
(zalihe fosilne i bio sirovine, postojeća industrija, infrastruktura...) i obvezujućim / nametnutim ? / zanodavstvom (CO₂, obnovljivi izvori...)



Hvala na pažnji !

Održan okrugli stol

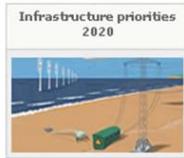
„Obnovljivi izvori energije, napredne energetske mreže i energetska učinkovitost“

U Zagrebu je pod pokroviteljstvom Vlade RH dana 18. travnja 2011. održan okrugli stol pod nazivom „Obnovljivi izvori energije, napredne energetske mreže i energetska učinkovitost“. Okrugli stol organiziralo je devet fakulteta Sveučilišta u Zagrebu tehničkog i biotehničkog područja: Fakultet elektrotehnike i računarstva, Fakultet strojarstva i brodogradnje, **Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**, Građevinski fakultet, Arhitektonski fakultet, Agronomski fakultet, Šumarski fakultet, Prehrambeno-biotehnološki fakultet i Rudarsko-geološko-naftni fakultet, a u njegovom radu sudjelovalo je oko 500 sudionika iz akademske zajednice, politike i gospodarstva.

Ciljevi energetske politike – EU “Energy 2020”

Energy Strategy for Europe

Europe 2020 initiatives



<http://ec.europa.eu/energy/>

3

Cilj je bio potaknuti *istraživanje i razvoj novih energetskih tehnologija i sustava s posebnim naglaskom na obnovljive izvore energije, napredne energetske mreže i energetsku učinkovitost.*

Također je ukazano i na značaj obnovljivih izvora energije u kontekstu energetske učinkovitosti i izgradnje naprednih energetskih mreža te na strukturne izazove transportnih sredstava / sustava i zgradarstva povezano s obnovljivim izvorima energije.

Deklaracijom sa zaključcima okruglog stola potiče se sinergija gospodarstva, politike i znanosti. Usvojenim dokumentom dekani su (1) istaknuli zajednički plan aktivnosti na pokretanju multidisciplinarnog istraživačko-razvojnog programa vezano uz obnovljive izvore energije, napredne energetske mreže i energetsku učinkovitost, (2) pozvali Vladu Republike Hrvatske i njezina nadležna ministarstava, kao i sve zainteresirane gospodarske subjekte na aktivno sudjelovanje u ovome programu, (3) izrazili spremnost preuzeti društvenu odgovornost u istraživanju i razvoju novih energetskih tehnologija i sustava, (4) istaknuli važnost istraživanja koja su spremni organizirati kroz multidisciplinarne istraživačko-razvojne programe koji bi rezultirali naprednim konceptima i tehnološkim podlogama za razvoj energetske industrije u Hrvatskoj u području obnovljivih izvora energije. Spomenutim programima bi se stvorili i preduvjeti za otvaranje novih radnih mjesta s visokom dodanom vrijednošću.



*Dekani pri potpisivanju
Deklaracije*

Naglasci iz Deklaracije

Za uspješnu provedbu programa potrebno je:

1. Strukturirati istraživačko-razvojne projekte u uskoj sprezi s gospodarskim subjektima, pri tome uzimajući u obzir komplementarne kompetencije i planove gospodarskih subjekata i navedenih fakulteta;
2. Provesti cjelovitu tehnološko-ekonomsku procjenu i usklađenje svih istraživačko-razvojnih projekata unutar programa koji bi rezultirali planom izvedbe programa (rješenje / usluga, rok, cijena, zainteresirani gospodarski partner, intelektualno vlasništvo, ...);
3. Tijekom trajanja programa predvidjeti uposlenje 100 znanstvenih novaka na fakultetima (doktorandi za gospodarstvo) u trajanju od četiri godine, koji će svoje disertacije raditi u okviru projekata programa, koji bi se nakon doktoriranja uposlili u hrvatskom gospodarstvu;
4. Sredstva za troškove znanstvenih novaka, izgradnju demonstracijskih postrojenja i istraživačkih laboratorija / centara izvrsnosti osigurala bi Vlada Republike Hrvatske pomoću odgovarajućih agencija i fondova, grad Zagreb te gospodarski subjekti, u dogovorenom udjelu;
5. Financijska sredstva za izgradnju proizvodne / uslužne infrastrukture obnovljivih izvora energije, naprednih energetskih mreža i energetske učinkovitosti osigurala bi se većim dijelom iz strukturnih fondova EU.

Ostvarenjem ovakvog niza projekata značajno će se unaprijediti znanstveno-istraživačke i nastavne mogućnosti Sveučilišta u Zagrebu, ključne u podizanju novih interdisciplinarnih stručnih kadrova za ova vrlo dinamična područja, kao i inicirati nova hrvatska energetska industrija s izrazito pozitivnim efektima na hrvatsko gospodarstvo u cjelini.

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju

Važniji projekti i suradnje od 2007. –

- "Nanostrukturirani i funkcionalni polimerni materijali / NANFUN", A. Jukić, Končar ETI & HRZZ
- "Optimiranje procesa izomerizacije primarnoga benzina", K. Sertić Bionda, INA Industrija nafte d.d.
- "Odsumporavanje FCC benzina primjenom kapljevinske ekstrakcije", K. Sertić Bionda, INA Industrija nafte d.d.
- "Polimerni reološki modifikatori", Z. Janović, Maziva Zagreb d.o.o. & MZOŠ
- "Unaprijeđenje strukturne homogenosti PS-E", A. Jukić / E. Vidović, DIOKI Organska petrokemija d.d.
- "Napredni procesi odsumporavanja ugljikovodičnih goriva", K. Sertić Bionda, MZOŠ
- "Optimiranje svojstava kopolimera u procesima radikalnih polimerizacija", A. Jukić, MZOŠ
- "Stručno mišljenje o tehnologijama obradbe teških ostataka preradbe nafte u RN Rijeka", A. Jukić, MZOGPU

Znanstveni radovi u časopisima od 2007: 33 (21 CC-SCI)

Chemical Engineering Research & Design, Industrial and Engineering Chemistry Research, Fuel Processing Technology, Chemistry and Technology of Fuels and Oils, Petroleum Science and Technology, Chemical Engineering & Technology, Chemical and Biochemical Engeenering Quartely, Chemical Engineering Communications, Petroleum Chemistry, Polymer-Plastics Technology and Engineering , Polymer International, Polymer Engineering and Science, Journal of Applied Polymer Science, Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry, European Polymer Journal, Croatica Chemica Acta, Macromolecular Symposia, Goriva i maziva, Nafta, Kemija u industriji, Polimeri, Naftaplin

Nastavnici: [K. Sertić Bionda](#), [E. Vidović](#), [A. Jukić](#)

Novaci: M. Mužić, I. Šoljić Jerbić, K. Kraguljac, T. Karažija, F. Faraguna

Priprema za Okrugli stol: "Obnovljivi izvori energije, napredne mreže i energetska učinkovitost"

Zagreb, 7. veljače 2011.

Tema: Obnovljivi diesel (Renewable Diesel)

CILJ: Proizvodnja dieselskog goriva vrhunske kvalitete iz obnovljive bio-sirovine.

“Zeleni diesel” = katalitička hidro-konverzija smjese dieselskih frakcija i biljnih ulja u rekatoru za hidroobradbu pri visokim temperaturama i visokom tlaku vodika.

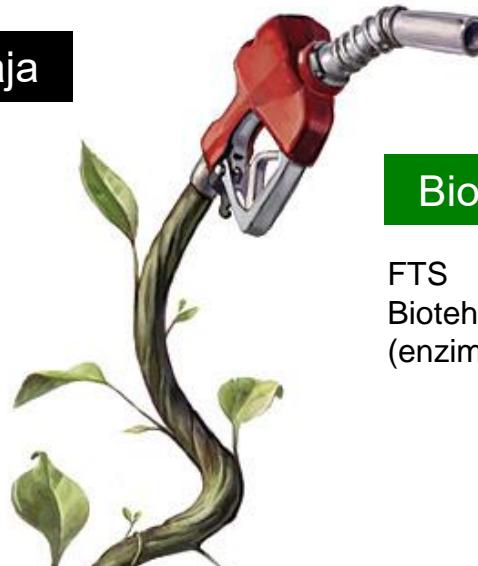
Trigliceridi iz biljnih ulja ili životinjskih masti prevode se u linearne i izomerizacijom u granate ugljikovodike koji čine dieselsko gorivo upotrebljivo u nepreinačenim motorima s unutarnjim izgaranjem.

“BTL-diesel” = proizvodi se postupkom “biomasa-u-kapljevinu” (Biomass-to-Liquid), višestupnjevitim procesom: uplinjavanje / Fischer-Tropschova sinteza / hidroobradba.



Biogoriva 1. naraštaja

Transesterifikacija
Fermentacija
Hidroliza



Biogoriva 2. naraštaja

FTS
Biotehnologije
(enzimska hidroliza)

Svojstvo goriva	Biodiesel: FAME	Zeleni Diesel	BTL-Diesel	Fosilni Diesel (EN 590)
Gustoća pri 15 °C (kg/m ³)	885	775 - 785	770 - 785	835
Viskoznost pri 40 °C (mm ² /s)	4.5	2.9 - 3.5	3.2 - 4.5	3.5
Cetanski broj	51	84 - 99	73 - 81	53
Destilacija 10 vol. % (°C)	340	260 - 270	260	200
Destilacija 90 vol. % (°C)	355	295 - 300	325 - 330	350
Točka zamućenja (°C)	-5	- 5 to -30	0 to -25	-5
Niža ogrjevna vrijednost (MJ/kg)	38	44	43	43
Niža ogrjevna vrijednost (MJ/I)	34	34	34	36
Polaromati (mas. %)	0	0	0	8
Kisik (mas. %)	11	0	0	0
Sumpor (ppm)	<10	0	<10	<10

SIROVINA:

Biljna ulja

PROCES:

Esterifikacija

PROIZVOD:

FAME
Biodiesel

$\text{H}_3\text{C-O-C(O)-R}$

Esteri

Biljna ulja

Hidroobradba

Zeleni diesel

$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

Parafini

Biomasa
(otpadna)

Uplinjavanje
F-T sinteza
Hidroizomerizacija

BTL-diesel

$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

Parafini

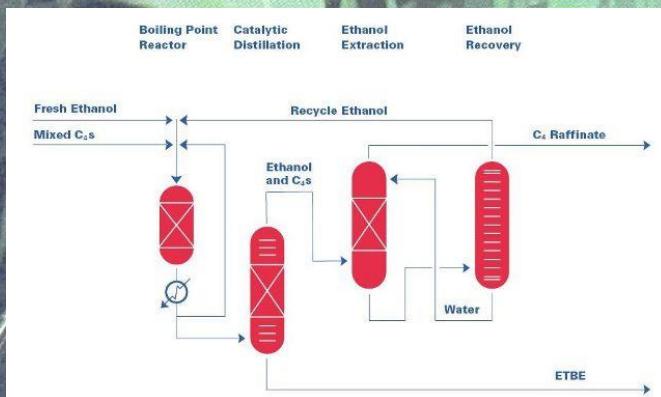
Tema: Bio-oksigenati motornih benzina

CILJ: Proizvodnja Bio-ETBE, sastavnice i poboljšava oktanskog broja motornih benzina.

Bio-ETBE ($C_6H_{14}O$) = katalitička esterifikacija bio-etanola (47 vol. %) i izobutilena (53 vol. %). Izobutilen se može izdvojiti iz rafinerijskih tokova i dodatno proizvesti katalitičkom dehidrogenacijom izobutana.

Bio-ETBE, za razliku od etanola, nije mješljiv s vodom.

- istraživanje i odabir sirovine (FCC-UNP / i-buten), katalizatora i procesnih uvjeta; analiza i sinteza procesa s naglaskom na konverziju i primjenska svojstva proizvoda



Tema: Formuliranje motornih goriva s obnovljivim sastavnicama

CILJ: Optimalno formulirati goriva prema tehnološkim i gospodarskim zahtjevima poznavanjem međuvisnosti između sastava, strukture i primjenskih svojstava u smjesnim sustavima:

MINERALNO GORIVO + OBNOVLJIVO GORIVO + ADITIVI

Poznavati mehanizme međudjelovanja i optimirati kemijski sastav i strukturu određene vrste goriva:

- mješljivost mineralnih i obnovljivih (bio) sastavnica
- niskotemperaturna svojstva
- detergentna svojstva
- oksidacijska i toplinska postojanost
- oktanski ili cetanski broj
- mazivost
- viskoznost
- ...



Tema: Vodikova energija i ekonomija

CILJ: Analiza i sinteza složenih kemijskih procesa od molekulne (nano) razine do makrorazine:
proizvodnja vodika / reformiranje, uplinjavanje, elektroliza...
skladištenje vodika / čvrstofazno skladištenje...
uporaba vodika / gorivni članci...



Zadnjih godina, zbog potencijala da umanjuje štetne utjecaje na okoliš kao i geopolitičke posljedice uporabe fosilnih goriva, razmatraju se [vodik kao energet i gorivo budućnosti](#), te [gorivni članci](#) (elektrokemijski motori) kao moguća zamjena motorima s unutarnjim izgaranjem.

Gospodarstvo temeljeno na vodiku podrazumijeva i uključuje tehnologije:

proizvodnja vodika / skladištenje i prijevoz vodika / uporaba vodika.

