



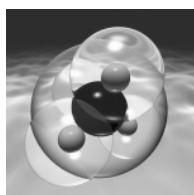
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu

Diplomski studij **EKOIŽENJERSTVO**
Kolegij: Zaštita okoliša u petrokemijskoj proizvodnji

PRIRODNI PLIN

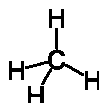
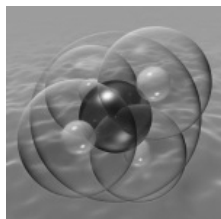
Ante Jukić

Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju / Savska cesta 16 / tel. 01-4597-128 / ajukic@fkit.hr



Akadska godina: 2008-2009

Prirodni plin - smjesa nižih ugljikovodika i anorganskih primjesa; temeljni sastojak je metan, **CH₄**, s udjelom > 70 %.



Anorganski sastojci prirodnoga plina pretežito su *ugljkov dioksid i dušik, te sumporovodik.*

Uporaba prirodnog plina

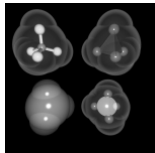
1. Energent (gorivo), > 90 %

- industrija, elektrane, domaćinstva (gradski plin), vozila (CNG) ...

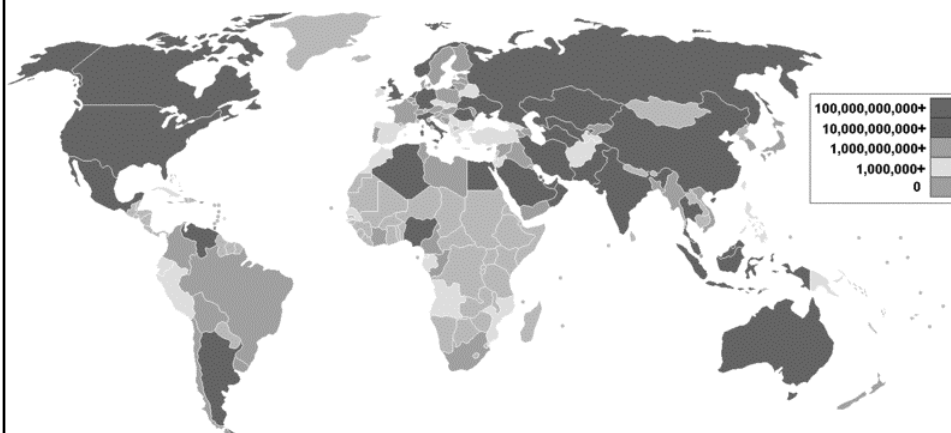


2. Petrokemijska sirovina

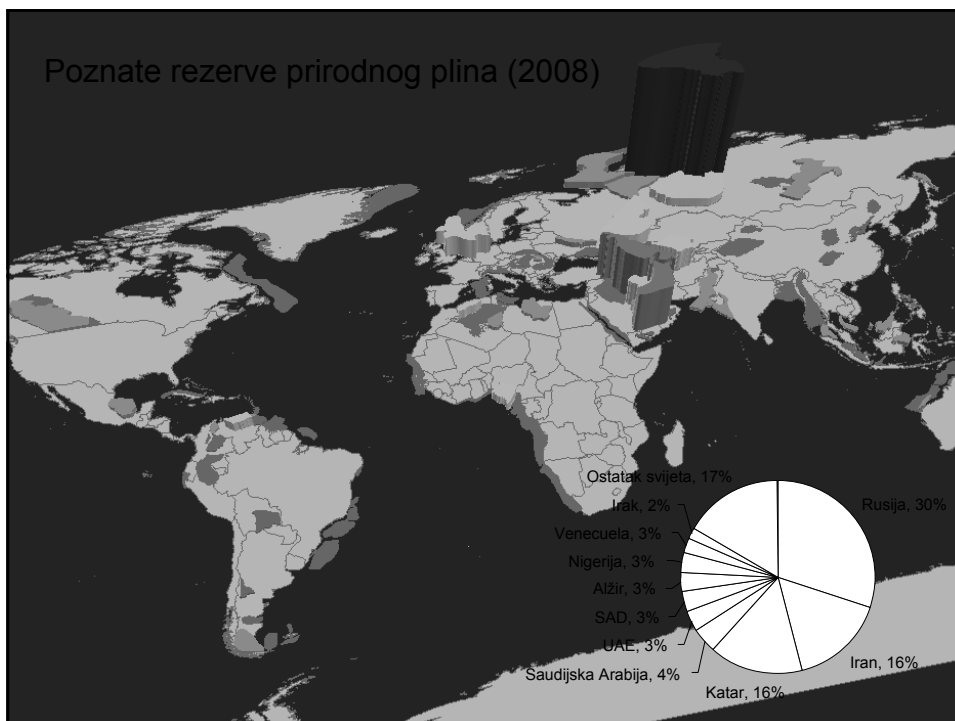
- sintezni plin (sintetska goriva), vodik, amonijak, urea, metanol i derivati ...

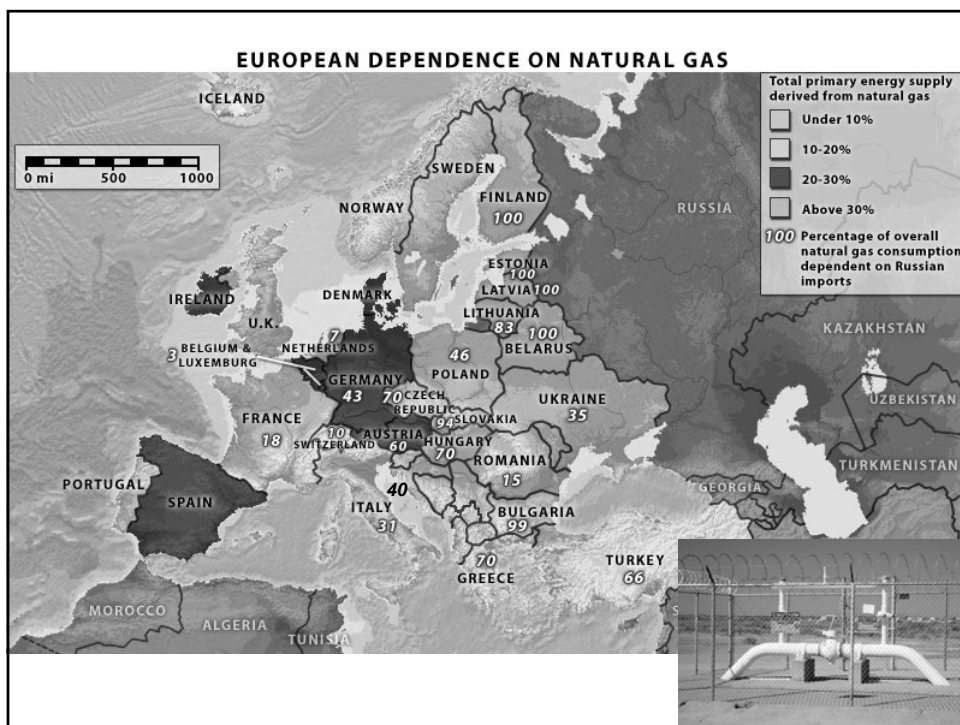


Proizvodnja prirodnog plina u svijetu 2008. g. u Nm³

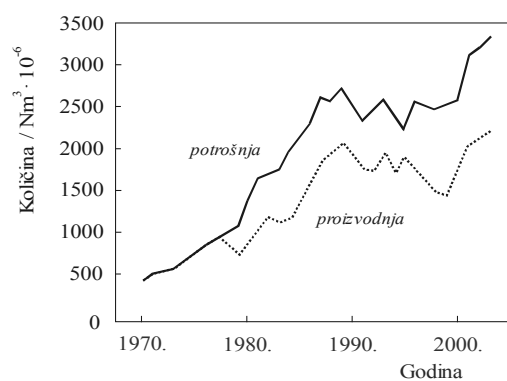


Poznate rezerve prirodnog plina (2008)





Proizvodnja i potrošnja prirodnog plina u Hrvatskoj



Pričuve prirodnoga plina u RH:

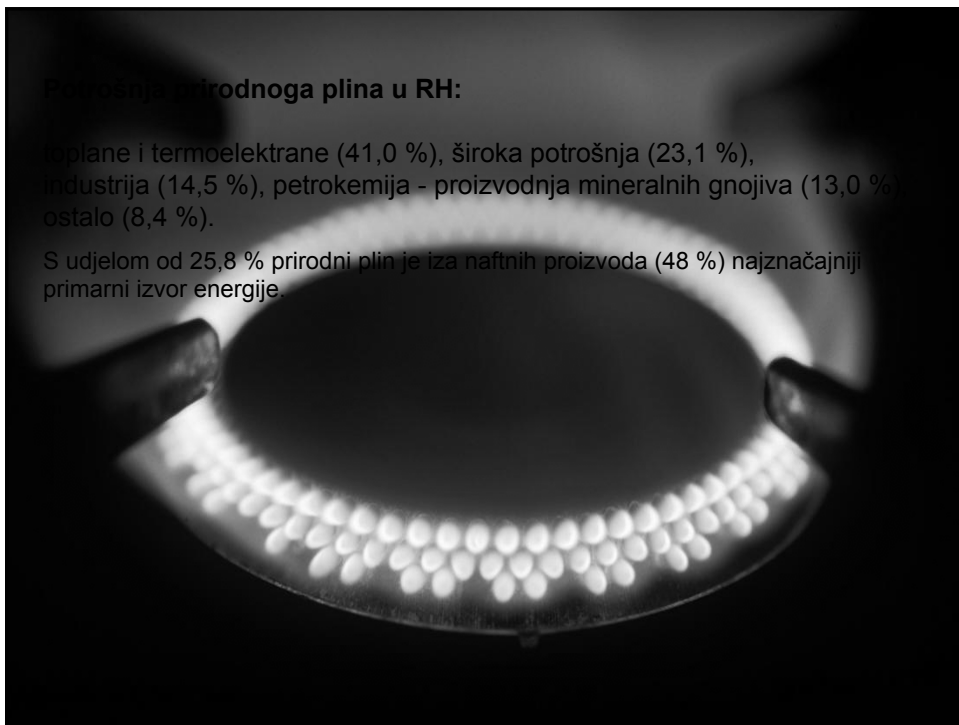
geološke pričuve $44 \cdot 10^9 \text{ Nm}^3$, a dostupne $17,5 \cdot 10^9 \text{ Nm}^3$

- najveće nalazište je polje Molve u Podravini (od 1981)
- sjeverni Jadran (INA & ENI), veliki maseni udjel metana = 99,0 %

Potrošnja prirodnoga plina u RH:

toplane i termoelektrane (41,0 %), široka potrošnja (23,1 %), industrija (14,5 %), petrokemija - proizvodnja mineralnih gnojiva (13,0 %), ostalo (8,4 %).

S udjelom od 25,8 % prirodni plin je iza naftnih proizvoda (48 %) najznačajniji primarni izvor energije.



Tipičan je sastav prirodnoga plina:

ugljikovodici: $\text{CH}_4 > 70 \%$, $\text{C}_2 < 15 \%$, $\text{C}_3 < 9 \%$, $\text{C}_4 < 4 \%$, $\text{C}_{5+} < 2 \%$

neugljikovodici: CO_2 , H_2S , COS , H_2O , N_2 , ...

plemeniti plinovi He, Ar, Ne, ... do 0,1 %, u rijetkim slučajevima i elementarna živa.

Prema udjelu viših ugljikovodika u prirodnom plinu, razlikuje se:

a) suhi plin: bez viših ugljikovodika, $\text{C}_{4+} < 15 \text{ mg kg}^{-1}$

b) mokri (vlažni) plin: $\text{C}_{4+} > 40 \text{ mg kg}^{-1}$

c) kiseli plin: $\text{CO}_2 > 3 \%$ i $\text{H}_2\text{S} > 7 \text{ mg kg}^{-1}$

Prema podrijetlu prirodni se plin razvrstava u dvije skupine:

1) *slobodni plin* (zemni, prirodni, engl. *non-associated gas*), nalazi se u vlastitim plinskim izvoristima i čini oko 95 % udjela u ukupnim zalihama

2) *naftni plin* (kaptažni, engl. *associated gas*) s oko 5 % udjela od ukupne količine prirodnoga plina i dolazi zajedno s naftom iz naftnih ležišta.

Plinski kondenzat - smjesa viših ugljikovodika ($C_5 \cdots C_{30}$) - česti pratilac prirodnoga plina, posebice iz tzv. plinsko-kondenznih ležišta, s udjelima do oko 20 %.

Razdvaja se na uporabive frakcije, destilacijom pri atmosferskom tlaku, a najčešće se upotrebljava kao "laki benzin" ili petrokemijska sirovina.

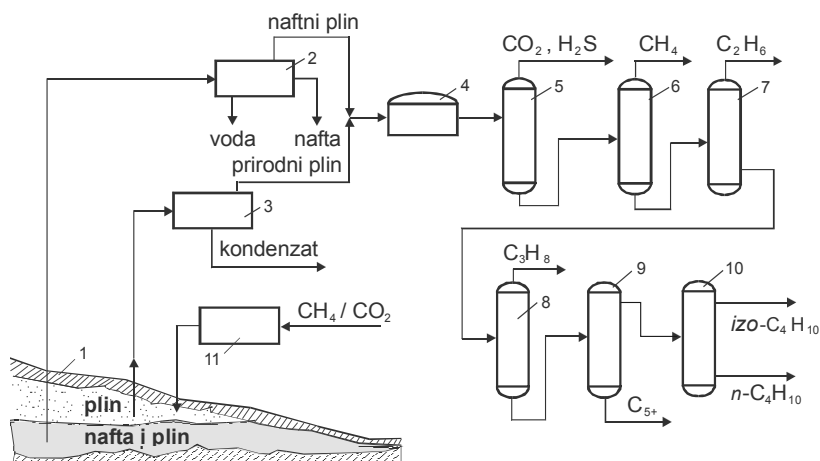
Prosječni sastavi prirodnog plina u ovisnosti o ležištu

Sastav / volumni udjel, %	Slobodni plin			
	Molve	Kalinovac	Alžir	Texas
CH ₄	70,0	75,0	83,0	76,2
C ₂ H ₆	3,5	7,0	7,2	6,4
C ₃ H ₈	2,0	3,5	2,3	3,8
C ₄₊	1,2	1,7	1,3	3,1
CO ₂	23,0	12,5	0,2	0,2
H ₂ S / mg kg ⁻¹	65,0	80,0		
Hg / mg m ⁻³		0,1...1,0		
H ₂ O / g m ⁻³		30...45		

C₄₊ označava butan (C₄) i sve više ugljikovodike

Shema proizvodnje i preradbe prirodnoga plina

- 1 – naftna i plinska bušotina, 2 – odvajač nafte, naftnog plina i vode,
 3 – odvajač prirodnoga plina i kondezata, 4 – plinska stanica,
 5 – odvajanje kiselih plinova, 6 – odvajanje metana, 7 – odvajanje etana,
 8 – odvajanje propana, 9 – odvajanje benzina (C_{5+}),
 10 – odvajanje butana, 11 – utiskivanje plinova (sekundarni iscrpak)



OBRADBA PRIRODNOG PLINA

A. Uklanjanje kiselih plinova (CO_2 , H_2S , COS) i tragova žive

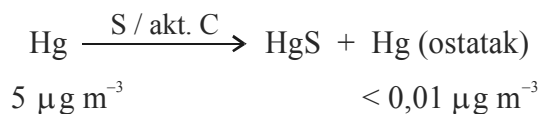
Kiseli su plinovi nepoželjni jer su pretežito otrovni i korozivni:

CO_2 – smanjuje toplinu izgaranja, pod tlakom i nižim temperaturama je krut,

H_2S – otrovan, korozivan, COS (karbonil sulfid) – otrovan

Hg – vrlo otrovna i premda se nalazi u malim udjelima, potrebno ju je potpuno ukloniti.

Uklanja se prolaskom plina kroz posebne filtre ispunjene aktivnim ugljenom impregniranim sa sumporom (oko 15 %). Nastaje stabilan živin sulfid, koji se iz filtracijskog uređaja povremeno odvaja, zajedno s adsorbensom.



OBRADBA PRIRODNOG PLINA

B. Pretvorba sumporovodika u elementarni sumpor

C. Uklanjanje vlage (H_2O)

Voda u prirodnom plinu, pod određenim je uvjetima veoma korozivna, a s ugljikovodicima pri većim tlakovima i nižim temperaturama stvara krute hidrate (npr. $CH_4 \cdot 6 H_2O$).

Ugljikovodični hidrati su nepoželjni jer otežavaju transport i skladištenje.

D. Odvajanje metana od viših ugljikovodika, C_{2+} (degazolinaža)

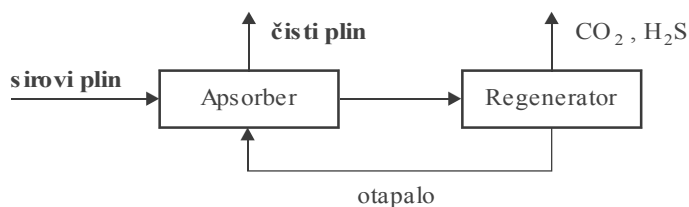
Viši ugljikovodici upotrebljavaju se kao zasebne sirovine:

etan, propan/butan, pentan, ...

A. Uklanjanje kiselih plinova

1. **apsorpcija s kemijski aktivnim otapalima**
2. **apsorpcija s fizikalno aktivnim otapalima**
3. **adsorpcija s čvrstim adsorbensima**

Procesi apsorpcije s otapalima provode se u kolonama s 20...25 plitica ili kolonama punjenima s prokapnim tijelima, protustrujno, pri određenoj temperaturi i tlaku:



Procesi adsorpcije čvrstofaznim adsorbensima također se provode u kolonama i adsorbens obnavlja zagrijavanjem.

A1. Procesi apsorpcije s kemijski aktivnim otapalima

(engl. Chemical Solvent Process)

Otapalo reagira u povrativoj ili nepovrativoj reakciji s kiselim plinovima pri nižim, a oslobađa se pri višim temperaturama.

Najznačajnija otapala, odnosno njihove vodene otopine jesu:

kalijev karbonat (aq), tzv. Benfieldov proces

natrijev hidroksid (aq)

amini: monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA),

metil-dietanolamin (MDEA), diglikolamin (DGA)

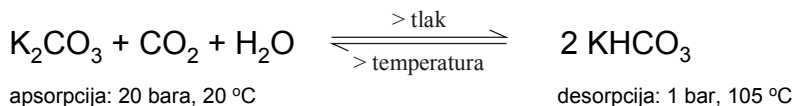
A1. Procesi apsorpcije s kemijski aktivnim otapalima

A1-1. Benfieldov proces

Povrativa kemijska reakcija apsorpcije kiselih plinova s vodenom otopinom kalijeva karbonata i zatim obnavljanje zasićene otopine desorpcijom. Najčešće se primjenjuje pri višim udjelima CO₂ u plinu.

Proces se sastoji u protustrujnom ispiranju plina u koloni s vodenom otopinom K₂CO₃ (5...10 %), pri tlaku 20...70 bara i temperaturi ~ 20 °C.

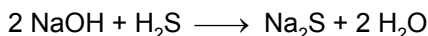
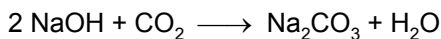
Otopina se obnavlja zagrijavanjem, najčešće vodenom parom, pri normalnom tlaku:



A1. Procesi apsorpcije s kemijski aktivnim otapalima

A1-2. Natrijev hidroksid

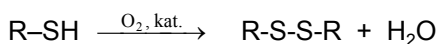
Uklanjanje kiselih plinova vodenom otopinom natrijeva hidroksida nepovrativa je reakcija:



Ispiranje se provodi protustrujno (~ 15 bara, 45 °C) u nekoliko kolona s postupnim povećanjem koncentracije NaOH, i na kraju s vodom (neutralizacija):

kiseli plin → 0,5 % NaOH → 3 % NaOH → 10 % NaOH → voda → **čisti plin**

Merkaptani se često uklanjaju zasebnim procesom, najčešće oksidacijom sa zrakom u vodenoj otopini natrijeva hidroksida (tzv. *Merox* proces), uz katalizator (kobaltove soli) te nastajanje netopljivih disulfida:



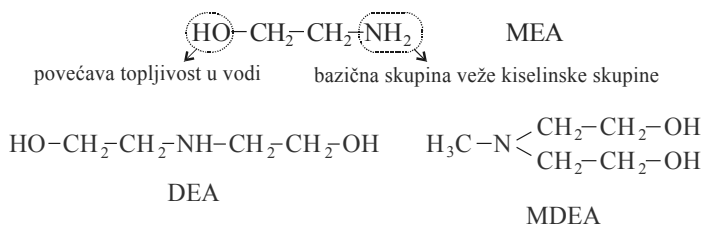
A1. Procesi apsorpcije s kemijski aktivnim otapalima

A1-3. Aminske otopine

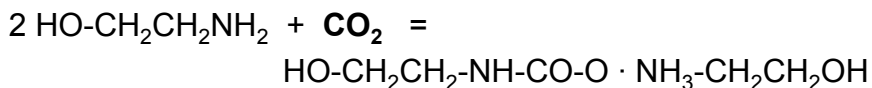
Određeni amini, posebice etanolamini, imaju veliki apsorpcijski kapacitet za kisele plinove (CO₂ i H₂S), a mali za ugljikovodike i druge primjese. Vrlo često aaminski proces služi za tzv. sekundarno odvajanje ostatka CO₂ nakon drugih procesa, primjerice Benfieldova karbonatnog postupka, jer odvaja zaostali CO₂ do koncentracija nižih od 500 mg kg⁻¹ i H₂S do nekoliko mg kg⁻¹.

Najdjelotvorniji:

monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA) i metil-dietanolamin (MDEA) u obliku vodenih otopina (15...20 %).



Reakcije:



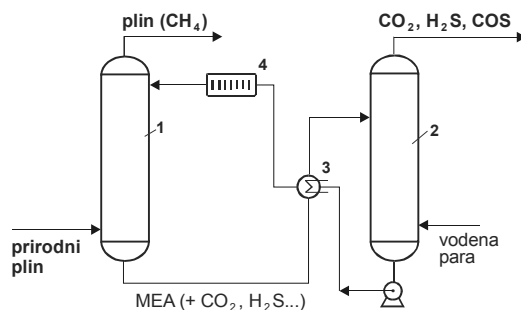
Obje su reakcije povratne, a ravnoteža ovisi o temperaturi i parcijalnom tlaku plinova (CO_2 i H_2S) u otopini.

Apsorpcija se zbiva pri kemijskoj reakciji amina i kiselih plinova pri nižim temperaturama ($\sim 20^\circ\text{C}$), uz nastajanje slabih soli;

desorpcija se odvija razgradnjom nastalih slabih soli pri višim temperaturama ($> 80^\circ\text{C}$).

Upotrebljava se najčešće 15–20 %-tna vodena otopina MEA, jer je tada najveća djelotvornost apsorpcije i najmanja korozija postrojenja.

Shema postupka uklanjanja kiselih plinova iz prirodnog plina vodenom otopinom monoetanolamina



1 – apsorber, 2 – regenerator, 3 – izmjenjivač topline, 4 – hladnjak

Pročišćeni plin (CH_4) izdvaja se s vrha kolone, aaminska otopina s apsorbiranim kiselim plinovima odvodi u kolonu za regeneraciju. Ta kolona je slične izvedbe kao apsorpcijska kolona, a otopina se zagrijava, uobičajeno s pregrijanom vodenom parom do oko 130°C pri 0,3–1,0 bara.

S vrha kolone odvođe se desorbirani plinovi. Aminska otopina hladi se prvo preko izmjenjivača topline (s otopinom iz apsorbera), a zatim s hladnom vodom protokom kroz hladnjak i ponovno dozira u reaktor.

A2. Procesi apsorpcije fizikalnim djelovanjem otapala

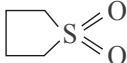
(engl. Physical Solvent Process)

Otapala selektivno apsorbiraju kisele plinove iz plinske smjese, a zagrijavanjem ih oslobađaju.

Najznačajnija otapala su:

dimetil-eter-poli(etilen-glikol) (Selexol proces)

propilen karbonat

smjesa sulfolana i DEA (Sulfinol proces) (*sulfolan*, )

metanol (pod tlakom) (Rectisol, proces tvrtke Lurgi, Njemačka)

A3. Procesi adsorpcije čvrstofaznim adsorbensima

Najznačajniji adsorbensi:

zeoliti – molekularna sита

aktivni ugljen

Fe – piljevina

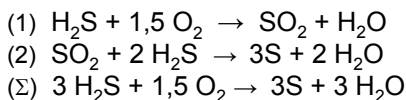
cinkov oksid

B. Oksidacija sumporovodika

Ugljični dioksid i sumporovodik izdvojeni aaminskim ili drugim postupcima, iz kiselih se plinova odvođe u postrojenje u kojem se H_2S prevodi oksidacijom u elementarni sumpor, dok se ugljikov dioksid najčešće ispušta u atmosferu.

Dva najvažnija postupka su *Clausov* i *kelatni*.

B1. Clausov postupak



Proces se provodi u dva stupnja:

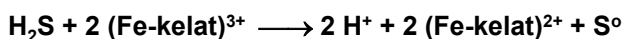
- (1) izgaranje sumporovodika u Clausovoj peći,
- (2) uz katalizator Al_2O_3 postiže se konverzija viša od 98 %.

Clausov proces se najviše upotrebljava za oksidaciju sumporovodika u procesima hidrodesulfurizacije i hidroobradbe naftnih prerađevina.

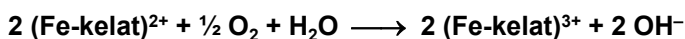
B2. Kelatni postupak

- vrlo djelotvoran, oksidacija se zbiva u jednoj reakciji
(LO-CAT® proces, ARI Technologies Inc., SAD).

H_2S se oksidira u elementarni sumpor, u vodenom mediju uz katalizator Fe-kelat:



Katalizator se obnavlja oksidacijom sa zrakom:



Prednosti kelatnog postupka, odnosno njegove bitne značajke jesu potpuna pretvorba H_2S u sumpor i lako obnavljanje katalizatora.

Proces

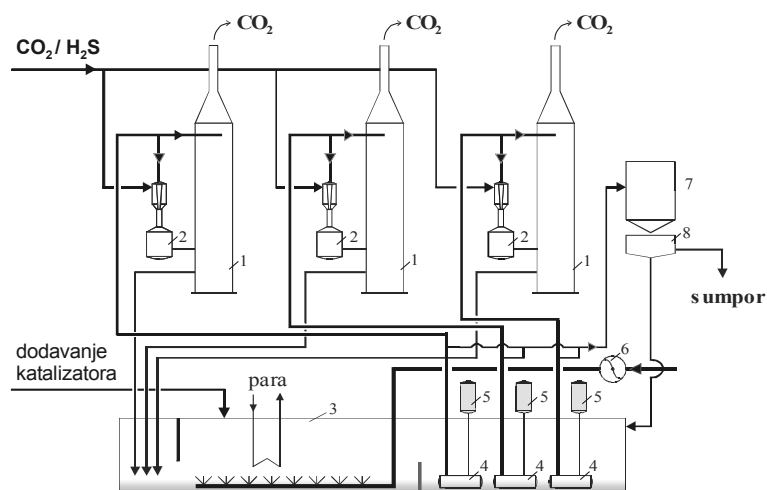
Proces se provodi u dva stupnja:

- a) oksidacija ($\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0$), b) obnavljanje katalizatora ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$).

Plinska smjesa dozira se Venturijevom crpkom u reaktor (najčešće tri reaktora) i protustrujno ispire vodenom otopinom katalizatora. Reaktor je ispunjen punilima, prstenovima od nehrđajućeg čelika. Kemijski reagira H_2S i zaostaje u otopini, a odvojeni CO_2 ispušta se u atmosferu.

Vodena otopina s dispergiranim sumporom odvodi se u oksidator katalizatora i u taložnik sumpora.

Filtriranjem se odvaja sumpor, dok se vodena otopina obnovljenog katalizatora odvodi ponovno u reaktor.



Shema procesa oksidacije sumporovodika iz otpadnih plinova

1 – apsorber, 2 – Venturijeva crpka, 3 – oksidacijska komora,
4 – odvajanje elementarnog sumpora, 5 – crpka, 6 – zračni kompresor,
7 – taložnik sumpora, 8 – filter

Zakonom i ekolozijskim normama (ISO 14000) određene su najviše vrijednosti štetnih sastojaka u otpadnim plinovima procesa izgaranja.

Najviše dozvoljene koncentracije štetnih sastojaka u otpadnim gorivim plinovima

Tvar	Koncentracija / mg m^{-3}	Tvar	Koncentracija / mg m^{-3}
H ₂ S	5	CO ₂	bez ograničenja
SO ₂	500	Hg	1

C. Uklanjanje vlage

Voda je u prirodnom plinu nepoželjna iz nekoliko razloga;

(a) uzrokom je *povećanoga korozijskog djelovanja*,

(b) pri višim tlakovima (plinovod) s ugljikovodicima stvara *čvrstofazne komplekse, hidrate* $C_nH_m \cdot H_2O$ (npr. $CH_4 \cdot 6 H_2O$), što otežava njihov transport cjevovodima.

Uklanjanje vlage iz plinskih smjesa:

C1. Proces s tekućim apsorbensom (ispiranje)

Metoda za veće količine vlage. Pretežito se upotrebljavaju glikoli, najčešće:

$HO-CH_2CH_2-OH$ etilen-glikol, $HO-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-OH$ dietilen-glikol (DEG),

i trietilen-glikol (TEG). Viši glikoli imaju viša vrelišta i stoga niži tlak para, ali su manjega apsorpcijskog učinka. Postupak se provodi protustrujno u kolonama s pliticama ili prokapnim tijelima.

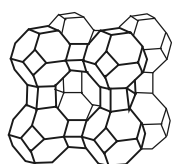
C2. Proces s čvrstim adsorbensom (sušenje)

Najčešće upotrebljavani adsorbensi:

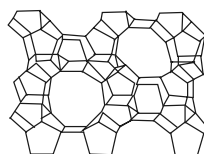
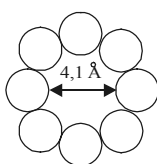
zeoliti-molekulna sita, aluminijev oksid i silikagel.

Molekulna sita su sintetički kristalni alumosilikati veličine pora od 0,4...1,2 nm.

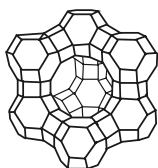
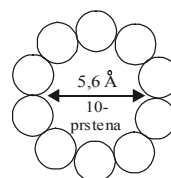
Struktura zeolitnih adsorbensa



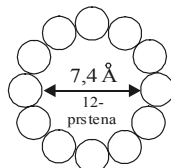
A-zeoliti



pentasil - zeoliti



Y - zeoliti



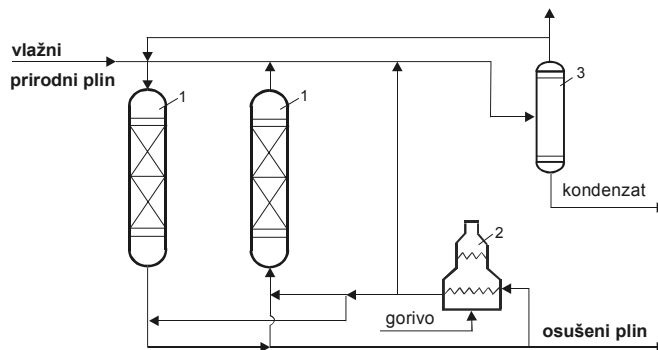
Opća formula:



Zahvaljujući poroznoj strukturi, specifična im je površina vrlo velika i iznosi $800 \cdots 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pa im je i veoma velika adsorpcijska djelotvornost.

Sušenje molekulnim sitima - najmanje dvije kolone ispunjene granulama adsorbensa, a radni ciklus adsorpcije i desorpcije naizmjenice se ponavlja (8 + 8 sati).

Vlažni plin struji s vrha prema dnu adsorpcijske kolone i nakon odvajanja vlage (do $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) odvodi u spremnik. Dio suhoga plina zagrijava se prolazom kroz posebne cijevne peći (do 300°C), prolazi kroz kolonu za obnavljanje ispirući adsorbens s dna prema vrhu kolone, hladi, odlazi u odvajач kondenzirane vode i priključuje vlažnom plinu.



Shema postrojenja za sušenje prirodnoga plina molekulnim sitima
1 - sušionik, 2 - peč, 3 - odvajач vodenog kondenzata

Prednosti molekulnih sita za sušenje plinova:

- velika djelotvornost sušenja ($< 0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ vlage)
- visoka temperatura obnavljanja adsorbensa
- brzo obnavljanje (8 sati adsorpcije, 8 sati desorpcije)
- dugotrajnost
- osim vlage, služe i za adsorpciju: H_2S , RSH , COS .

Nedostatak je uporabe molekulnih sita u postupcima sušenja njihova razmjerno visoka cijena.



D. Izdvajanje viših ugljikovodika (degazolinaža)

Prirodni plin s većim udjelom viših ugljikovodika prerađuje se njihovim odvajanjem posebnim postupcima, pri čemu se, uz metan, dobivaju:

etan, propan, *n*-butan, izobutan i C_{5+} (pentan i viši ugljikovodici).

Smjesa alkana, $C_2 \cdots C_{10}$, u naftnoj terminologiji naziva se *gazolin*.

Primjena izdvojenih ugljikovodika:

- *etan* je sirovina u procesu proizvodnje *etilena* pirolitičkom dehidrogenacijom,
- smjesa *propan* / *butan*, najčešće u omjeru 35/65, pri standardnim je uvjetima u plinovitom stanju, dok je pri povišenom tlaku kapljevina = *ukapljeni naftni plin* (UNP) (engl. *Liquified Petroleum Gas*, LPG).

Gorivo za industriju i domaćinstva. Za uporabu u domaćinstvima najčešće se dostavlja u plinskim bocama pri tlaku 20...25 bara. Smanjenjem tlaka na atmosferski, kapljevina ponovno prelazi u plin i izgara u ložištu.

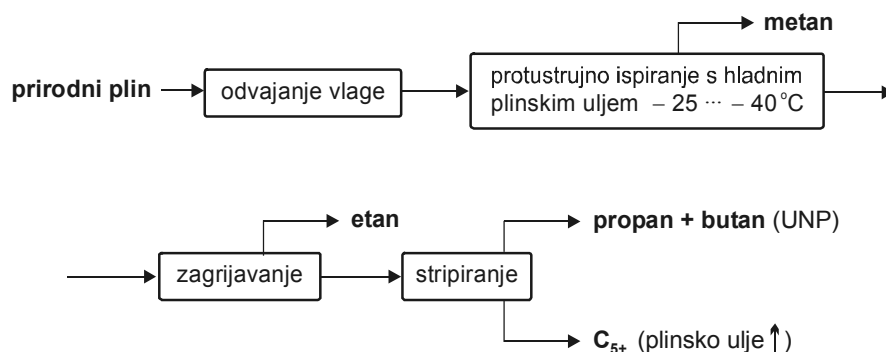
- viši ugljikovodici, C_{5+} , benzin (stabilizirani gazolin), dodaje se kao sastavnica motornim benzinima.

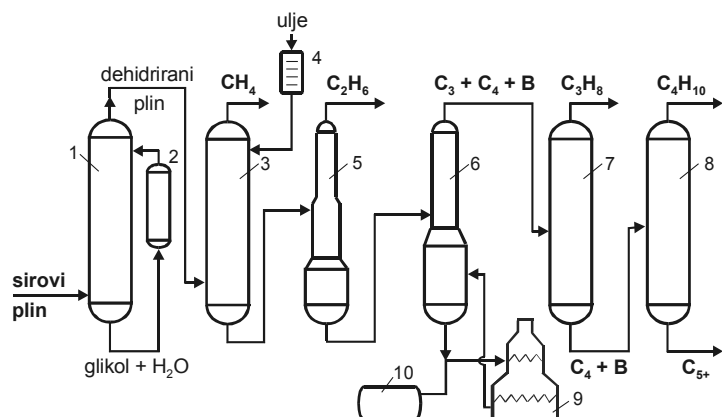
Postupci izdvajanja navedenih alkana iz prirodnog plina:

- 1) **apsorpcijski**, 2) **ekspanzijski**.

D1. Apsorpcijski postupak

- stariji od ekspanzijskoga, temelji se na apsorpciji sastavnica prirodnoga plina, prethodno očišćenog od kiselih plinova, u plinskom ulju (naftna frakcija vrelišta 220...360 °C) pri niskim temperaturama i zatim njegovom postupnom odvajanju uz zagrijavanje destilacijskim postupcima





Shema apsorpcijskog postupka izdvajanja viših ugljikovodika

- 1 - dehidracijska kolona, 2 - regeneratorski glikol, 3 - apsorber i demetanizer (odvajanje metana)
 4 - hladnjak ulja, 5 - desorber, deetanizer (odvajanje etana), 6 - kolona za odvajanje ulja,
 7 - depropanizer (odvajanje propana), 8 - debutanizer (odvajanje butana), 9 - peć,
 10 - spremnik ulja, C_3 - propanska frakcija, C_4 - butanska frakcija, B - benzin



D2. Ekspanzijski postupak

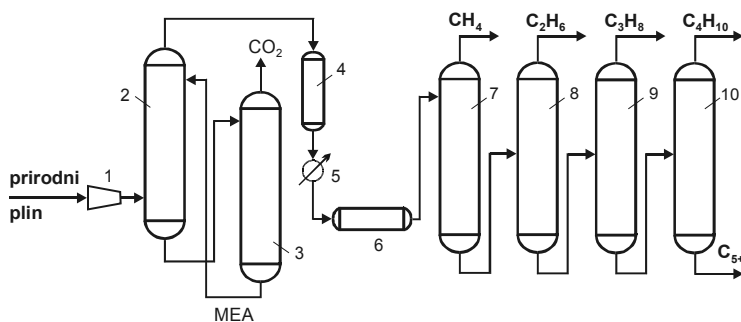
Temelji se na izdvajanju prethodno ukapljenih viših ugljikovodika, a plin se hladi adijabatskom ekspanzijom.

Proces započinje uklanjanjem kiselih plinova i vlage:

Sastav	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅₊	CO ₂	N ₂
Volumni udjel / %	85,4	6,8	2,9	1,5	0,7	1,6	1,1

Plin se tlači na oko 40 bara, a zatim hladi, najčešće preko izmjenjivača topline s tekućim propanom (pri – 40 °C) i ekspandira na oko 10 bara, pri čemu se ohladi na oko –100 °C.

Metan se odvaja (demetanizacija), a kondenzirani sastojci, uz postupno smanjenje tlaka od 30 → 17 → 6 bara, frakcijski se odvajaju: *etan*, *propan*, *butan* i C₅₊ (primarni laki benzin).



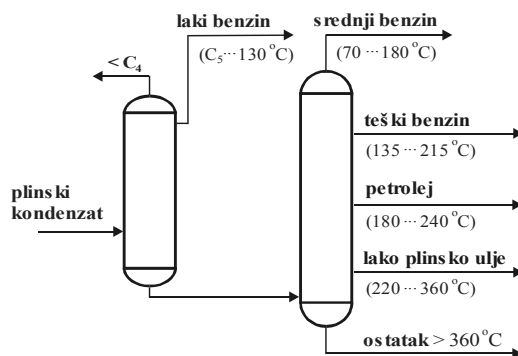
Ekspanzijski postupak odvajanja sastavnica prirodnog plina

- 1 – kompresor, 2 – apsorpcijska kolona (CO₂), 3 – regenerator MEA,
4 – apsorpcija H₂O, 5 – rashladni uređaj (– 60 °C), 6 – ekspander,
7 – destilacijska kolona (metan), 8 – destilacijska kolona (etan),
9 – destilacijska kolona (propan), 10 – destilacijska kolona (butan)

Plinski kondenzat

Plinski kondenzat smjesa je ugljikovodika s oko 5–30 C-atoma, a dobiva se kao popratni proizvod u postupku dobivanja prirodnoga plina iz tzv. plinsko-kondenznih ležišta.

Niže frakcije, koje sadrže do 10 C-atoma često se nazivaju "sirovi gazolin" i sastavni su dio prirodnoga plina. Prirodni plin iz Panonskog bazena ima maseni udjel kondenzata i do 22 %. Nakon odvajanja lakših ugljikovodika (pretežito metana, postupkom poznatim pod nazivom "stabilizacija"), prerađuje se atmosferskom frakcijskom destilacijom.



Atmosferska destilacija plinskoga kondenzata

Plinski kondenzat sadrži značajno veći udjel lakih frakcija u usporedbi s naftom i najviše se upotrebljava kao petrokemijska sirovina, ili se nakon destilacije dobivene frakcije upotrebljavaju kao gorivni naftni proizvodi.

Usporedni sastav plinskoga kondenzata i nafte

Sastav	Plinski kondenzat	Nafta	
	Podravina	Moslavina	Slavonija
Gustoća / g cm ⁻³	0,790	0,860	0,870
S / maseni udjel, %	0,04	0,41	0,47
Benzin (primarni), do 170 °C	40	25	14
Plinsko ulje, 175...310 °C	35	26	11
Ostatak (loživo ulje), > 310 °C	25	49	75

Ukapljeni prirodni plin (UPP)

Liquefied Natural Gas (LNG)

Dobiva se ukapljivanjem vrlo čistog prirodnog plina postupkom ekspaniranja (100 bar \rightarrow 4 bar) ili izravnog hlađenja (u kapljevitom stanju, $t_v = -161\text{ }^{\circ}\text{C}$), najviše radi prijevoza prirodnog plina na velike udaljenosti, uobičajeno posebnim brodovima.

Najčešći prijevozni pravci: iz Aljaske u druge dijelove SAD-a, iz Alžira i zemalja srednjeg istoka u zemlje Zapadne Europe i Japan.

1 m³ ukapljenog plina = 600 Nm³ plina



LNG, sastav: metan, od najmanje 90 % do gotovo 100 %; može sadržavati etan, propan i više CH.
Postupkom ukapljivanja uklanjaju se O₂, CO, H₂O, S-spojevi.

LNG, gustoća: oko 45% gustoće vode.

Bezmirisan, bezbojan, nekorozivan, neotrovan.

Pare u koncentracijama od 5 – 15 % u smjesi sa zrakom gorive.

Niti LNG, niti njegove pare nisu eksplozivne na otvorenom prostoru.



Ukapljeni naftni plin (UNP)

Liquid Petroleum Gas (LPG)

- smjese propana i butana u raznim omjerima; mogu sadržavati propilen, butilen i izo-butan.

Sastav se često prilagođava sezonskim uvjetima – zimi veći udjeli propana, ljeti butana. Tlakovi para, na 30 °C, za komercijalni propan od 10-12 barg, za komercijalni butan, 2-4 barg.



LPG u usporedbi s prirodnim plinom izma znatno manju ogrjevnju vrijednost i za dobro izgaranje zahtijeva različit omjer smjese zrak-plin (propan, 24:1; butan, 30:1).

Skladišti se kao kapljevinu u tankovima pod tlakom. Ne zahtijeva skupa ulaganja u infrastrukturu kao LNG, pa je široko primjenjiv u zemljama u razvoju (Indija) i ruralnim područjima.

LPG se često naziva i autoplín, kada se upotrebljava kao gorivo za vozila.

Stlačeni (komprimirani) prirodni plin

Compressed natural gas (CNG)

- prirodni plin stlačen na tlakove do 3,600 psig; skladišti se u odgovarajuće tankove / posude.

Obično je sastava jednakog onome plina iz lokalnog plinovoda, s nešto uklonjene vode. Do motora se dovodi kao niskotlačni plin (300 psig).

CNG se može pripremiti iz LNG, uz niže troškove.

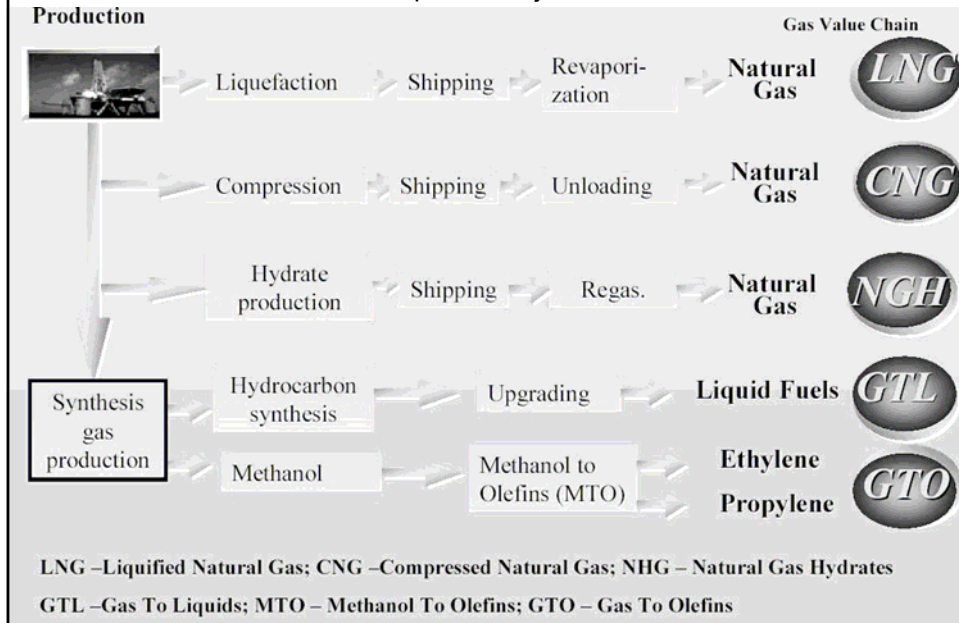


Prvo vozilo na prirodni plin, 1860.



Prirodni plin i zaštita okoliša

Prirodni plin – stanje i izazovi



The Disadvantages of Natural Gas

1. Pipelines

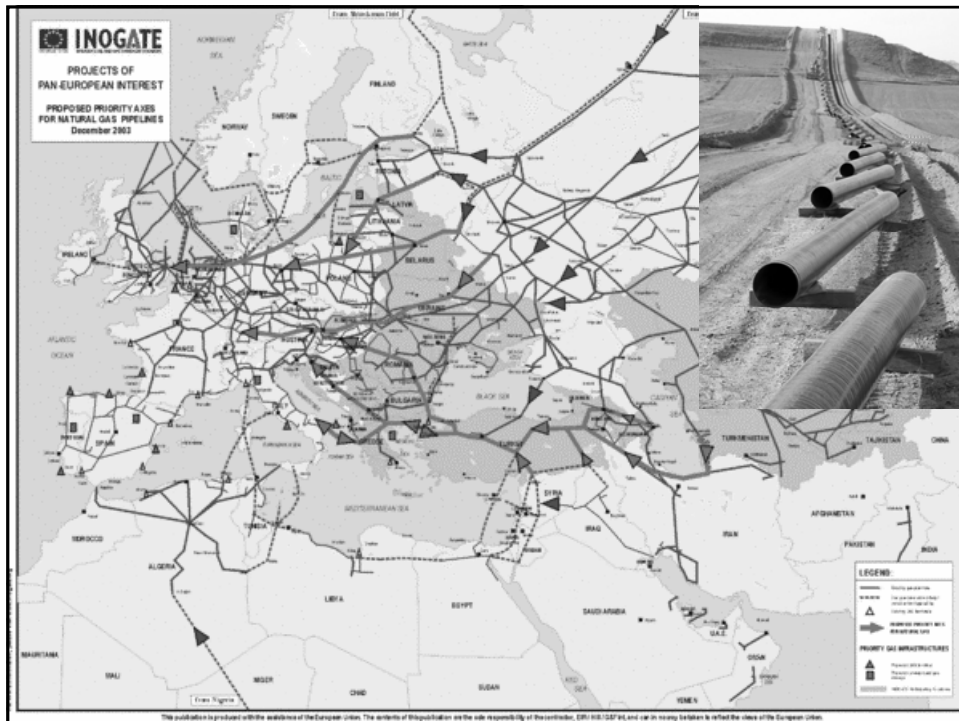
One of the first disadvantages of natural gas is the use of pipelines. Natural gas requires complex treatment plants and pipelines to deliver gas from the field to the site of use. These pipelines have high maintenance costs because they need to be laid underground. Costs are also high because the lines need to be checked regularly for leakage and pilferage. In addition to the expense of the pipelines, the combustible nature of the gas presents a problem.

2. Combustible

Another one of the disadvantages of natural gas is the combustibility. Because of the composition of natural gas, it is highly combustible and methane explosions are possible. There have to be many precautions in place before using this source of fuel.

3. Extraction

Extraction is also one of the disadvantages of natural gas because of the creation of cavities in the ground. The gas is extracted from a natural gas field. The pressure exerted by the gas helps support the layers of soil above the gas field. When the gas is extracted, the soil pressure increases and cavities are created in the ground. These cavities can sometimes cause the ground to sink.



The exploration and production of natural gas can have a significant impact on the environment.

However, innovative technologies have lessened the effect that natural gas exploration and production have on the environment.

The benefits of technology are threefold:

□ Allow for More Efficient Natural Gas Recovery –

More efficient exploration and extraction techniques lead to the need for fewer wells to produce the same amount of natural gas.

Since drilling operations impact the environment both onshore and offshore, fewer wells mean less environmental degradation.

□ Provide Cleaner Operations –

Innovative, energy efficient drilling and production methods decrease the emissions of air pollutants including greenhouse gases, reduce leaks and spills both onshore and offshore, protect ground water from contamination, and reduce the risk of blowouts.

□ Allow for Smaller Drilling Footprints –

New drilling technologies allow for the use of smaller drilling rigs, and decrease the surface impact of drilling for natural gas.

Directional and horizontal drilling allow for less surface impact as a greater number of wells may be drilled from a single location, and drilling rig placement is more flexible.

Prirodni plin i zaštita okoliša



Natural gas flares at an oil field in southern Iraq

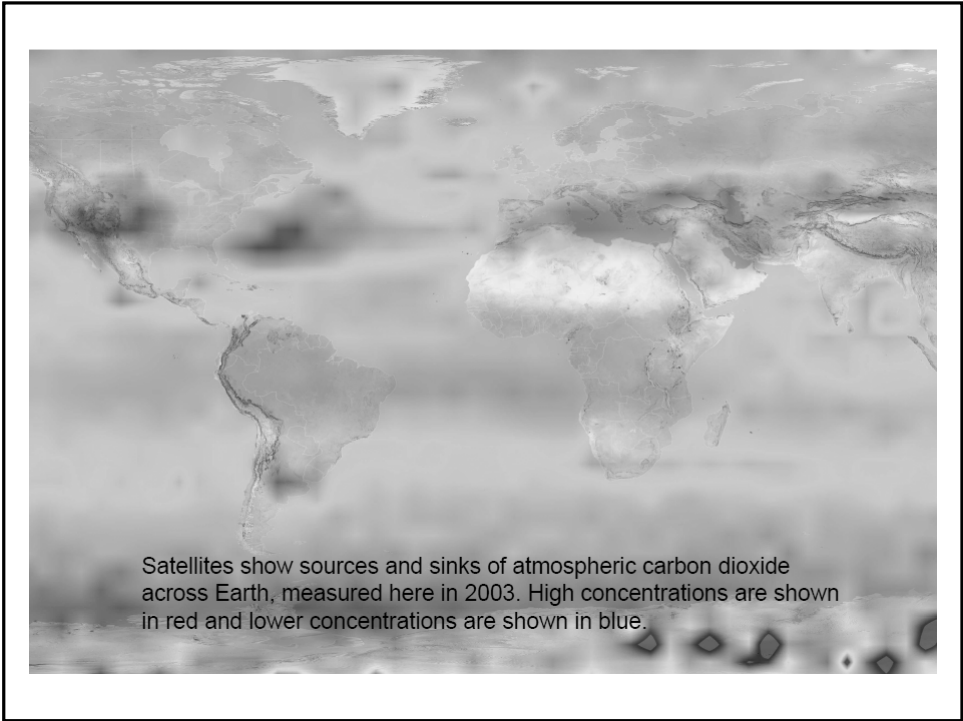
Natural gas is an extremely important source of energy for reducing pollution and maintaining a clean and healthy environment.

In addition to being a domestically abundant and secure source of energy, the use of natural gas also offers a number of environmental benefits over other sources of energy, particularly other fossil fuels.

Natural gas is the cleanest of all the fossil fuels.

Razine emisija fosilnih goriva / funti po milijardi Btu ulazne energije			
Pollutant	Prirodni plin	Nafta	Ugljen
Ugljikov dioksid, CO ₂	117.000	164.000	208.000
Ugljikov monoksid, CO	40	33	208
Dušikovi oksidi, NO _x	92	448	457
Sumporov dioksid, SO ₂	1	1.122	2.591
Čestice	7	84	2.744
Živa, Hg	0,000	0,007	0,016

Izvor: EIA - Natural Gas Issues and Trends 1998.



World CO ₂ Emissions by Sector						
(Million Tonnes)	1990	2004	2010	2015	2030	2004-2030 % change/year
Power Generation	6955	10587	12818	14209	17680	2
Industry	4474	4742	5679	6213	7255	1.6
Transport	3885	5289	5900	6543	8246	1.7
Residential & Services	3353	3297	3573	3815	4298	1
Other	1796	2165	2396	2552	2942	1.2
TOTAL	20463	26079	30367	33333	40420	1.7

Sources: IEA World Energy Outlook 2006, US EPA, WBSCD Sustainable Mobility Report, IEA Energy Technology Perspectives 2008

Emissions from the Combustion of Natural Gas

- o Greenhouse Gas Emissions
- o Smog, Air Quality and Acid Rain
- o Pollution from Industry and Electric Generation
- o Pollution from the Transportation Sector



Smog, the primary constituent of which is ground level ozone, is formed by a chemical reaction of carbon monoxide, nitrogen oxides, volatile organic compounds, and heat from sunlight.



The main sources of nitrogen oxides are electric utilities, motor vehicles, and industrial plants. Increased natural gas use in the electric generation sector, a shift to cleaner natural gas vehicles, or increased industrial natural gas use, could all serve to combat smog production, especially in urban centers where it is needed the most. Particularly in the summertime, when natural gas demand is lowest and smog problems are the greatest, industrial plants and electric generators could use natural gas to fuel their operations instead of other, more polluting fossil fuels. This would effectively reduce the emissions of smog causing chemicals, and result in clearer, healthier air around urban centers.

For instance, a 1995 study by the Coalition for Gas-Based Environmental Solutions found that in the Northeast, smog and ozone-causing emissions could be reduced by 50 to 70 percent through the seasonal switching to natural gas by electric generators and industrial installations.

Industrial and Electric Generation Emissions

The use of natural gas to power both industrial boilers and processes and the generation of electricity can significantly improve the emissions profiles for these two sectors.

Natural gas fired electric generation, and natural gas powered industrial applications, offer a variety of environmental benefits and environmentally friendly uses, including:

- **Fewer Emissions** - combustion of natural gas, used in the generation of electricity, industrial boilers, and other applications, emits lower levels of NO_x , CO_2 , and particulate emissions, and virtually no SO_2 and mercury emissions.
Natural gas can be used in place of, or in addition to, other fossil fuels, including coal, oil, or petroleum coke, which emit significantly higher levels of these pollutants.
- **Reduced Sludge** - coal fired power plants and industrial boilers that use scrubbers to reduce SO_2 emissions levels generate thousands of tons of harmful sludge. Combustion of natural gas emits extremely low levels of SO_2 , eliminating the need for scrubbers, and reducing the amounts of sludge associated with power plants and industrial processes.
- **Reburning** - This process involves injecting natural gas into coal or oil fired boilers. The addition of natural gas to the fuel mix can result in NO_x emission reductions of 50 to 70 %, and SO_2 emission reductions of 20 to 25 %.

Industrial and Electric Generation Emissions

Natural gas fired electric generation, and natural gas powered industrial applications, offer a variety of environmental benefits and environmentally friendly uses, including:

- **Cogeneration** - the production and use of both heat and electricity can increase the energy efficiency of electric generation systems and industrial boilers, which translates to requiring the combustion of less fuel and the emission of fewer pollutants. Natural gas is the preferred choice for new cogeneration applications.
- **Combined Cycle Generation** - Combined cycle generation units generate electricity and capture normally wasted heat energy, using it to generate more electricity. Like cogeneration applications, this increases energy efficiency, uses less fuel, and thus produces fewer emissions.
Natural gas fired combined cycle generation units can be up to 60 percent energy efficient, whereas coal and oil generation units are typically only 30 to 35 percent efficient.

Fuel Cells - Natural gas fuel cell technologies are in development for the generation of electricity. Fuel cells are sophisticated devices that use hydrogen to generate electricity, much like a battery. No emissions are involved in the generation of electricity from fuel cells, and natural gas, being a hydrogen rich source of fuel, can be used. Although still under development, widespread use of fuel cells could in the future significantly reduce the emissions associated with the generation of electricity.

Pollution from the Transportation Sector - Natural Gas Vehicles

The transportation sector (particularly cars, trucks, and buses) is one of the greatest contributors to air pollution.

Emissions from vehicles contribute to smog, low visibility, and various greenhouse gas emissions.



Ukapljeni prirodni plin (UPP)

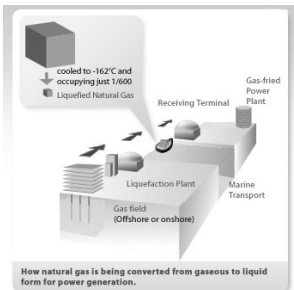
Liquefied Natural Gas (LNG)

Problems associated with safe and efficient storage and transport of LNGs.

- (a) Purity of the natural gas delivered to the end user
- (b) Monitoring the distribution lines for leaks and environmental impact,
- (c) Remote wireless sensing, fault diagnosis, and warning of malicious tampering and possible terrorist sabotage.

Razmjerno velika cijena proizvodnje i skladištenja LNG-a u posebnim kriogenim rezervoarima onemogućila je njegovu široku komercijalnu upotrebu.

Konstrukcija postrojenja za dobivanje LNG košta 1-3 mlrd US\$, terminala za prihvat, 0.5-1 mlrd US\$ i rezervoara 0.2-0.3 US\$.



Vrijednosni lanac komercijalnog razvoja LNG-a:

dobavljači potvrđuju zahtjeve kupaca, a zatim se potpisuju ugovori na 20-25 godina s čvrstim ujetima o cijeni plina.

Sigurnost

Rizici prilikom rukovanja LNG-om potječu od tri njegove svojstva:
(1) raspršenje, (2) zapaljivost i (3) izuzetno niske temperature.

Izuzetno hladan LNG može nanijeti izravne posljedice i prouzročiti ozljede, odnosno štete.

Oblak pare koji nastaje prilikom prolijevanja može nošen vjetrom dospjeti u naseljena područja, a ako je koncentracija plina u toj pari između 5 i 15 % onda je ta para lako zapaljiva.

Vatra nastala na taj način daje izuzetno visoke temperature.

Povoljna strana isparivanja LNG-a je to da se grije i da se para diže u zrak (stvorena plinska para je lakša od zraka).

LNG sam po sebi nije zapaljiv i izjave poput »LNG tankeri su ploveće bombe« nisu točne, jer budući da LNG nije zapaljiv ne može niti eksplodirati.

Dokaz za to su mnogi incidenti koji su se dogodili (znatna istjecanja LNG-a, oštećenja nastala vremenskim neprilikama, sudari na moru), a da još nikad nije eksplodirao tanker s cijelim svojim sadržajem.

U svrhu unapređenja poimanja sigurnosti LNG-a rađeno je puno modeliranja mogućih katastrofa.

Npr. modelirano je katastrofalno izlijevanje iz jednog tankerskog spremnika koji sadrži 25.000 m³ LNG-a.

Vrijeme do potpunog izgorijevanja prema rezultatima modeliranja iznosilo je 37 minuta u slučaju da je rupa u spremniku velika pet metara, a 64 minute ukoliko je rupa velika jedan metar.

Za slučaj rupe od jednog metra i vjetra koji puše brzinom 1,5 m/s donja granica gorivosti bila bi udaljena 4 km od spremnika, a u slučaju vjetra od 5 m/s ta granica bi bila udaljena oko 1 km. Donja granica gorivosti je koncentracija plina od 5%.

Veća brzina vjetra omogućava brže miješanje (razrjeđivanje !) okolnog zraka i plina, pa je zbog toga donja granica gorivosti bliže izvoru, iako bi se na prvi pogled moglo zaključiti da veća brzina vjetra znači i da je donja granica gorivosti dalje od izvora.

Ako se plin zapali u velikim količinama izračunato je da će na udaljenosti od 300 metara za 60 sekundi postati toliko vruće da će ljudi početi osjećati bol.

Terorizam - namjerno izazivanje prolijevanja i zapaljenja plina kao mogući scenarij velike katastrofe = strogo određena pravila za plov tankera punih LPG-a.

SAD: brzi brodovi prate i štite tanker tijekom uplovljavanja u terminal i istovara tereta. Prilikom plova tankeru se ne smiju približavati plovila na udaljenost manju od 450 metara sa strana, te 3,2 kilometra ispred i iza broda.

Ukapljeni naftni plin (UNP)

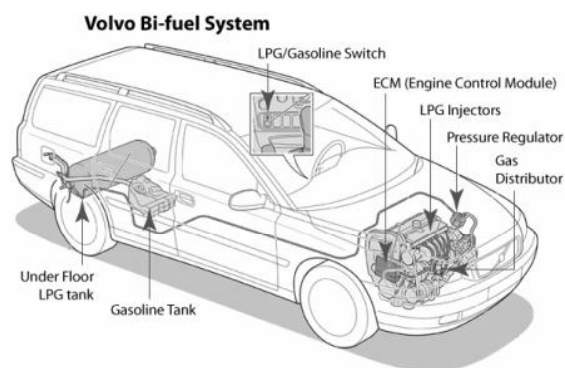
Liquefied Petroleum Gas (LPG)

LPG se široko primjenjuje kao "zeleno" gorivo (domaćinstva, prijevoz) zbog smanjenja štetnih ispušnih plinova kod plamenika i motora s unutarnjim izgaranjem.

Oktanski broj mu je između 90 i 110 i ima gornju toplinsku vrijednost od 22,5 MJ/L za čisti propan i 28,7 MJ/L za čisti butan.

Motori koji mogu koristiti i benzin i LPG kao izvor energije:

Toyota, Citroen, Daewoo, Fiat, Ford, Hyundai, Opel, Peugeot, Renault, Saab, Volvo.

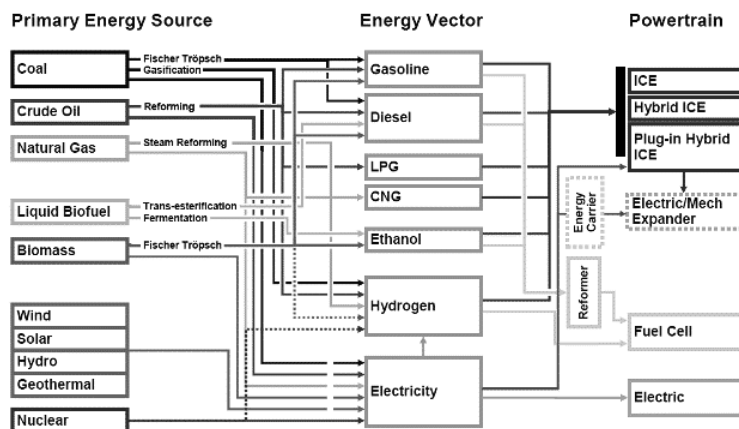


Sigurnost

1. LPG se skladišti kao kapljevina pod tlakom, u čeličnim spremnicima. Zbog toplinskog širenja spremnici se obično pune do 80-85 % kapaciteta. Omjer volumena isparenog plina i ukapljenog plina varira ovisno o sastavu, tlaku i temperaturi, ali je obično negdje oko 250:1. Tlak pri kojem LPG prelazi u tekuće stanje također ovisi o sastavu i temperaturi.
2. Bezbojan je i bez mirisa i njegova masa je otprilike upola manja nego ekvivalentna količina vode. LPG u plinovitom stanju ima veću gustoću od zraka - zadržavat će se na tlu, a u slučaju slabog odzračivanja bit će prisutan i teško će se odzračiti.
3. LPG čini zapaljivu smjesu sa zrakom već s količinom od 2 % - 10 % zraka. Izgaranje LPG-a proizvodi CO_2 i vodu. Nedovoljna količina kisika (zraka) uzrokuje nepotpuno izgaranje pri čemu kao produkt može nastati ugljični monoksid koji je otrovan.
4. Kod duljeg perioda izloženosti LPG može djelovati kao anestetik.
5. Komercijalnom LPG-u se dodaje miris kao što je metil merkaptan ili dimetil sulfid kako bi se mogao detektirati mirisom.

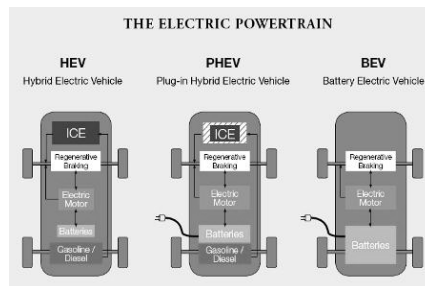
In order to meet new emission and CO_2 reduction requirements, vehicle manufacturers are exploring a variety of innovative power train options.

A wide range of technologies are available to make vehicles more fuel efficient in the future.



Source: Professor Neville Jackson, Ricardo Plc, presentation 28 May 2008
Current & Future Fuel Opportunities for Power Optimisation

A Comparison of Different Electric Powertrain Configurations



Source: WWF March 2008 Report "Plugged In - The End of the Oil Age"

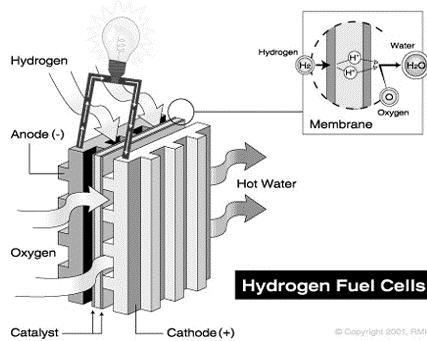
Fuel cells powered by natural gas are an extremely exciting and promising new technology for the clean and efficient generation of electricity.

Fuel cells have the ability to generate electricity using electrochemical reactions as opposed to combustion of fossil fuels to generate electricity.

Essentially, a fuel cell works by passing streams of fuel (usually hydrogen) and oxidants over electrodes that are separated by an electrolyte. This produces a chemical reaction that generates electricity without requiring the combustion of fuel, or the addition of heat as is common in the traditional generation of electricity.

When pure hydrogen is used as fuel, and pure oxygen is used as the oxidant, the reaction that takes place within a fuel cell produces only water, heat, and electricity.

In practice, fuel cells result in very low emission of harmful pollutants, and the generation of high-quality, reliable electricity.



© Copyright 2001, RMI.

