

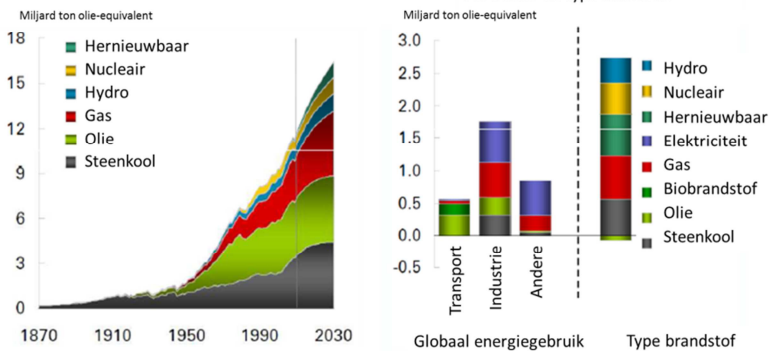
# Maximale Benutting van Alternatieve Energievoorraden

## I. NOOD ALTERNATIEVE ENERGIEBRONNEN

Berekeningen hebben aangetoond dat tegen 2025 ongeveer 7.8 miljard mensen zullen leven op onze planeet[1]. Deze bevolkingstoename leidt, samen met de luxueuze levensstijl en slinkende energievoorraden, tot een dringende zoektocht naar alternatieve bronnen om aan de globale energievraag te voldoen. Industrialisatie, verstedelijking en automatisering worden typisch beschouwd als de belangrijkste oorzaken voor het toenemende energieverbruik, zoals geschetst in Figuur 1.

Globaal energieverbruik

Groei globale energieconsumptie in 2010-2030



Figuur 1: Historische en verwachte evolutie energieconsumptie[2]

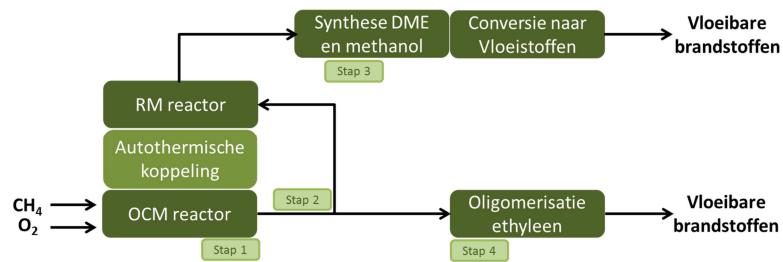
Figuur 1 toont eveneens aan dat doorheen de jaren de aandacht voor alternatieve energiebronnen continu toeneemt. Verschillende sectoren zoeken naar andere dan de huidige fossiele bronnen. De omzetting van aardgas, b.v. via zogenaamde 'Natural gas liquefaction' of 'Fischer-Tropsch' synthese heeft in dit kader al de nodige aandacht gewekt daar ze kan leiden tot hoogwaardige, synthetische brandstoffen met een veel hogere calorische waarde dan aardgas. Helaas bevinden heel wat aardgasreserves zich in afgelegen gebieden, hetgeen resulteert in een twijfelachtige economische rendabiliteit van dergelijke conversie-eenheden.

## II. HET OCMOL-PROCES

Ongeveer één derde van alle aardgasreserves wordt beschouwd als 'afgelegen'. Om ook deze potentiële energiebronnen te valoriseren, werd het *OCMOL* proces uitgedacht. Het *OCMOL* proces komt zowel op een

economische als op een technologische manier tegemoet aan de moeizame exploitatie van dergelijke aardgasreserves. *OCMOL* staat voor de Oxidatieve Koppeling van Methaan gevolgd door Oligomerisatie naar Vloeibare brandstof en is een Europees geïntegreerd project waar 17 academische en industriële partners aan meewerken onder coördinatie van prof. Guy B. Marin van het Laboratorium voor Chemische Technologie van de Universiteit Gent. De strategische voordelen van het *OCMOL* concept zijn het zelfvoorzienend karakter ervan, rekening houdend met het hergebruik van de in het proces gegenereerde energie, het uniforme drukniveau in het proces en de minimalisatie van de  $\text{CO}_2$ -emissies [3].

Een schematische voorstelling van het *OCMOL* proces is gegeven in Figuur 2. De eerste stap omvat de oxidatieve koppeling van methaan (*OCM*). Deze exotherme reactie produceert voornamelijk ethyleen, maar ook bijproducten zoals  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2$ . Stap 2 betreft een scheiding tussen ethyleen en deze bijproducten. De geproduceerde warmte tijdens de oxidatieve koppeling drijft de thermisch gekoppelde 'reformer' reactor (*RM*) aan. Deze reactor produceert een mengsel van  $\text{CO}$  en  $\text{H}_2$ , ook wel synthegas genoemd, dat in stap 3 omgezet wordt naar bruikbare, vloeibare chemicaliën en brandstoffen. De aandacht in dit eindwerk gaat in het bijzonder naar stap 4, waarin het ethyleen geproduceerd in de *OCM* reactor naar gelijkaardige producten geoligomeriseerd wordt.



Figuur 2: Schematisch stroomdiagramma *OCMOL* concept[3]

## III. OLIGOMERISATIE REACTIE

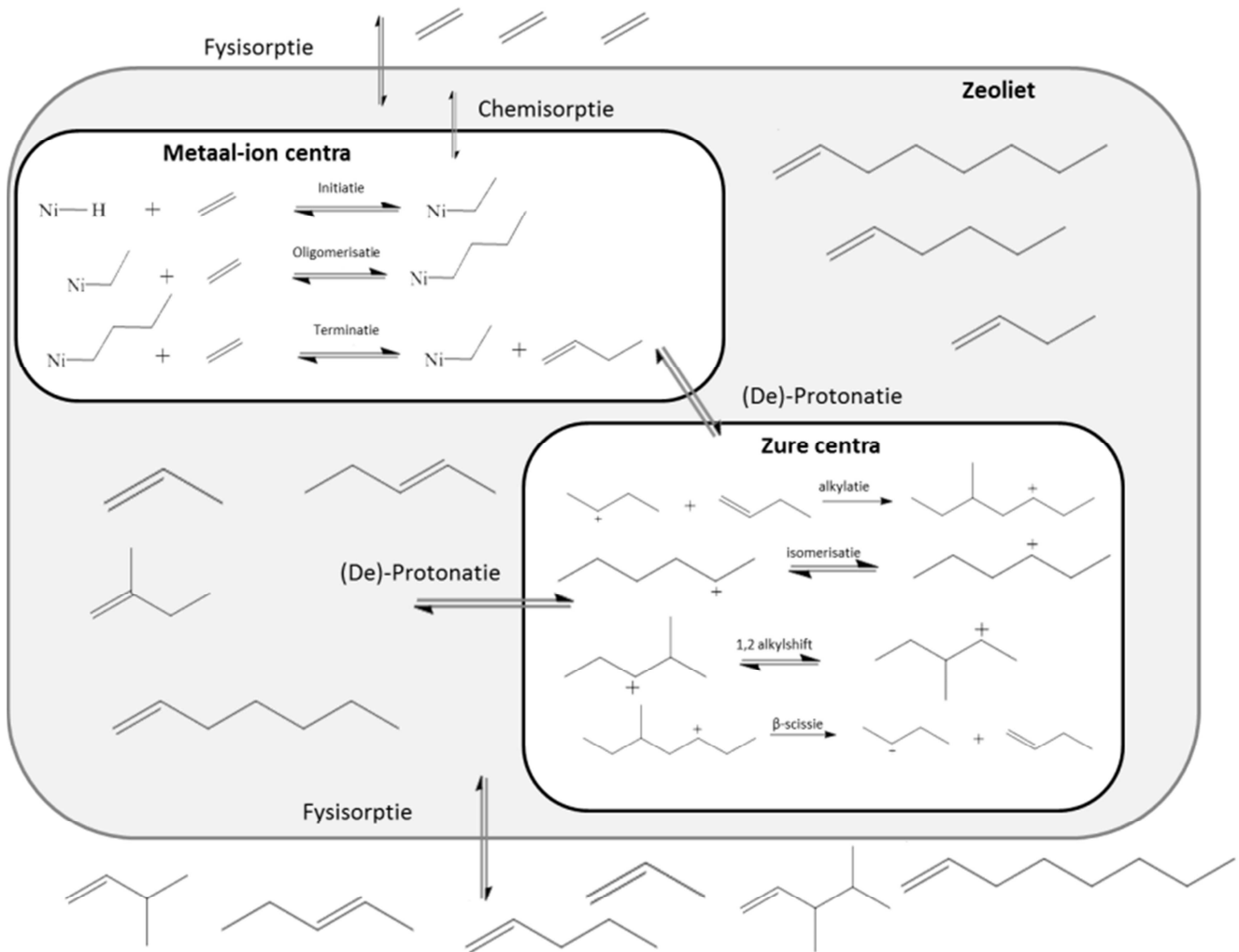
Oligomerisatie van ethyleen is een conversieproces waarbij langere olefinen en chemicaliën worden geproduceerd, startend van ethyleen. Deze producten worden ingezet als waardevolle detergenten, vloeibare brandstoffen, weekmakers, enz. De geproduceerde brandstoffen bevatten noch aromaten, noch zwavelcomponenten en hebben bijgevolg een uitstekend, milieuvriendelijk karakter[4]. Op industriële schaal wordt ethyleenoligomerisatie reeds toegepast met behulp van homogene katalyse. Om de

productflexibiliteit en milieuvriendelijkheid te verhogen wordt het gebruik van bifunctionele, heterogene katalysatoren onderzocht. Deze bevatten twee types actieve katalytische centra, nl. transitie-metaalionen zoals nikkels, aangebracht op een zure drager, waarbij de zure centra het tweede type katalytische centra uitmaken. Steeds meer worden zeolieten beschouwd als interessante zure dragers voor de beschreven toepassing. Door in te spelen op hun morfologie en zo gebruik makend van vormselectieve effecten, kan de productdistributie worden beïnvloed. In deze thesis wordt oligomerisatie zowel vanuit experimenteel als theoretisch oogpunt bekeken. Aan de hand van experimenten kunnen de verschillende effecten, zoals temperatuur, druk, enz. onderzocht worden, alsook de invloed van de katalysator en zijn eigenschappen. De experimentele data worden verder gebruikt om een theoretisch model op te stellen. Via dit model kunnen reactiesimulaties uitgevoerd worden om te vergelijken met de experimentele data en een verband op te stellen tussen

de katalysatoreigenschappen, de procesparameters en hun effect op de katalysatorprestaties.

*A. Experimentele analyse ethyleenoligomerisatiekinetiek*

De ethyleenoligomerisatiekinetiek werd opgemeten op een heterogene 5 mol % Ni-β katalysator in de hogedoorvoerkinetiekopstelling aan de Universiteit Gent. In tegenstelling tot eerder onderzochte katalysatoren, bevat Ni-β een significante concentratie zure centra, waardoor naast de oligomerisatie op de Ni centra ook specifieke isomerisatie- en krakingsreacties kunnen optreden. Deze laten toe de productdistributie af te stemmen op de noden van de markt. Uitgaande van de waargenomen reactieproducten wordt een reactienetwerk opgesteld dat de mogelijke reactiepaden voor de omzetting van ethyleen nagaat. Zo wordt b.v. propyleen gedetecteerd, wat aantoont dat kalking van zwaardere moleculen zoals hexeen of octeen plaatsvindt. Figuur 3 geeft de schematische voorstelling weer van het gevonden reactienetwerk.



**Figuur 3: Vereenvoudigd reactienetwerk voor de oligomerisatie van ethyleen naar langere koolwaterstoffen.**

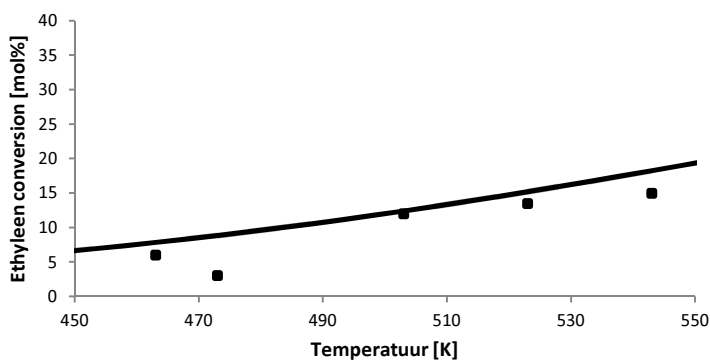
*B. Kinetische modellering: uitbreiding, regressie en simulatie*

Aan de hand van corresponderende snelheidsvergelijkingen wordt het gevonden reactienetwerk uit Figuur 3 gekwantificeerd. In de praktijk zit de kinetische informatie vervat in modelparameters als preëxponentiële factoren en activeringsenergieën. Initieel was een eenvoudig kinetisch model beschikbaar dat enkel rekening hield met de oligomerisatiereacties op de Ni centra. Dit model werd in de loop van dit afstudeerwerk uitgebreid met de reacties gekatalyseerd door de zure centra. De modelparameters uit het uitgebreide model werden geschat a.d.h.v. regressie, zie Tabel 1.

**Tabel 1: Resultaten regressie-analyse**

Parameter	Schatting a.h.v. regressie [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]
$\Delta H_{chem}$	$-107.10 \pm 0.13$
$\Delta H_{pr}(s)$	$-32.20 \pm 6.20$
$\Delta \Delta H_{pr}$	$0.99 \pm 0.01$
$\Delta H_{phys}$	$-9.99 \pm 1.6$
$\Delta \Delta H_{phys}$	$-31.03 \pm 0.38$
$\Delta E_a$	$21.35 \pm 1.26$

Met deze parameterwaarden kan het effect van de werkvoorwaarden op de katalysatoractiviteit nagegaan worden. Figuur 4 toont b.v. zowel de experimentele als de gesimuleerde ethyleenconversie als functie van stijgende temperatuur. Via de implementatie van de zuur gekatalyseerde reacties, is het model in staat realistische productdistributies te beschrijven, met name productie van koolwaterstoffen met oneven koolstof nummer, en kan de optimale concentratie evenals het type zure centra bepaald worden.



**Figuur 4: Performatiecurve ethyleenconversie als functie van temperatuur. Volle lijn: simulatie, ■: experimenteel.**

## IV. CONCLUSIE

Onderzoek van de toenemende bevolkingscijfers toont aan dat alternatieven moeten gezocht worden voor de huidige energiebronnen. Conversie van aardgas via het *OCMOL*

proces maakt het mogelijk de moeilijk en oneconomisch te ontginnen aardgasreserves te exploiteren.

In het eindwerk werd de focus gelegd op de ethyleenoligomerisatie stap. A.d.h.v. experimenteel verworven inzicht werd het kinetisch model uitgebreid. Via deze uitbreiding kunnen procescondities en katalysator karakteristieken geoptimaliseerd worden. Zo kan ethyleenoligomerisatie op een efficiënte manier bedreven worden binnen het *OCMOL* proces.

## REFERENTIES

- [1] Wolfgang L., Warren C. Sanderson and Scherbov S. The end of world population growth. *Nature*, 2001, 412: p. 543-545, 2 August 2001.
- [2] Rühl C., Appleby P., Fennema J., Naumov A., Schaffer M., Economic development and the demand for energy: A historical perspective on the next 20 years, *Energy Policy*, Volume 50, November 2012, p. 109-116, ISSN 0301-4215.
- [3] Oxidative coupling of methane followed by oligomerization to liquids: towards sustainable production of high quality fuels and petrochemicals. Available from: <http://www.ocmol.eu/>
- [4] Hulea, V. and F. Fajula, Ni-exchanged AIMCM-41—An efficient bifunctional catalyst for ethylene oligomerization. *Journal of Catalysis*, 2004, 225(1): p. 213-222.