

Kamil Berdechowski, Anna Duda, Tomasz Łączek
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Emisja w procesie hydrokonwersji bioolejów jako składnik emisji gazów cieplarnianych w cyklu życia (LCA) olejów napędowych

Rosnące zapotrzebowanie na biokomponenty paliwowe

Polityka Unii Europejskiej zmierza w kierunku zwiększania udziału biopaliw w ogólnej ilości paliw wykorzystywanych na terenie Wspólnoty. Spowodowane jest to względami ekologicznymi, a także politycznymi. Stosowanie biopaliw przyczynia się do ograniczenia emisji gazów cieplarnianych, a także zmniejsza potrzebę importu paliw kopalnych, takich jak ropa naftowa. Wydana 23 kwietnia 2009 r. Dyrektywa 2009/28/WE w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych [1] precyzuje kryteria zrównoważonego rozwoju, które należy spełnić, aby dane biopaliwo mogło być przyjęte do realizacji celów tej dyrektywy. Jednym z tych kryteriów jest zdolność do redukcji emisji gazów cieplarnianych, w odniesieniu do odpowiednika kopalnego (i) obecnie o co najmniej 35%, (ii) minimum 50%, począwszy od dnia 1 stycznia 2017 r., (iii) co najmniej 60% dla biopaliw wytworzonych w instalacjach, które rozpoczęły produkcję w dniu 1 stycznia 2017 r. lub później.

Polscy producenci paliw zgodnie z Rozporządzeniem Rady Ministrów z dnia 15 czerwca 2007 r. w sprawie Narodowych Celów Wskaźnikowych (NCW) na lata 2008–2013 [7] zobowiązani są do stosowania biopaliw w ilościach przewidzianych przez to Rozporządzenie. Do realizacji NCW zobligowani są przedsiębiorcy wykonujący działalność gospodarczą w zakresie wytwarzania, importu

lub nabycia wewnątrzwspólnotowego paliw ciekłych lub biopaliw ciekłych, którzy sprzedają lub zbywają je w innej formie na terytorium RP lub zużywają na potrzeby własne. Wydany w dniu 10 listopada 2009 r. Załącznik 2 do „Polityki energetycznej Polski do 2030 roku” [10] przedstawia między innymi prognozę zapotrzebowania na poszczególne biopaliwa na najbliższe 20 lat. Zakłada on ciągły wzrost zapotrzebowania na paliwa pochodzące ze źródeł odnawialnych. Począwszy od roku 2020, prognozowany jest spadek zapotrzebowania na estry metylowe kwasów tłuszczowych (biodiesel I generacji), z jednoczesnym wzrostem zapotrzebowania na biodiesel II generacji. Za biopaliwa II generacji uznawane są biokomponenty wytwarzane z surowców niespożywczych, np. posmażalnicy olejów roślinnych. W roku 2025 już około jedną czwartą biopaliw do silników wysokoprężnych mają stanowić biokomponenty II generacji, czyli takie, które nie stanowią konkurencji wobec produkcji żywności. Dzięki wykorzystaniu np. tłuszczów posmażalnicy jako surowca, w bilansie CO₂, zgodnie z Dyrektywą 2009/28/WE [1], nie wlicza się emisji wynikającej z etapu pozyskania surowca (uprawa rzepaku, tłoczenie oleju). Jednym z procesów, w którym można wykorzystać oleje odpadowe jest proces ich hydrokonwersji do węglowodorowych komponentów oleju napędowego.

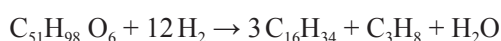
Hydrokonwersja olejów roślinnych i tłuszczów do komponentów paliwowych

Katalityczna hydrokonwersja olejów roślinnych i tłuszczów do n-parafin opiera się na dwóch reakcjach: hydrooxygenacji oraz dekarboksylacji. Dodatkowo, podczas

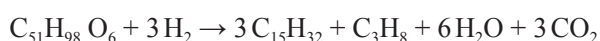
tych procesów zachodzi reakcja uwodornienia wiązań podwójnych, obecnych w łańcuchach węglowodorowych triglicerydów. Jak wcześniej wspomniano, reakcje

te zachodzą w obecności katalizatorów, a do powszechnie stosowanych zalicza się w tym przypadku katalizatory niklowo-molibdenowe lub kobaltowo-molibdenowe na tlenku glinu [3, 5].

Rodzaj n-parafin powstających podczas procesu hydrokonwersji olejów roślinnych i tłuszczów zależy od wzajemnego udziału procesów hydroodtleniania i dekarboksylacji. Na przykładzie triglicerydu palmitynowego proces hydroodtleniania i uwodornienia można zobrazować następującym równaniem:



Reakcja dekarboksylacji takiej samej jak poprzednio cząsteczki triglicerydu prowadzi do utworzenia n-parafin, których łańcuch węglowodorowy jest krótszy o jeden atom węgla w porównaniu z węglowodorami uzyskanymi poprzez hydroodtlenianie. Proces dekarboksylacji można zobrazować następującym równaniem reakcji:



Z równania reakcji dekarboksylacji wynika, że proces ten wymaga użycia czterokrotnie mniejszej ilości wodoru w stosunku do ilości wodoru potrzebnego w procesie hydroodtleniania. Podczas prowadzenia hydrokonwersji tłuszczów i olejów naturalnych w niewielkim stopniu zachodzą reakcje krakingu, w wyniku których powstają lekkie węglowodory nasycone. Podczas dekarboksylacji

otrzymuje się n-parafiny o krótszych łańcuchach węglowodorowych niż w wyniku hydroodtleniania, dlatego produkty dekarboksylacji wykazują lepsze właściwości niskotemperaturowe. Wadą procesu dekarboksylacji jest natomiast powstawanie ditlenku węgla jako produktu ubocznego, który ze względu na ostre limity emisyjne nie jest pożądany.

Wyróżnia się dwa sposoby hydrokonwersji olejów i tłuszczów do n-parafin. Pierwszy wariant to prowadzenie procesu z zastosowaniem wyłącznie olejów i tłuszczu jako surowca. Drugi wariant zakłada używanie jako surowca mieszaniny olejów i tłuszczu ze średnimi destylatami ropy naftowej (*co-processing*). W tym przypadku oprócz procesów hydrokonwersji zachodzą dodatkowo reakcje hydroodsiarczania i hydroodazotowania frakcji naftowej. Procesy hydrokonwersji mają charakter egzotermiczny i obserwuje się wzrost temperatury we wnętrzu reaktora oraz powstawanie gradientów temperaturowych. Niezależnie od rodzaju surowca, jako katalizatory stosuje się materiały niklowo-molibdenowe oraz kobaltowo-molibdenowe na tlenku glinu. W zależności od warunków prowadzenia procesu (ciśnienie, temperatura) obserwowany jest różny udział procesów hydroodtleniania i dekarboksylacji. Badania prowadzone pod tym kątem dowodzą spadku udziału dekarboksylacji przy wzroście ciśnienia, natomiast udział dekarboksylacji rośnie wraz ze wzrostem temperatury w reaktorze [4].

Otrzymywanie węglowodorowych biokomponentów oleju napędowego metodą przemysłową

Węglowodory otrzymywane w wyniku hydrokonwersji bioolejów mogą być wytwarzane z wielu surowców. Najczęściej stosowanymi w przemyśle olejami są: rzepakowy, palmowy oraz sojowy, a także odpadowe tłuszcze zwierzęce. Różnice pomiędzy wymienionymi surowcami wynikają z zawartości poszczególnych kwasów tłuszczowych wchodzących w skład cząsteczek tych tłuszczów. Instalacja do produkcji węglowodorowych biokomponentów oleju napędowego metodą hydrokonwersji tłuszczów zależna jest od kilku innych procesów. Proces hydrokonwersji wymaga dostarczenia wodoru, który produkowany jest w instalacji reformingu parowego gazu ziemnego. Surowiec tłuszczowy przed wejściem do reaktora hydrokonwersji poddawany jest

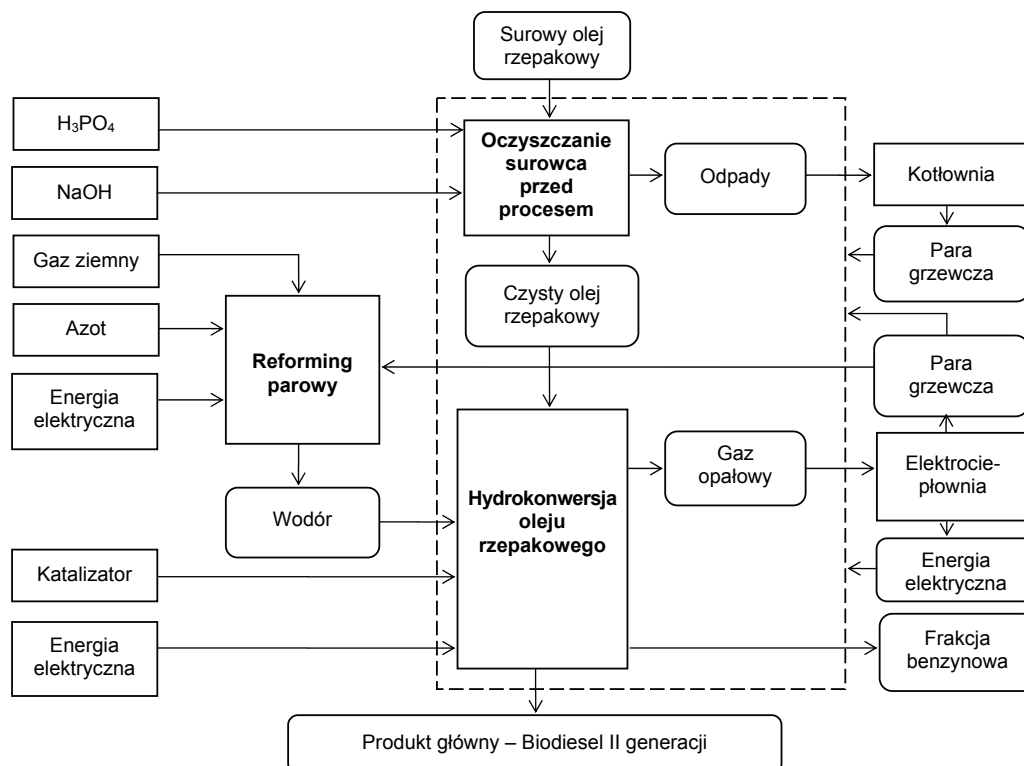
wstępnej obróbce, w celu oczyszczenia. Instalacje hydrokonwersji, reformingu parowego oraz rafinacji surowca olejowego ogrzewane są gazem ziemnym. Procesy te wymagają ponadto dostarczenia pary technologicznej i energii elektrycznej. Oprócz głównego produktu, jakim jest komponent oleju napędowego, powstają lżejsze produkty uboczne, takie jak: frakcja benzynowa i gazy (głównie propan). Produkt gazowy kierowany jest do elektrociepłowni zasilającej instalację w elektryczność i parę, dzięki czemu spada zapotrzebowanie na energię pochodzącą z zewnętrznych źródeł.

Na rysunku 1 przedstawiono schemat instalacji hydrokonwersji olejów i surowców tłuszczowych do węglowodorowych komponentów oleju napędowego.

Bilans materiałowy i energetyczny procesu hydrokonwersji surowców tłuszczowych do węglowodorów

Wielkość emisji gazów cieplarnianych oszacowano na podstawie bilansu materiałów i energii instalacji produkującej

rocznie 170 000 ton biokomponentów. Omawiana instalacja hydrokonwersji współpracuje z innymi instalacjami:



Rys. 1. Schemat instalacji procesu hydrokonwersji olejów i surowców tłuszczowych do węglowodorowych biokomponentów oleju napędowego

wytwórnią wodoru, instalacją rafinacji oleju rzepakowego oraz instalacjami produkującymi energię cieplną i elektryczną (kotłownia, elektrociepłownia). Szczegółowe dane na temat zużycia surowców i energii zaczerpnięto z publikacji [2], natomiast resztę obliczeń wykonano w ramach niniejszej pracy. Przy oszacowaniu emisji przyjęto, że jednostką funkcjonalną jest 1 kg CO_{2-eq}/Mg produktu oraz 1 kg CO_{2-eq}/GJ energii zawartej w wyprodukowanym paliwie. Ekwiwalent CO₂ obejmował wyłącznie ditlenek węgla (założono, że na etapie wytwarzania energii następowało całkowite spalanie paliw kopalnych i nie występowała emisja CH₄ i N₂O). W obliczeniach nie ujęto emisji wynikającej z pozyskania oleju rzepakowego i jego transportu w miejsce przeróbki oraz pominięto składową emisję związaną z pozyskaniem gazu ziemnego i katalizatora do procesu hydrokonwersji. Alokację emisji przeprowadzono na podstawie bilansu energetycznego.

W tabelicy 1 przedstawiono bilans materiałowy instalacji hydrokonwersji olejów wraz z bilansem instalacji pomocniczych. Dane zawarte w tabelicy 1 przedstawiają ilo-

Tablica 1. Bilans materiałowy instalacji hydrokonwersji bioolejów, wraz z instalacjami pomocniczymi

Proces	Wejście	Ilość
Rafinacja oleju rzepakowego	Surowy olej rzepakowy	1230 kg
	Wodorotlenek sodu	1,20 kg
	Kwas ortofosforowy	0,75 kg
	Wyjście	Ilość
	Rafinowany olej rzepakowy	1215 kg
Reforming parowy gazu ziemnego	Odpady	15 kg
	Wejście	Ilość
	Gaz ziemny	102 kg
	Para technologiczna	0,18 GJ
	Azot	0,28 kg
	Wyjście	Ilość
	Wodór	31,36 kg
Ditlenek węgla	172,48 kg	
Hydrokonwersja oleju rzepakowego	Wejście	Ilość
	Rafinowany olej rzepakowy	1215 kg
	Wodór	31,36 kg
	Katalizator	0,68 kg
	Wyjście	Ilość
	Węglowodorowy komponent ON	1000 kg (44 GJ)
	Frakcja benzynowa	10 kg (0,44 GJ)
Gaz opałowy	58,36 kg (2,81 GJ)	

ści surowców potrzebnych do wyprodukowania 1 tony węglowodorowych komponentów oleju napędowego. Bilans materiałowy w źródle literaturowym [2] przedstawiony został w różnych jednostkach. Ilości niektórych substratów oraz produktów podano nie w jednostkach masy, lecz energii (gigadżulach). W niniejszej pracy bilans został ujednolicony. Przeliczenia z GJ na kilogramy wykonano w oparciu o wartości opałowe pozyskane z pozycji literaturowych [8, 9]. Wyjątek stanowi para technologiczna. Ze względu na brak informacji o parametrach użytej pary, a tym samym nieznaności jej entalpii, nie wykonano przeliczenia z GJ na kilogramy. W literaturze nie podano ilości CO₂ generowanej w procesie reformingu

Tablica 2. Całkowite zużycie energii do produkcji biodiesla metodą hydrokonwersji bioolejów

Medium	Nazwa procesu	
	Reforming parowy	Rafinacja oleju rzepakowego + hydrokonwersja
Energia elektryczna	38,5 kWh (0,14 GJ) (źródło zewnętrzne)	5,6 kWh (0,02 GJ) (źródło zewnętrzne)
		194 kWh (0,70 GJ) (z własnej elektrociepłowni)
Para technologiczna	0,18 GJ (z własnej elektrociepłowni)	1,17 GJ (z własnej elektrociepłowni)
		0,26 GJ (z własnej kotłowni)
Gaz ziemny	95 kg = 4,56 GJ	

parowego. Emisję tę oszacowano na podstawie ilości wodoru produkowanego na instalacji reformingu i używanego później do procesu hydrokonwersji. Pierwotne źródło, z którego

Tablica 3. Energia cieplna oraz elektryczna powstająca w wyniku użycia odpadów oraz produktów ubocznych

Instalacja	Wejście	Wyjście	Dokąd?	Ilość
Kotłownia	Odpady po rafinacji oleju rzepakowego	Para technologiczna	Rafinacja oleju rzepakowego + hydrokonwersja	0,26 GJ
Elektrociepłownia	Gaz poreakcyjny z procesu hydrokonwersji	Para technologiczna	Reforming parowy	0,18 GJ
			Rafinacja oleju rzepakowego + hydrokonwersja	1,17 GJ
			Nadmiar (wykorzystany poza procesem)	0,17 GJ
		Energia elektryczna	Rafinacja oleju rzepakowego + hydrokonwersja	194 kWh (0,70 GJ)
			Nadmiar (wykorzystany poza procesem)	26,6 kWh (0,10 GJ)

Tablica 4. Emisja ditlenku węgla wygenerowana ze spalania zastosowanych mediów energetycznych w celu uzyskania 1 tony produktu finalnego

Źródło emisji	Pochodzenie	Ilość	Wskaźnik emisji [kg CO ₂ -eq/GJ]	Wielkość emisji [kg CO ₂ -eq]
Energia elektryczna	Źródło zewnętrzne	44,1 kWh (0,16 GJ)	94,61	15,14
	Elektrociepłownia	194,0 kWh (0,70 GJ)	66,07	46,25
Nadmiar energii elektrycznej	Elektrociepłownia	-26,6 kWh (0,10 GJ)	66,07	-6,61
Para technologiczna	Kotłownia	0,26 GJ	140,14	36,44
	Elektrociepłownia	1,35 GJ	66,07	89,20
Nadmiar pary technologicznej	Elektrociepłownia	-0,17 GJ	66,07	-11,23
Gaz ziemny	Zewnętrzne źródło	4,56 GJ	55,82	254,54
Ditlenek węgla	Reforming parowy	-	-	172,48
SUMA				596,21

uzyskano dane do bilansu, nie uwzględniało strat oraz innych ewentualnych produktów ubocznych.

Przeprowadzenie procesu wymaga dostarczenia energii cieplnej oraz elektrycznej. Szczegółowe dane o zapotrzebowaniu energetycznym instalacji do wyprodukowania jednej tony biokomponentu zestawiono w tablicy 2.

Należy zwrócić uwagę na fakt, iż pewna część energii elektrycznej oraz całość pary technologicznej wytwarzana jest w trakcie procesu. Wykorzystywane są do tego uboczne produkty hydrokonwersji. Odpady powstałe w wyniku rafinacji oleju rzepakowego trafiają do kotłowni, gdzie wytwarzana jest z nich para technologiczna. Produkt uboczny w postaci gazów poreakcyjnych trafia do elektrociepłowni. Powstająca para technologiczna zasila instalację reformingu parowego, a energia elektryczna zasila instalację główną i pomocnicze. W tablicy 3 zestawiono dane dotyczące wykorzystania odpadów oraz produktów ubocznych w celu uzyskania do procesu dodatkowego źródła energii.

W celu określenia poziomu emisji gazów cieplarnianych w jednorocznym okresie pracy instalacji przyjęto kolejne założenia. Ustalono, że część energii elektrycznej (od zewnętrznego dostawcy) zasilającej główną instalację oraz instalacje pomocnicze była wyprodukowana w wyniku spalania węgla kamiennego. Energia elektryczna oraz para technologiczna wyprodukowana przez własną elektrociepłownię powstała w wyniku spalania gazu rafineryjnego. Część pary technologicznej wyprodukowano w kotłowni z odpadów po rafinacji oleju rzepakowego. Dla wszystkich wymienionych powyżej sposobów pozyskania energii przyjęto wskaźniki emisji, bazując na pozycji literaturowej [8].

Na podstawie bilansu energetycznego i po zastosowaniu odpowiednich wskaźników emisji oszacowano emisję gazów cieplarnianych spowodowaną użyciem wymienionych wcześniej mediów energetycznych. Otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy 4.

Na podstawie powyższych danych oszacowano, że całkowita ilość ditlenku węgla wyemitowana w celu wyprodukowania 1 tony węglowodorowych biokomponentów oleju napędowego wyniosła 596 kg CO₂.

Ze względu na to, że w omawianym procesie oprócz produktu głównego powstają dwa produkty uboczne – frakcja benzynowa oraz gaz opałowy, należy uwzględnić ten fakt podczas wykonywania kalkulacji. Na podstawie danych zawartych w tablicy 1, przedstawiających ilości energii uzyskanej z produktów, dokonano alokacji emisji ditlenku węgla. 93% całkowitej emisji przypisano biodieslowi, 6% – produktom gazowym, natomiast pozostały 1% – frakcji benzynowej.

Po zastosowaniu alokacji całkowita emisja przypisana biodieslowi wyniosła 554 kg CO₂/Mg produktu. Najbardziej miarodajnym sposobem przedstawiania wielkości emisji jest podawanie jej wartości w przeliczeniu na energię zawartą w danym paliwie. Wartość opałowa węglowodorowych biokomponentów oleju napędowego według Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 7 grudnia 2007 r. w sprawie wartości opałowej poszczególnych biokomponentów i biopaliw ciekłych [6] wynosi 44 GJ/Mg. Na podstawie oszacowanej wcześniej całkowitej emisji i po uwzględnieniu wartości opałowej otrzymanego produktu okazało się, że emisja wyrażana w jednostkach kg CO₂/GJ wyniosła 12,6.

Podsumowanie

Oszacowana wielkość emisji ditlenku węgla zależy w dużej mierze od przyjętych założeń. W obliczeniach pominięto składową emisji związaną z wyprodukowaniem oleju rzepakowego oraz katalizatora do procesu hydrokonwersji. Założono także całkowite i zupełne spalanie paliw kotłowych. Na ostateczny wynik wpływ mają przyjęte wskaźniki emisji. Dotyczy to szczególnie wskaźnika emisji dla energii elektrycznej dostarczanej z zewnętrznego źródła. W omawianym przypadku założono, że jest ona produkowana w wyniku spalania węgla kamiennego. Zastosowanie w tym miejscu innego surowca energetycznego, a co za tym idzie – innego wskaźnika emisji, miałyby wpływ na ostateczny wynik. Należy pamiętać, że produkty uboczne hydrokonwersji, wykorzystywane bezpośrednio w trakcie procesu jako media energetyczne pozwalają wyprodukować pewien nadmiar energii, który

może być wykorzystany w innych procesach. Zmniejsza się w ten sposób zapotrzebowanie na energię ze źródeł zewnętrznych pozostałych instalacji, znajdujących się na terenie rafinerii. Oszacowana wielkość emisji na poziomie 12,6 kg CO₂/GJ dla omawianej instalacji jest bardzo zbliżona do wartości standardowej przyjętej przez Komisję Europejską w Dyrektywie 2009/28/WE dla procesu hydrokonwersji. Podana tam wartość wynosi 13 kg CO₂/GJ. Otrzymany wynik przekracza jednak podaną w dyrektywie wartość typową dla tego procesu – 10 kg CO₂/GJ. Największy wpływ na wielkość emisji wywiera w tym przypadku ogrzewanie zespołu instalacji gazem ziemnym oraz stosunkowo duża emisja ditlenku węgla powstającego obok wodoru w procesie reformingu. Gaz ziemny jest paliwem energetycznym o stosunkowo niskim wskaźniku emisji, dlatego jest on optymalnym me-

dium energetycznym zastosowanym w instalacji. W celu ograniczenia całkowitej emisji w procesie, należałoby zoptymalizować proces reformingu parowego. Produkcja wodoru w reformingu parowym z zastosowaniem sekwe-

stracji, czyli wychwytywania ditlenku węgla, pozwoliłaby na znaczne ograniczenie emisji gazów cieplarnianych podczas wytwarzania węglowodorowych komponentów metodą hydrokonwersji bioolejów.

Literatura

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych.
- [2] Gärtner S.O., Helms H., Reinhardt G., Rettenmaier N.: *An Assessment of Energy and Greenhouse Gases of NExBTL*. Heidelberg 2006.
- [3] Jakkula J., Niemi V., Nikkonen J., Purola V., Mylloya J., Aalto J., Lehtonen J., Alopaeus V.: *Process for producing a hydrocarbon component of biological origin*. Patent US20044230085.
- [4] Jęczmionek Ł., Lubowicz J.: *Hydrokonwersja olejów i tłuszczów naturalnych do węglowodorów*. „Nafta-Gaz” 2009, nr 1, s. 29–36.
- [5] Kubičkova I., Snare M., Eranen K., Maki-Arvela P., Murzin D.Y.: *Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils*. „Catalysis Today” 2005, nr 106, s. 197–200.
- [6] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 7 grudnia 2007 r. w sprawie wartości opałowej poszczególnych biokomponentów i biopaliw ciekłych.
- [7] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 15 czerwca 2007 r. w sprawie Narodowych Celów Wskaźnikowych na lata 2008–2013. (Dz.U. z 2007 roku, nr 110, poz. 757).
- [8] Wartości opałowe (WO) i wskaźniki emisji CO₂ (WE) w roku 2008 do raportowania w ramach Wspólnotowego Systemu Handlu Upewnieniami do Emisji za rok 2011.
- [9] www.essom.com/backend/data-file/engineer/engin21_1.pdf
- [10] Prognoza zapotrzebowania na paliwa i energię do 2030 r. Załącznik 2 do Polityki energetycznej Polski do roku 2030.



Mgr Kamil BERDECHOWSKI – absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Pracownik Zakładu Paliw i Procesów Katalitycznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Realizuje prace badawcze w tematyce paliw płynnych.



Mgr inż. Anna DUDA – lider kierunku Oleje Opałowe w Zakładzie Paliw i Procesów Katalitycznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie.



Mgr inż. Tomasz ŁACZEK – pracownik Zakładu Paliw i Procesów Katalitycznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Zajmuje się tematyką olejów napędowych i opałowych.