

# Lokowanie biowodoru do komponentów paliwowych w warunkach rafineryjnych

## Biohydrogen allocation to fuel components in refinery conditions

Jan Lubowicz

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** W artykule przedstawiono sposób obliczania ilości biowodoru lokowanego do komponentów paliw silnikowych i opałowych wytwarzanych w instalacjach rafineryjnych. Określenie „zalokowany biowodor” należy rozumieć jako ilość biowodoru, która została przypisana do każdego strumienia produktowego w danej instalacji. Zalokowany w komponentach paliwowych biowodor mógłby następnie zostać wykorzystany jako jedno z narzędzi do realizacji Narodowego Celu Wskaźnikowego (NCW), określającego obowiązek wprowadzania na rynek paliw transportowych ze źródeł odnawialnych. Proces przyłączania wodoru (biowodoru) w warunkach rafineryjnych zachodzi w wyniku reakcji katalitycznego hydroodsiarczania i hydroodazotowania, uwodornienia wiązań nienasyconych oraz uwodornienia węglowodorów aromatycznych. Ilość zalokowanego biowodoru, który w przypadku danej instalacji może zostać zaliczony do realizacji NCW, zależy przede wszystkim od głębokości procesu hydrokonwersji – im wyższa konwersja, czyli im więcej powstaje produktów lżejszych od surowca, tym ilość wodoru zalokowanego w produktach jest większa. Znaczenie ma również zawartość siarki i azotu w surowcu – im większa, tym więcej wodoru musi zastąpić heteroatomy w cząsteczkach węglowodorów. Ważne są także kierunki zagospodarowania produktów z instalacji. Do realizacji NCW można zaliczyć jedynie biowodor zalokowany do komponentów paliw silnikowych, natomiast biowodor zalokowany do produktów niepaliwowych, np. baz olejowych, komponentów dla petrochemii, nie może być zaliczony do tego celu. Określenie ilości zalokowanego biowodoru wymaga analizy danych i schematu technologicznego rafinerii, w tym ścieżek wytwarzania komponentów paliwowych służących do produkcji LPG, benzyn silnikowych, paliwa do turbinowych silników lotniczych (Jet), oleju napędowego oraz oleju opałowego, analizy obiegu strumieni wodorowych na terenie rafinerii oraz danych bilansowych poszczególnych instalacji dotyczących surowców i uzyskiwanych w tych instalacjach produktów. Zaproponowany sposób lokowania biowodoru do komponentów paliwowych w warunkach rafineryjnych jest praktycznie bezinwestycyjny, niewymagający budowy instalacji przemysłowych, i można go dostosować do każdego schematu przeróbki ropy naftowej w danej rafinerii.

**Słowa kluczowe:** biowodor, biokomponent, rafineria, Narodowy Cel Wskaźnikowy (NCW).

**ABSTRACT:** The article presents the method of calculating the amount of bio-hydrogen allocated to the components of motor and heating fuels produced in refining installations. The term “allocated biohydrogen” shall be understood as the amount of biohydrogen that has been allocated to each product stream in a given installation. Bio-hydrogen allocated to the fuel components could then be used as one of the tools for the implementation of the National Renewable Target, which specifies the obligation to introduce transport fuels from renewable sources to the market. The process of adding hydrogen (bio-hydrogen) under refinery conditions takes place as a result of catalytic hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation, hydrogenation of unsaturated bonds and hydrogenation of aromatic hydrocarbons. The amount of allocated biohydrogen, which in a given installation may be used for the implementation of National Renewable Target, depends primarily on the depth of the hydroconversion process. As a result of higher conversion, more fractions lighter than the raw material are produced, thus the amount of allocated hydrogen in the products is greater. The content of sulfur and nitrogen in the raw material is also important – with higher content, more hydrogen must replace the heteroatoms in the hydrocarbon molecules. The directions of use of the products from the installation also affect the result. The implementation of the National Renewable Target includes only biohydrogen allocated to engine fuel components, while biohydrogen allocated to non-fuel products, e.g. oil bases, petrochemical components is excluded. Calculation of the quantity of allocated bio-hydrogen requires analysis of the data and the technological scheme of the refinery, including the production paths of fuel components: LPG, motor gasoline, Jet fuel, diesel oil and heating oil, circulation of hydrogen streams in the refinery and balance data of individual installations regarding raw materials and products obtained from them. The proposed method of calculating bio-hydrogen allocated to fuel components under refinery conditions is practically investment-free, does not require the construction of industrial installations and can be adapted to any crude oil processing scheme in a given refinery.

**Key words:** biohydrogen, biocomponent, refinery, National Renewable Target (NCW).

---

Autor do korespondencji: J. Lubowicz, e-mail: [jan.lubowicz@inig.pl](mailto:jan.lubowicz@inig.pl)

Artykuł nadesłano do Redakcji: 19.01.2022 r. Zatwierdzono do druku: 29.06.2022 r.

## Wprowadzenie

Opublikowana w 2018 r. dyrektywa 2018/2001, tzw. dyrektywa RED II (Dyrektywa 2018/2001), stanowi kontynuację polityki UE w zakresie odnawialnych źródeł energii (OZE), nakładając cel 32% udziału tej energii w 2030 r., w tym 14% w transporcie, oraz 40% redukcji CO<sub>2</sub>. Cel OZE w transporcie ma zostać zrealizowany z wykorzystaniem 3,5% biopaliw wyprodukowanych z surowców wymienionych w załączniku IX tej dyrektywy.

Opublikowany w lipcu 2021 r. przez Komisję Europejską pakiet „Fit for 55” stawia dużo bardziej ambitny cel redukcji emisji gazów cieplarnianych. Redukcja emisji GHG do 2030 r. powinna wynieść co najmniej 55%, biorąc pod uwagę poziom emisji w 1990 r. Działania te będą miały bezpośrednie przełożenie na nowe wymagania środowiskowe, stawiane także przed sektorem transportu.

Konsultowany jest również obecnie projekt dyrektywy zmieniającej dyrektywę RED II (tzw. RED III) wskazujący, że energia ze źródeł odnawialnych ma odegrać fundamentalną rolę przy wdrażaniu Europejskiego Zielonego Ładu i w osiągnięciu neutralności klimatycznej do 2050 r. Zgodnie z tym projektem udział energii ze źródeł odnawialnych w 2030 r. ma wynieść minimum 40%. Projekt artykułu 25 dyrektywy RED III zakłada obniżenie intensywności emisji gazów cieplarnianych pochodzących z transportu o minimum 13% do 2030 r. dzięki wykorzystaniu paliw odnawialnych i elektryczności ze źródeł odnawialnych.

Narzędziami do realizacji powyższych celów mają być m.in. biokomponenty służące do produkcji paliw transportowych, w tym również biowodór wytwarzany z wykorzystaniem surowców bioodnawialnych (np. reforming parowy biometanu, zgazowanie biomasy) i wodór odnawialny pochodzenia niebiologicznego z elektrolizy wody.

Czynnikiem istotnym przy ocenie efektywności zastosowania danego biopaliwa (biokomponentu) jako sposobu realizacji postawionych celów klimatyczno-energetycznych jest możliwość jego produkcji z surowców wymienionych w załączniku IX do dyrektywy 2018/2001 (Dyrektywa 2018/2001). Udział takich biopaliw w 2030 r. ma wynieść co najmniej 3,5%. Z surowców do produkcji biodiesla przy zastosowaniu konwencjonalnej technologii wykorzystane mogą być w tym zakresie np. algi czy wybrane rodzaje odpadów z przemysłu rolno-spożywczego. Podaż tych surowców jest jednak mocno ograniczona, podobnie jak zużytego oleju kuchennego (UCO). Konkurentem dla FAME są biowęglowodory ciekłe (technologia HVO), które powstają przy wykorzystaniu tego samego surowca, jakim są oleje z alg czy UCO. O wiele większy potencjał wykorzystania surowców z załącznika IX daje bioetanol (jako alkohol lub eter EETB), jako komponent benzyn

silnikowych lub paliw etanolowych, produkowany z frakcji biomasy odpadów przemysłowych, do której zaliczyć można pozostałości z przemysłu rolno-spożywczego.

## Narodowy Cel Wskaźnikowy

Narodowy Cel Wskaźnikowy (NCW) określa obowiązek wprowadzania na rynek paliw transportowych ze źródeł odnawialnych (biokomponentów i biopaliw) i jest jednym z narzędzi wykorzystywanych do redukcji emisji GHG. Minimalny udział biopaliw w ogólnej ilości paliw liczony jest według wartości opałowej poszczególnych biokomponentów. NCW ustanowiony jest na poziomie krajowym dla wypełnienia zobowiązania nałożonego na państwa członkowskie dyrektywą 2009/28/WE i kolejną dyrektywą – 2018/2001. Cel ten jest wprowadzony na terenie kraju ustawą o biokomponentach i biopaliwach ciekłych i w latach 2015–2020 wzrósł z poziomu 7,1% do 8,5%. Zgodnie z Ustawą z dnia 19 lipca 2019 r. o zmianie ustawy o biokomponentach i biopaliwach ciekłych oraz niektórych innych ustaw (Ustawa, 2019) wysokość celu NCW do 2024 r. będzie rosła w sposób następujący: 8,7% – na 2021 r.; 8,8% – na 2022 r.; 8,9% – na 2023 r.; 9,1% – na 2024 r. Zmniejszenie się tempa wzrostu wskaźnika NCW wynika z weryfikacji możliwości wprowadzenia na rynek paliwowy odpowiedniej ilości biokomponentów.

Ustawa z 2019 r. definiuje również biokomponenty (biopaliwa), które mogą być wykorzystane do realizacji NCW. Zgodnie z obecną regulacją są to:

- biokomponenty – bioetanol, biometanol, biobutanol, ester, bioeter dimetylowy, czysty olej roślinny, biowęglowodory ciekłe, biopropan-butan, biopropan, skroplony biometan, sprężony biometan oraz biowodór, które są wytworzone z biomasy z przeznaczeniem do wytwarzania paliw, z wyłączeniem innych paliw odnawialnych;
- bioetanol – alkohol etylowy wytwarzany z biomasy, w tym bioetanol zawarty w eterze etylo-tert-butylovym lub eterze etylo-tert-amylowym; za biomasę do wytwarzania bioetanolu nie uznaje się alkoholu etylowego zawierającego powyżej 96% obj. alkoholu;
- biometanol – alkohol metylowy wytwarzany z biomasy, w tym biometanol zawarty w eterze metylo-tert-butylovym lub eterze metylo-tert-amylowym;
- biobutanol – alkohol butylowy wytworzony z biomasy;
- ester – ester metylowy albo ester etylowy kwasów tłuszczowych wytwarzany z biomasy;
- bioeter dimetylowy – eter dimetylowy wytworzony z biomasy;
- czysty olej roślinny – olej roślinny wytwarzany z roślin oleistych przez tłoczenie, ekstrakcję lub za pomocą

porównywalnych metod, czysty lub rafinowany, niemo-  
dyfikowany chemicznie;

- biowęglowodory ciekłe – ciekłe węglowodory lub ich mieszaniny wytworzone z biomasy w procesach przemian chemicznych i biochemicznych, w tym hydrolizowane oleje oraz węglowodory syntetyczne wytwarzane metodą Fishera–Tropscha;
- biopropan-butan – mieszanina skroplonych gazów węglowodorowych, głównie propanu C3 i butanu C4, wytworzonych z biomasy;
- skroplony biometan – skroplony metan wytworzony z biomasy;
- sprężony biometan – mieszanina sprężonych gazów węglowodorowych, głównie metanu C1, wytworzonych z biomasy;
- biowodór – wodór wytworzony z biomasy;
- biopropan – skroplony propan C3 wytworzony z biomasy w procesie współwodornienia.

Ustawa z 2019 r. wymienia bezpośrednio biometan w formie sprężonej lub skroplonej oraz biowodór, który może być produkowany z biometanu. Natomiast dyrektywa 2018/2001 nie podaje katalogu biopaliw, ustanawia jedynie cel energii ze źródeł odnawialnych w transporcie. Zgodnie zatem z duchem dyrektywy wszystkie paliwa pochodzenia biologicznego wykorzystywane w transporcie mogą być zaliczone do celu krajowego. Determinującym czynnikiem jest tu charakterystyka floty pojazdów w danym kraju, która warunkuje zastosowanie danego typu (bio)paliwa. Prace nad możliwością wdrożenia do transportu biowodoru (wodoru) dopiero się rozpoczęły. Biometan może też być surowcem do produkcji innych biopaliw. Obecnie wydaje się, że najbardziej perspektywnym paliwem produkowanym z biometanu może być biowodór, którego rynek jest w bardzo początkowej fazie, ale wprowadzane są programy i zachęty mające ten rynek rozwinąć. Przede wszystkim biowodór (a także wodór z elektrolizy wody) przewidziany jest jako paliwo do zasilania ogniwo-  
paliwowych mających zastosowanie w transporcie samochodowym czy kolejowym. Biometan może być również surowcem do produkcji biometanolu, który może być wykorzystany jak komponent benzyn silnikowych lub surowiec do produkcji eteru metylo-tert-butyłowego (MTBE). Pomimo jednak, że używany obecnie do produkcji FAME metanol jest pochodzenia kopalnego, to biostry uznawane są w całości za paliwo pochodzenia biologicznego. Dlatego też zastosowanie biometanolu do produkcji FAME nie zwiększy możliwości realizacji NCW, natomiast obniży znacząco wskaźnik emisji GHG tego biokomponentu. Biometan może być także użyty jako surowiec w technologii GtL (ang. *gas to liquid*) (Glebova, 2013; Fei et al., 2014) do produkcji ciekłych biokomponentów paliwowych o charakterze węglowodorowym. Instalacje tego

typu, wykorzystujące metan (gaz ziemny), funkcjonują od lat 90. ubiegłego wieku w Malezji (JGC Holdings Corporation) czy od 2012 r. w Katarze (Shell).

### Założenia koncepcji lokowania biowodoru w komponentach paliwowych wytwarzanych w instalacjach rafineryjnych

Proces reformingu parowego metanu (gazu ziemnego) jest podstawowym źródłem wodoru w wodorowych instalacjach rafineryjnych. W przypadku zastąpienia metanu, który jest pochodzenia kopalnego, surowcem bioodnawialnym, jakim jest biometan, produktem reformingu parowego będzie biowodór, który zgodnie z prezentowanymi założeniami koncepcji mógłby stanowić biokomponent zaliczany do puli paliw transportowych.

Zaliczenie biowodoru do realizacji NCW produkowanego w instalacjach reformingu parowego wymaga określenia jego ilości, która została przyłączona do cząsteczek węglowodorów w instalacjach rafineryjnych wytwarzających komponenty paliwowe.

Proces przyłączania się wodoru do węglowodorów następuje w wyniku:

- reakcji katalitycznego hydroodsiarczania i hydroodazotowania, w których wodór zastępuje w cząsteczce węglowodoru atom siarki lub azotu, przyłączając się równocześnie do heteroatomów, tworząc odpowiednio siarkowodór i amoniak;
- uwodornienia wiązań nienasyconych, podczas którego atomy wodoru przyłączają się do nienasyconych wiązań w cząsteczce węglowodoru;
- uwodornienia węglowodorów, które powstały w wyniku (hydro)krakingu większych cząsteczek;
- uwodornienia węglowodorów aromatycznych, w którym następuje pełne uwodornienie pierścienia aromatycznego, z możliwością jego rozerwania i powstania węglowodoru łańcuchowego.

Typowymi instalacjami, w których zachodzą tego rodzaju reakcje, są hydrokraking oraz hydroodsiarczanie średnich destylatów i frakcji benzynowych.

Węglowodory z przyłączonym wodorem mogą w zależności od typu instalacji zostać następnie skierowane bezpośrednio do puli komponentów danego produktu (paliwa) lub stanowić surowiec dla kolejnych instalacji. Przykładem może być tutaj instalacja hydrokrakingu, z której kolejne frakcje mogą mieć następujące zastosowanie:

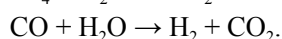
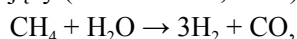
- frakcja C1–C2 → rafineryjny gaz opałowy, stosowany do opalania pieców technologicznych;
- frakcja C3–C4 → komponowanie LPG (a także surowiec dla wytwórni olefin);

- frakcja benzyny lekkiej → izomeryzacja → komponowanie benzyny silnikowej;
- frakcja benzyny ciężkiej → reforming benzyn → komponowanie benzyny silnikowej;
- frakcja nafty → komponowanie oleju napędowego lub paliwa do turbinowych silników lotniczych;
- frakcja oleju napędowego → komponowanie oleju napędowego;
- frakcja pozostałości → kraking katalityczny (FKK), hydrokraking, bazy olejowe. Frakcja ta występuje w różnej ilości w zależności od typu hydrokrakingu – w przypadku ukierunkowania na produkcję wsadu na FKK może stanowić nawet 50% wszystkich produktów. W reżimie paliwowym jej uzysk jest bardzo niewielki i może wynosić jedynie kilka procent.

W prezentowanym przypadku frakcje C3–C4, nafty i oleju napędowego stanowią finalne gotowe komponenty kierowane do odpowiednich paliw, natomiast frakcje benzyny lekkiej i ciężkiej stanowią wsad do kolejnych instalacji, w których wytwarzane są komponenty paliwowe. W zależności od potrzeb i schematu technologicznego rafinerii frakcje te mogą też być kierowane do produkcji innych produktów – niepaliwowych. Instalacje hydroodsiarczania średnich destylatów ukierunkowane są przede wszystkim na odsiarczanie i wytwarzanie frakcji oleju napędowego, której uzysk wynosi zwykle 95–97%, natomiast lżejsze produkty (frakcja gazowa, LPG i benzyna) powstają w niewielkiej ilości. W przypadku odsiarczania frakcji benzynowych z destylacji ropy naftowej (stanowiących np. wsad do reformingu benzyn) czy odsiarczania benzyny krakingowej – oprócz odsiarczonej benzyny powstają tylko bardzo niewielkie ilości węglowodorów C1–C4.

Biowodór może się również znajdować we frakcjach paliwowych wytwarzanych w instalacjach, w których nie występują procesy hydrokrakingu, uwodornienia czy hydorafinacji, takich jak np. reforming benzyn, kraking katalityczny i alkilacja. Dzieje się tak w przypadku, gdy wsadem do tych instalacji są frakcje produktowe z innych instalacji, w których nastąpiło zalokowanie wodoru (np. benzyna lekka z hydrokrakingu jest wsadem do reformingu).

W procesie reformingu parowego z cząsteczek wody i metanu produkowany jest wodór i ditlenek węgla. Reakcja przebiega w sposób następujący (Franchi et al., 2020):



Sumaryczna reakcja:  $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$ .

Zatem w przypadku reformingu parowego biometanu polewa uzyskanego wodoru pochodzi z wody, która nie jest surowcem pochodzenia biomasowego. Woda może być również surowcem do produkcji wodoru w procesie elektrolizy, który – zgodnie z dyrektywą RED II – będzie traktowany jako paliwo

odnawialne pochodzenia niebiologicznego. Zgodnie z informacjami otrzymanymi z Komisji Europejskiej status wodoru z reformingu parowego, dla którego surowcem pierwotnym była woda, będzie zależał w całości od statusu biometanu i cały wodór uzyskany z tego procesu będzie traktowany jako pochodzący z „biogazu”.

### Prowadzenie obliczeń ilości zalokowanego biowodoru

Na potrzeby opracowanej koncepcji wprowadzono termin „zalokowany wodór”, który należy rozumieć jako ilość wodoru przypisaną do każdego strumienia produktowego w danej instalacji – w wyniku wskazanych w poprzednim punkcie reakcji i/lub poprzez rozdzielanie wodoru zalokowanego we wsadzie węglowodorowym (pochodzącym z innego procesu rafineryjnego), który wprowadzony został do instalacji.

Rozpoczynając pracę nad określeniem ilości zalokowanego wodoru w danej rafinerii, należy w pierwszej kolejności przeanalizować dane i schematy technologiczne rafinerii w zakresie:

- ścieżek wytwarzania komponentów paliwowych służących do produkcji LPG, benzyn silnikowych, paliwa do turbinowych silników lotniczych (Jet), oleju napędowego oraz oleju opałowego;
- obiegu strumieni wodorowych na terenie rafinerii, ze szczególnym uwzględnieniem instalacji wytwarzających komponenty paliwowe;
- danych bilansowych poszczególnych instalacji dotyczących surowców i uzyskiwanych w nich produktów (wszystkie strumienie wodorowe, siarkowodorowe, gazowe, ciekłe i pozostałościowe).

Po przeanalizowaniu powyższych danych dokonuje się wyboru instalacji, które zostaną uwzględnione w obliczeniach lokowania wodoru do handlowych produktów paliwowych:

- LPG;
  - benzyn silnikowych;
  - paliwa Jet;
  - oleju napędowego
- oraz
- paliwa żeglugowego;
  - oleju opałowego lekkiego;
  - oleju opałowego ciężkiego.

Paliwo żeglugowe może zostać zaliczone do NCW w przypadku wykorzystania w żegludzie śródlądowej. Olej opałowy handlowy (lekki i ciężki) nie jest produktem, który może zostać zaliczony do realizacji NCW (nie jest paliwem transportowym), jednakże ze względu na jego wykorzystanie do wytwarzania energii elektrycznej czy ciepła jego komponenty są wykazywane w wynikach jako produkty paliwowe z zalokowanym wodorem.

Aby przeprowadzić w sposób prawidłowy obliczenia ilości zalokowanego wodoru, przyjęto zastępujące założenia:

- ilość wodoru, która może zostać zalokowana do wszystkich strumieni produktowych jest sumą ilości wodoru, która została przyłączona w danej instalacji do węglowodorów w wyniku zachodzących reakcji (hydroodsiarczania, odazotowania i uwodornienia), oraz wodoru zalokowanego w komponentach wsadu wytworzonych w innych procesach rafineryjnych. W przypadku reformingu benzyn, izomeryzacji benzyn i alkilacji ilość wodoru zalokowanego w produktach wynika wyłącznie z ilości wodoru zalokowanego w surowcu wsadowym;
- ilość zalokowanego wodoru liczona jest jako różnica pomiędzy wodorem wprowadzonym w strumieniach wejściowych danej instalacji (w strumieniu wodoru i wsadzie) a wodorem wyprowadzonym w strumieniach gazów wodorowych zawierających nieprzereagowany (nadmiarowy) wodór oraz w strumieniach siarkowodoru i amoniaku;
- lokowanie wodoru odbywa się w sposób proporcjonalny do udziału masowego danego strumienia produktowego w sumie produktów z danej instalacji. W przypadku instalacji, w której zachodzą reakcje krakingu surowca (w wyniku czego powstają produkty lżejsze od surowca), a proces odbywa się pod ciśnieniem wodoru, co umożliwia przyłączenie się wodoru do „rozerwanych” węglowodorów, zastosowano dodatkowo „współczynniki lokowania” wodoru (WL);
- wodór uzyskiwany na instalacjach reformingu benzyn wytworzony jest w 100% z wykorzystaniem surowców kopalnych (ropa naftowa) i nie może zostać zaliczony do realizacji NCW.

Współczynnik lokowania wodoru jest wartością bezwymiarową i wprowadza poprawkę związaną z nierównomiernym lokowaniem wodoru we frakcjach produktowych powstałych w wyniku krakingu surowca w atmosferze wodoru. Na przykład na instalacji hydrokrakingu z frakcji próżniowych powstaje kilka lżejszych strumieni: frakcja ON, frakcja nafty, frakcje benzyny ciężkiej i lekkiej, frakcja gazów płynnych, a także gaz opałowy (zawierający głównie węglowodory C1–C2). Im frakcja jest lżejsza, tym stanowi wynik głębszego (hydro)krakingu i zawiera więcej cząsteczek węglowodorowych o krótszych łańcuchach. Jej uwodornienie wymaga zatem zużycia (zalokowania) większej ilości wodoru. W formule obliczeniowej zalokowania wodoru uwzględnia się WL przypisany do danej frakcji – im frakcja lżejsza, tym wartość WL większa i tym samym ilość zalokowanego wodoru się zwiększa.

Obliczenia ilości zalokowanego wodoru podzielone są na cztery etapy:

etap I – opracowanie bilansu masowego wsadu do instalacji obejmującego strumień wodoru (z uwzględnieniem faktycznej zawartości wodoru w strumieniu) oraz komponenty

surowca ciekłego (z uwzględnieniem zalokowanego w nich wodoru). Wynikiem obliczeń bilansowych jest określenie ilości wodoru, który może zostać potencjalnie zalokowany we wszystkich strumieniach produktowych;

etap II – opracowanie bilansu masowego dla produktów z instalacji uwzględniającego wszystkie strumienie gazowe (gaz wodorowy zawierający nieprzereagowany nadmiarowy wodór, siarkowodór i amoniak) oraz frakcje węglowodorowe. Wynikiem obliczeń jest ilość wodoru, która może zostać zalokowana do wszystkich węglowodorowych strumieni produktowych (gazowych i ciekłych);

etap III – przeprowadzenie lokowania wodoru do poszczególnych produktów (frakcji) uzyskanych w wyniku hydrokrakingu. Lokowanie wodoru w instalacji hydrokrakingu prowadzi się z uwzględnieniem uzysku poszczególnych strumieni produktowych, przy zastosowaniu współczynników WL. W lokowaniu uwzględnia się gaz opałowy (z wyłączeniem zawartego w nim wodoru);

etap IV – przeprowadzenie lokowania wodoru do poszczególnych strumieni wyjściowych, które kierowane są: bezpośrednio do puli komponentów paliwowych, pośrednio do puli komponentów paliwowych, jako wsad do instalacji wytwarzających komponenty paliwowe oraz do produktów niepaliwowych. Rozdział zalokowanego wodoru pomiędzy kierunki zagospodarowania prowadzony jest proporcjonalnie do udziału masowego danego kierunku w całym strumieniu produktowym.

Ten sam sposób postępowania stosuje się do wszystkich instalacji, które występują w ścieżce wytwarzania komponentów paliw silnikowych. Istotną różnicą w przypadku instalacji niewodorowych (np. FKK) jest brak w bilansie surowców i produktów strumieni wodorowych (a także siarkowodoru w strumieniach produktowych), które nie występują w tego typu instalacjach. Po przeprowadzeniu analizy dla wszystkich instalacji sumuje się strumień komponentów danego paliwa wraz z przypisanymi do tych strumieni ilościami zalokowanego wodoru (finalnie – biowodoru).

Po zalokowaniu wodoru do poszczególnych produktów należy określić, jaka jego część jest biowodorem. W tym celu przeprowadza się bilans produkcji wodoru z określeniem źródeł, które mogą dostarczyć biowodór. Wodór służący do zasilania wodorowych instalacji rafineryjnych może być wytwarzany na kilku typach instalacji, takich jak:

- reforming parowy metanu;
- reforming benzyn – poprzez cyklizację i odwodornienie węglowodorów łańcuchowych i naftenowych w kierunku węglowodorów aromatycznych;
- zgazowanie ciężkich frakcji naftowych;
- wytwórnia olefin (jeżeli rafineria posiada część petrochemiczną) – wodór jest produktem ubocznym tego procesu.

Dodatkowo rafinerie posiadają również instalację odzysku wodoru, do której skierowane są strumienie nieprzereagowanego gazu wodorowego z instalacji rafineryjnych. Produktem tej instalacji jest odzyskany wodór o wysokiej czystości, kierowany z powrotem do sieci wodorowej rafinerii. Wodór z instalacji odzysku wodoru ma charakter wtórny i jest mieszaniną wodoru uzyskanego wcześniej we wszystkich wskazanych powyżej źródłach. Wodór ten nie liczy się do bilansu wytworzonego wodoru, jednakże występuje w całościowym bilansie strumieni wodorowych w rafinerii i jest uwzględniany przy obliczaniu ilości zalokowanego wodoru.

Surowcem dla wytwórni wodoru pracujących w technologii reformingu parowego jest zwykle metan (gaz ziemny), rzadziej – lekkie frakcje naftowe. Gdy zamiast metanu jako surowiec zostanie zastosowany biometan, strumień wyjściowy stanie się biowodorem. W przypadku mieszanin metan–biometan zawartość biowodoru w strumieniu wytworzonego wodoru będzie proporcjonalna do udziału biometanu w całym surowcu wsadowym do reformingu parowego.

W przypadku instalacji reformingu benzyn przyjęto założenie, że pochodzący z tego źródła wodór jest wyłącznie pochodzenia kopalnego. Również w przypadku wytwórni olefin czy zgazowania uzyskany z tych instalacji wodór jest pochodzenia kopalnego. Zawartość biowodoru w strumieniu wodoru z instalacji odzysku wodoru jest wypadkową zawartości biowodoru w strumieniach nieprzereagowanego wodoru skierowanych na tę instalację.

Mając to na uwadze, jedynym miejscem, gdzie może być wytwarzany biowodór, są wytwórnie wodoru stosujące jako surowiec biometan, uzyskany z biogazu. Konieczne zatem staje się określenie, jakimi dokładnie strumieniami wodoru zasilane są wytypowane instalacje, na których potencjalnie może dochodzić do zalokowania wodoru w węglowodorach. W zależności od rozwiązań technicznych i modelu rafinerii strumienie wodoru z instalacji produkujących wodór mogą być kierowane:

- do zbiorczej sieci gazu wodorowego;
- bezpośrednio na wybrane instalacje rafineryjne.

W przypadku zbiorczej sieci gazu wodorowego należy określić, jaki udział w gazie wodorowym ma biowodór pochodzący z reformingu parowego. W przypadku zbiorczej sieci gazu wodorowego do wszystkich instalacji trafia strumień wodoru zawierający tę samą ilość biowodoru. Ilość zalokowanego biowodoru do poszczególnych strumieni produktowych, w tym paliwowych, uzyskuje się, mnożąc ilość zalokowanego wodoru przez udział biowodoru w gazie sieciowym.

W przypadku gdy do instalacji, w której lokowany jest wodór, strumienie kierowane są bezpośrednio ze źródeł wodoru, należy przeprowadzić bilans wejściowych strumieni wodoru i zawartego w nich biowodoru. Zawarty w zalokowanym

wodorze biowodór, który może zostać zaliczony do realizacji NCW, oblicza się proporcjonalnie do zawartości wodoru z wytwórni wodoru we wszystkich strumieniach wodoru wejściowego do instalacji. Gdy do instalacji dostarczany jest wodór wyłącznie z wytwórni wodoru, ilość zalokowanego biowodoru pokrywa się z wodorem zalokowanym. W przypadku gdy wsad do instalacji zawiera biowodór zalokowany w innej instalacji, uwzględnia się również ilość biowodoru wprowadzoną z tym wsadem. Gdy wsadem do instalacji (w której lokowany jest wodór) jest również strumień wodorowy pochodzący bezpośrednio z odzysku wodoru, należy wyznaczyć zawartość biowodoru w tym strumieniu. W tym celu przeprowadza się bilans masowy strumieni wejściowych z uwzględnieniem udziału w tych strumieniach biowodoru. Na tej podstawie wyznacza się średnią zawartość biowodoru w gazie wodorowym z instalacji odzysku wodoru.

Każda instalacja, w której dochodzi do lokowania biowodoru, charakteryzuje się specyficznym dla siebie przebiegiem konwersji surowca i wynikającymi stąd uzyskami poszczególnych produktów.

Ilość zalokowanego biowodoru, który dla danej instalacji może zostać zaliczony do realizacji NCW, zależy od kilku czynników:

- od głębokości procesu hydrokonwersji (im większa konwersja, czyli im więcej powstaje produktów lżejszych od surowca, tym ilość wodoru zalokowanego w produktach jest większa);
- od zawartości siarki i azotu w surowcu (im większa ilość S i N, tym więcej wodoru musi zastąpić heteroatomy w cząsteczkach węglowodorów);
- od kierunków zagospodarowania produktów – do NCW można zaliczyć jedynie biowodór zalokowany do komponentów paliw silnikowych, natomiast biowodór zalokowany do produktów niepaliwowych, np. baz olejowych, komponentów dla petrochemii, nie może być zaliczany do NCW.

Instalacjami o najwyższym stopniu konwersji surowca, podczas której dochodzi do (przyłączenia) lokowania wodoru, są instalacje hydrokrakingu, na których można uzyskać prawie 100-procentową konwersję surowca do produktów lżejszych. Przykładowo z destylatów próżniowych o zakresie wrzenia 350–550°C w wyniku hydrokrakingu można otrzymać produkty, z których najcięższy charakteryzuje się temperaturą końca destylacji nieprzekraczającą 350°C.

Najkorzystniejszym zatem wariantem dystrybucji biowodoru z punktu widzenia jego lokowania w instalacjach rafineryjnych jest kierowanie strumieni zawierających biowodór w pierwszym rzędzie do instalacji o głębokiej konwersji i wytwarzających prawie wyłącznie komponenty paliw silnikowych.

Przeprowadzone dotychczas analizy ilości biowodoru, który w warunkach technologicznych krajowych rafinerii mógłby

zostać zalokowany do komponentów paliwowych, a następnie zaliczony do realizacji NCW, są bardzo obiecujące. Wstępne szacunki wskazują, że w przypadku obu krajowych rafinerii można by zaliczyć do realizacji NCW ponad 100 tys. ton biowodoru rocznie. Ten poziom produkcji biowodoru (100 tys. ton/rok) wymagałby dostarczenia do instalacji reformingu parowego znajdujących się w rafineriach około 270 mln m<sup>3</sup> biometanu, co przekłada się na konieczność wytworzenia na terenie kraju około 450 mln m<sup>3</sup> biogazu (o zawartości około 60% biometanu). Podczas gdy na europejskim rynku biogazu pracuje około 18 tys. biogazowni, w Polsce wybudowano do końca 2020 r. około 300 biogazowni (w tym około 1/3 rolniczych), które produkują niewielkie ilości biogazu (Cire, 2017), a żadna nie produkuje jeszcze biometanu. Szacunkowe obliczenia przeprowadzone przez Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu wskazują, że Polska ze względu na zasoby surowcowe dysponuje potencjałem produkcyjnym biogazu na poziomie 13,5 mld m<sup>3</sup>, w tym około 8 mld m<sup>3</sup> biometanu (Biomasa, 2018), należy więc spodziewać się szybkiego rozwoju krajowego rynku biogazowego (i biometanowego), a w konsekwencji wzrostu dostępności tego rodzaju biopaliwa.

Biowodór, wytwarzany z biogazu, jako biopaliwo transportowe dysponuje bardzo dużym potencjałem, który wynika z wysokiej wartości opałowej (120 MJ/kg) i możliwości wykorzystania do jego wytwarzania surowców z załącznika IX dyrektywy RED II (co daje możliwość podwójnego zaliczenia do NCW).

Istotne jest też, że biowodór wbudowany w cząsteczki węglowodorów, w odróżnieniu od innych biokomponentów (bioetanol, FAME), w żaden sposób nie wpływa na właściwości fizykochemiczne i użytkowe finalnego paliwa silnikowego, a jego zalokowana ilość jest nielimitowana i zależy wyłącznie od specyfiki oraz głębokości procesów zachodzących na danej instalacji rafineryjnej produkującej komponenty paliwowe.

Jako wodór odnawialny, który mógłby zostać zalokowany do komponentów paliwowych (i zaliczony do realizacji NCW), można również zaliczyć wodór pochodzący z elektrolizy, jednakże zgodnie z dyrektywą 2018/2001 (art. 27) warunkiem koniecznym jest to, aby energia elektryczna do procesu elektrolizy pochodziła wyłącznie ze źródeł odnawialnych (energia słoneczna i wiatru).

W tabeli 1 przedstawiono porównanie wartości energetycznych najbardziej rozpowszechnionych lub znanych biopaliw/biokomponentów w zestawieniu z biowodorem i paliwami kopalnymi.

Dane przedstawione w tabeli 1 wskazują, że biowodór w ilości 100 tys. ton/rok zalokowany w komponentach paliw silnikowych stanowiłby energetyczny równoważnik:

- 444 tys. ton bioetanolu;
- 324 tys. ton FAME;

- 354 tys. ton biowęglowodorów ciekłych (olej napędowy HVO).

**Tabela 1.** Wartość opałowa wybranych biokomponentów/biopaliw (Dyrektywa 2018/2001)

**Table 1.** Calorific value of selected biofuels (Dyrektywa 2018/2001)

Paliwo	Wartość energetyczna [MJ/kg]	Ilość produktu równoważna energetycznie 1 kg biowodoru [kg]
Biopaliwa/biokomponenty		
Biowodór	120	1,00
Bioetanol	27	4,44
Biometanol	20	6,00
FAME	37	3,24
Olej napędowy HVO	44	2,73
Olej napędowy F-T (Fishera–Tropscha)	44	2,73
Biogaz (oczyszczony)	50	2,40
Paliwa kopalne		
Benzyna	43	2,79
Olej napędowy	43	2,79

W 2019 r. w Polsce do komponowania paliw silnikowych zużyto około 900 tys. ton FAME i około 290 tys. ton bioetanolu (F.O. Licht's World Ethanol & Biofuels Report, 2020), w kolejnych latach należy spodziewać się dalszego wzrostu. Tak więc wskazana ilość biowodoru, która potencjalnie mogłaby zostać wykorzystana w przyszłości do realizacji NCW, jako uzupełnienie obecnie stosowanych biokomponentów, jest znacząca.

Koncepcja zaliczania do NCW biowodoru lokowanego w warunkach rafineryjnych do paliw silnikowych zakłada m.in., że rafineria będzie kupowała odpowiednią ilość biometanu, który został zatłoczony do sieci gazu ziemnego. Dokumentem potwierdzającym, że zakupiony gaz to biometan spełniający kryteria zrównoważonego rozwoju będzie „poświadczenie” wydane w ramach dobrowolnych systemów certyfikacji.

### Podsumowanie

Zaproponowany sposób lokowania biowodoru do komponentów paliwowych w warunkach rafineryjnych można dostosować do każdego schematu przeróbki ropy naftowej w danej rafinerii, a od decyzji zarządzających rafinerią zależy wybór instalacji, które zostaną uwzględnione w obliczeniach ilości zalokowanego biowodoru. Wyznaczanie ilości zalokowanego biowodoru, która mogłaby zostać zaliczona do realizacji

NCW, należy prowadzić na podstawie pełnego bilansu masy surowców i produktów. Dla danego okresu rozliczeniowego każda instalacja, która zostanie wytypowana jako miejsce, gdzie będzie zachodziło lokowanie biowodoru, powinna mieć sporządzony bilans masy, obejmujący:

- strumienie wejściowe wodoru wraz z zawartością wodoru w tych strumieniach;
- strumienie wejściowe surowca ciekłego wraz z zalokowanym w nim wcześniej biowodorem (jeżeli wsadem do instalacji są strumienie z innych instalacji, w których lokowany jest wodór);
- wyjściowe strumienie wodoru wraz z zawartością wodoru w tych strumieniach;
- strumienie wyjściowe siarkowodoru i amoniaku wraz z obliczoną zawartością wodoru w tych strumieniach, wynikającą z zawartości wodoru w siarkowodorze i amoniaku;
- strumienie wyjściowe produktów węglowodorowych – z podziałem na kierunki zagospodarowania (paliwowe i niepaliwowe);
- produkcję wodoru w rafinerii (w rozliczanym okresie), w celu wyznaczenia udziału wodoru z wytwórni wodoru, który pozwoli na obliczenie zawartości biowodoru w całym strumieniu gazu wodorowego, a także w strumieniu z instalacji odzysku wodoru.

Obliczenia powinny się opierać na aktualnym schemacie technologicznym działania rafinerii. Sporządzony w ten sposób bilans byłby dokumentem, na którego podstawie dokonane zostaną obliczenia zawartości biowodoru w produktach paliwowych kierowanych do realizacji NCW.

Każdy podmiot produkujący biokomponenty podlega certyfikacji KZR, dlatego też także w tym przypadku dane bilansowe, jak i wyliczenia ilości zalokowanego biowodoru, będą podlegały weryfikacji podczas prowadzenia audytu przez jednostkę certyfikującą. Ilość biowodoru zaliczona do realizacji NCW będzie również podlegała nadzorowi odpowiednich organów administracji państwowej.

Wykorzystanie biowodoru do realizacji NCW, według zaproponowanego modelu, jest procesem praktycznie bezinwestycyjnym, niewymagającym budowy instalacji przemysłowych. Stanowi to przewagę nad technologiami służącymi do wytwarzania klasycznych biokomponentów, w przypadku których konieczna jest budowa dedykowanych kosztownych instalacji przemysłowych (zwłaszcza w przypadku procesu HVO). Jedynym koniecznym wymogiem jest stworzenie odpowiednich ram prawnych, które pozwoliłyby na zastosowanie takiego rozwiązania. Istotne jest również, aby biowodór spełniał

obowiązujące wymagania dotyczące redukcji emisji GHG (minimum 65% dla zastosowań transportowych), co wymaga użycia odpowiednich surowców i technologii wytwarzania biogazu, z którego uzyskiwany jest biometan.

Artykuł powstał na podstawie pracy INiG – PIB pt. *Opracowanie modelu lokowania wodoru do komponentów paliwowych w warunkach rafineryjnych*; nr zlecenia: 0057/TP/2021, nr archiwalny: DK-4100-0045/2021.

### Literatura

- Biomasa, 2018. Potencjał biogazowy w Polsce. <<https://magazynbiomasa.pl/potencjal-biogazowy-w-polsce-aktualne-dane/>> (dostęp: maj 2021).
- Cire, 2017. Stan biogazowni w Polsce. <<https://www.cire.pl/artykuly/materialy-problemowe/121066-stan-biogazowni-w-polsce>> (dostęp: maj 2021).
- Fei Q., Guarnieri M.T., Tao L., Laurens L.M.L., Dowe N., Pienkos P.T., 2014. Bioconversion of natural gas to liquid fuel: Opportunities and challenges. *Biotechnology Advances*, 32(3): 596–614. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2014.03.011.
- F.O. Licht's World Ethanol & Biofuels Report, 2020. *IHS Markit*, 13(23). ISSN 1478-5765.
- Franchi G., Capocelli M., De Falco M., Piemonte V., Barba D., 2020. Hydrogen Production via Steam Reforming: A Critical Analysis of MR and RMM Technologies. *Membranes*, 10(1): 10. DOI: 10.3390/membranes10010010.
- Glebova O., 2013. Gas to Liquids: Historical Development and Future Prospects. *Oxford Institute for Energy Studies*. ISBN 978-1-907555-84-8.
- JGC Holdings Corporation, GTL Plant. <<https://www.jgc.com/en/projects/054.html>> (dostęp: czerwiec 2022).
- Shell, Pearl GTL. <[https://www.shell.com.qa/en\\_qa/about-us/projects-and-sites/pearl-gtl.html](https://www.shell.com.qa/en_qa/about-us/projects-and-sites/pearl-gtl.html)> (dostęp: maj 2021).

### Akty prawne i dokumenty normatywne

- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych.
- Ustawa z dnia 19 lipca 2019 r. o zmianie ustawy o biokomponentach i biopaliwach ciekłych oraz niektórych innych ustaw (Dz.U. z 2019 r. poz. 1527).



Dr inż. Jan LUBOWICZ  
Adiunkt w Zakładzie Zrównoważonych Technologii Chemicznych  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [jan.lubowicz@inig.pl](mailto:jan.lubowicz@inig.pl)