

Dr inż. Krzysztof Biernat, prof. ndzw., Szef Pionu Paliw Płynnych i Biogospodarki, Przemysłowy Instytut Motoryzacji



Paliwa alternatywne.

Wybrane technologie wytwarzania paliw alternatywnych - cz. 2

Omówienie technologii otrzymywania paliw alternatywnych znacznie przekraczałoby możliwą do przyjęcia objętość prezentowanego materiału. Stad też skupiono się na ogólnym przedstawieniu wybranych technologii, obiecujących w zakresie stanu rozpoznania i możliwości ich wdrażania.

■ Procesy zgazowania i pirolizy

Aktualnie, w zakresie przetwarzania substancji odpadowych, głównie na cele energetyczne, znane są powszechnie technologie oparte w zasadzie na procesach zgazowania lub pirolitycznych i ich odmian, prowadzących do otrzymania i przetworzenia katalitycznego lub fermentacji w określonych warunkach gazu syntezowego lub popirolitycznego bezpośrednio lub też wzbogaconego o wodór na przykład w dwustopniowym procesie hydropirolizy. Uwzględniając rozpoznanie przebiegu procesów zgazowania, niektóre źródła określają gaz syntezowy pochodzący z tych procesów jako uniwersalny nośnik energii. Możliwość wykorzystywania gazu syntezowego, a nawet popirolitycznego jako surowca do wytwarzania paliw alternatywnych

lub jako nośnika energii w tak zwanym systemie rafinerii gazu syntezowego, przedstawiono na rys. 3.

Znane są instalacje do zgazowania substancji odpadowych i bezpośrednie wykorzystania otrzymanego gazu syntezowego jako nośnika energii, gdzie stosując powietrze jako czynnik zgazowujący, w reaktorze, substancje odpadowe poddawane są kolejno procesom cząstkowym, to jest suszeniu, rozkładowi termicznemu (pirolizie), a następnie spalaniu produktów rozkładu wraz z zgazowaniem karbonizatu. Istotą realizowanego procesu jest kontrolowany przebieg procesu niepełnego utleniania w komorze zgazowującej, pozwalające na zadawanie strefowo określonych wartości temperatury procesu oraz geometrii złoża, tak aby spełnione zostały warunki dla reakcji Boudouarda, przy jednoczesnym niedomiarze czynnika zgazowującego i nadmiarze

węgla w trakcie trwania procesu. Tak realizowany proces pozwala na uzyskanie gazu procesowego zawierającego metan, wodór i tlenek węgla, a odpadem po procesowym jest popiół. Efektem prostego procesu zgazowania, poza odpadowym popiołem, jest gaz o stosunkowo niskiej wartości opałowej rzędu (4...6) MJ/Nm³. Gaz ten kierowany jest do komory spalania tak skonstruowanej, że możliwe jest uzyskanie temperatury powyżej 850°C, (około 1000°C) przez czas nie mniejszy niż 2 s, co jest zgodne z obowiązującymi przepisami w zakresie ochrony środowiska. Zastosowanie tej technologii może doprowadzić do:

- redukcji emisji szkodliwych substancji do atmosfery nawet do 99%, możliwej do osiągnięcia poprzez zastąpienie kotłów węglowych proponowaną technologią, w której zostanie zredukowana

- emisja do atmosfery: NO_x do 60%, SO_2 do 99,99% i pyłu do 98%,
- zagospodarowania odpadu w miejscu jego powstawania,
 - minimalnej ilości popiołów poprocesowych, ponieważ przy rocznym przerobie surowca to jest około 10 000 Mg, powstaje do 100 Mg popiołu odpadowego.

Produkty spalania gazu poprocesowego kierowane są do kotła odzysku energii na sposób ciepła, gdzie wytwarzana jest para wodna wykorzystywana jako nośnik ciepła technologicznego i bytowego. Schłodzone spaliny kierowane są do układu odpylania i odsiarczania, który zapewnić ma wychwycenie związków siarki, chloru i fluoru oraz pyłu, do wymaganego poziomu. Rozwiązanie to oparte jest na technologii półsuchej, polegającej na myciu strumienia spalin mączką wapienną, stąd też pozostałości poprocesowe, stanowiąc odpad kwalifikowany jako odpad niebezpieczny, muszą być niestety składowane. Odpad ten jednak, po odpowiedniej obróbce, mógłby być użyty do kompostowania bądź przeznaczony na cele budowlane.

Istnieje cały szereg rozwiązań, w których stosowane są procesy zgazowania, charakteryzujące się wyższą sprawnością konwersji energii wiązań gazów poprocesowych na energię w formie użytecznej, w tym poprzez stosowanie tak zwanych procesów przedpaleniskowych. Istnieją także technologie umożliwiające prowadzenie procesu pirolitycznego w sposób równoległy, w dwu komorach procesowych. W komorze pierwszej następuje zgazowanie wstępne, bez-tlenowe, a w drugiej piroliza (rozkład termiczny) w atmosferze wzbogaczonej w wodór, z gazu syntezowego uzyskanego w pierwszej komorze reakcji. Konieczne w tym przypadku staje się zastosowanie rozwiązań technologicznych w zakresie przygotowania wsadu surowcowego, polegających na odpowiednim rozdrobieniu surowca, jego odpowietrzenie w układzie cyklonowym, a następnie dostarczanie do komory pierwszej reaktora. Układ oczyszczania gazu syntezowego, stanowiącego końcowy produkt powinien być wyposażony w dodatkowy moduł z dobranym wypełnieniem, umożliwia-

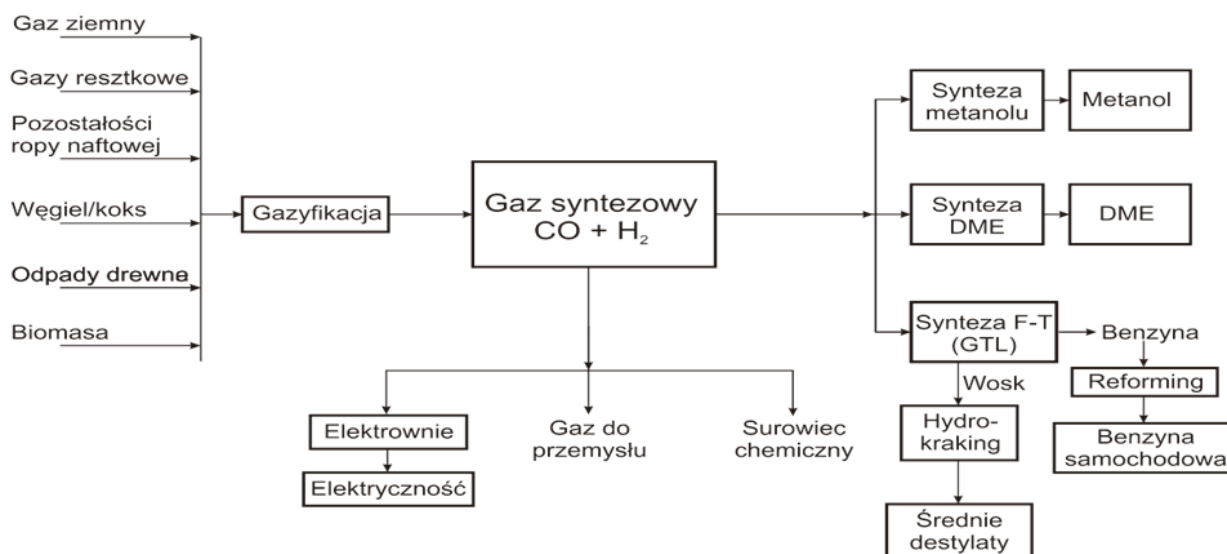
jący w temperaturze 1100°C, rozkład wysoko cząsteczkowych pozostałości popirolitycznych.

Procesem aktualnie wdrażanym jest proces plazmowego zgazowania odpadów, a następnie syntezy produktów zgazowania w oparciu o modyfikowany proces FT (synteza Fischer-Tropscha), prowadzący do otrzymywania paliw lotniczych spełniających wymagania „Jet” oraz wysokojakościowego oleju napędowego. Proces ten wdrażany jest przez firmę „SOLENA GROUP” dla British Airways.

■ Procesy HTU i HDO

Interesującym z punktu prowadzenia procesów otrzymywania paliw alternatywnych, jest proces mieszczący się w grupie procesów BtL, a nawet WtL, określane jako proces HTU (*HydroThermal Upgrading*), bazujący na depolimeryzacji i odtlenianiu biomasy za pomocą hydrolizy i rozkładu. Proces hydropirolizy polega na tak zwanym „ogniowym” rozbiciu struktury biomasy na mniejsze elementy i odbywa się w obecności wodoru. W procesach HTU biomasę zmienia

RAFINERIA GAZU SYNTEZOWEGO



Rys. 3. Schemat możliwości otrzymywania i wykorzystywania gazu syntezowego

się wykorzystując wodę pod wysokim ciśnieniem 100...200 atm. w wysokiej temperaturze rzędu 300...360°C przy czasie reakcji wynoszącym 5...20 min. W tym czasie roślinne struktury komórkowe zostają rozpuszczone, a następujące po sobie reakcje zmieniają ją w specyficzną biosurówkę. Produkt ten jest podobną strukturalnie do ropy naftowej cieczą, składającą się głównie z węglowodorów, ale także innych, zawierających duże ilości tlenu, związków organicznych. Taka biosurówka jest niemieszalna z wodą oraz posiada stosunkowo wysoką wartość energetyczną wynoszącą 30...35 MJ/kg. Procentowa zawartość tlenu w porównaniu do węgla i wodoru wynosi 10...18%. Zazwyczaj proces odbywa się w dwóch różnych reaktorach. Sprawność takiego procesu oblicza się na 55%, a planuje, że w przyszłości zwiększy się jeszcze o 2%.

Powyżej wymieniona biosurówka nadaje się do wykorzystania w celu:

- pozyskiwania energii elektrycznej
- produkcji paliw do silników o zapłonie samoczynnym poprzez katalityczne hydroodtlenianie (HDO).

Możliwy do uzyskania produkt, jako olej napędowy HTU z dużym prawdopodobieństwem nadawał się będzie jako dodatek do paliw, a także jako samostne biopaliwo II generacji. Proces ten jest odpowiedni zarówno do przemiany suchej, jak i bardzo mokrej biomasy, takiej jak: resztki z przetwórstwa spożywczego, rolniczego, czy leśnego. Biorąc pod uwagę możliwości użycia mokrej biomasy to jest taniego materiału wsadowego pozyskiwanego z odpadów, bardzo możliwym jest, że akurat ten typ biomasy będzie głównie wykorzystywany do procesów HTU w celu pozyskania substratów energetycznych. W efekcie tego procesu możliwe jest uzyskanie:

- 45% biosurówki
- 25% gazu (w 90% ditlenku węgla)
- 20% wody poprocesowej
- 10% rozpuszczonych związków organicznych (kwas etanowy (octowy), etanol).

Lekka biosurówka nie zawiera żadnych związków mineralnych i z powodzeniem może zostać poddana procesom hydrodeoksydacji. Ciężka może zostać użyta jako paliwo w elektrociepłowniach bądź elektrowniach, a także częściowo poddana procesom HDO.

Technologia HTU jest ciągle w fazie eksperymentalnej. W szczególności dalszych badań wymaga przetwarzanie biosurówki w celu wytworzenia paliwa oraz użycia paliw powstałych z procesów HTU w silnikach stosowanych w samochodach.

Do procesów HTU nadaje się zarówno sucha biomasa, w postaci odpadów drzewnych, jak i biomasa mokra, bądź też bardzo mokra. Możliwość przeróbki mokrej biomasy bezpośrednio na surówkę wykorzystywaną do produkcji paliw do silników o zapłonie samoczynnym daje technologii tej dużą przewagę nad innymi, procesującymi wyłącznie biomasę wysuszoną. Wykorzystanie biomasy o dużej zawartości wody może nastąpić w dwojaki sposób: zostanie zeszkładowana na wysypisku odpadów, a następnie rozłożą się bądź też zostanie poddana przeróbce termicznej poprzez hydropirolizę biomasy (proces HTU). W skutek dużej zawartości wody w odpadach proces ten jest stosunkowo efektywny energetycznie ($\eta_g = 79\%$).

Procesy HTU są czystsze od konwencjonalnych sposobów pozyskania paliwa do silników o zapłonie samoczynnym, tj. procesy produkcyjne emitują do atmosfery dużo mniejsze ilości gazów cieplarnianych. Według danych literaturowych, przy wytwarzaniu produktów HTU z mokrej biomasy emisja ditlenku węgla, powstała przy produkcji energia 1 MJ z paliwa, wynosi zaledwie 35% tej, która powstaje w wyniku rafinacji prowadzącej do otrzymania oleju napędowego metodami konwencjonalnymi. Użycie suchej biomasy doprowadzić może nawet do 90% redukcji gazów cieplarnianych. Dodatkowo procesy produkcyjne nie wytwarzają żadnych pozostałości mo-

gących zanieczyszczać powierzchnię ziemi w okolicach wytwórni.

Porównując wytwarzanie ditlenku węgla w procesach produkcyjnych paliw ze źródeł kopalnych oraz niektórych biopaliw I i II generacji, otrzymywanie oleju napędowego z procesów HTU ma prawie najkorzystniejszy bilans emisji WTW (*well-to-wheel* - jest to bilans emisji powstałej nie tylko w wyniku spalania paliwa, ale biorący pod uwagę również proces jego wytwarzania, począwszy od pozyskania surowca ze źródła). Proces HTU znajduje się w stosunkowo wczesnej fazie rozwoju, dlatego też pełny szacunek kosztów pozyskania paliwa jest trudny do obliczenia.

Lekka biosurówka może zostać użyta do pozyskania biopaliw na potrzeby transportu na szeroką skalę, jednakże mieszanina taka wymaga odpowiedniej przeróbki w celu otrzymania wysokiej jakości produktów wypuszczanych na rynek. Obecność nadmiaru tlenu zawartego w związkach tworzących powyższą mieszaninę zmniejsza jakość otrzymanego paliwa. Ulepszenie może zostać osiągnięte dzięki procesom hydrodeoksydacji (HDO, zaliczanej do metod hydrokonwersji), która z przebiegu jest podobna do procesów hydroodsiarczania, wykorzystywanych w rafinacji ropy naftowej. Uszlachetnianie wodorowe jest rozwiniętą praktyką rafineryjną, w której wykorzystywany jest zwykle siarczkowy katalizator w obecności wodoru, w celu usunięcia zbędnych atomów, takich jak: siarka, azot, tlen oraz metale z ropy naftowej. W procesach tych reakcje hydroodsiarczania (HDS) hydrodenitryfikacji (HDN), hydrodeoksydacji (HDO) oraz hydrodemetalizacji (HDM) odbywają się jednocześnie. Gdy zawartość tlenu w ropie staje się dostatecznie niska, reakcje HDO stają się drugorzędnymi w całym procesie.

W hydrokonwersji biopaliw proces HDO staje się najważniejszym z powodu wysokiej zawartości tlenu w roślinach. Warunki dla procesów HDO biopaliw są podobne do tych, które

występują podczas rafinacji ropy naftowej. Jednakże surowiec musi zostać najpierw poddany przeróbce w niskiej temperaturze (250°C) w celu uniknięcia polimeryzacji oleju w temperaturze wyższej (400°C) podczas drugiej fazy.

Reakcje w procesie HDO są wysoce egzotermiczne (emitują duże ilości ciepła do otoczenia) i powodują przyrosty temperatury rzędu 5-15 K. Procesy te odbywają się w temperaturze wynoszącej 350-450°C pod ciśnieniem 30-150 atm. Charakteryzują się wysokim zużyciem wodoru, które wynosi ok. 20% (v/v) mieszanki, co stanowi ponad dwukrotną wielkość w porównaniu do typowych procesów hydrokonwersji. Dla porównania ropa naftowa, jako mieszanina węglowodorów i innych związków organicznych, zawiera zaledwie 0,005-1,2% (v/v) tlenu. Pochodząca z procesów przemiany HTU biosurówka zawiera aż 10-18% (v/v) tego pierwiastka w różnych związkach organicznych wchodzących w jej skład. W celu wytworzenia paliw najwyższej jakości należy więc pozbyć się całkowicie tlenu z mieszanki.

Przebieg reakcji HDO dla związków typu triglicerydów można opisać w następujący sposób: gliceryd kwasu karboksylowego reaguje z cząsteczkami wodoru w obecności odpowiedniego katalizatora przechodzi w ciekłe węglowodory parafinowe o wzorze sumarycznym C_nH_{2n+2} , propan oraz wodę. W wyniku procesów deoksydacji na związkach organicznych głównymi

mi produktami są zatem ciekłe węglowodory parafinowe. Węglowodorowe produkty tych reakcji mogą stanowić paliwo o wysokiej jakości do zastosowania w transporcie. Jakość ta w zupełności rekompensuje koszty reakcji HDO na biosurówce.

Produkty otrzymane z procesów hydrodeoksydacji biosurówki nadają się do szerokiego zastosowania energetycznego oraz transportu, ponieważ nośniki energii powstające w wyniku skojarzonej technologii HTU i HDO charakteryzują się:

- znaczącą redukcją emisji związków szkodliwych ze spalin
- spełnianiem wysokich wymagań technicznych stawianych przez producentów motoryzacyjnych
- brakiem zawartości siarki, węglowodorów aromatycznych oraz tlenu
- dużą trwałością (nie zawierają związków nienasyconych)
- niską rozpuszczalnością w wodzie
- możliwością mieszania ich w znaczących ilościach z europejskim olejem napędowym.

■ Proces termolizy niesegregowanych i nieoczyszczonych odpadów poliolefinowych

Proces termolizy niesegregowanych i nieoczyszczonych odpadów po-

liolefinowych, prowadzący do powstania ciekłych frakcji węglowodorowych, których mieszaniny spełniają wymagania europejskich norm na paliwa płynne został opracowany i opatentowany, przez firmę Hańderek Technologies, przy współpracy z Przemysłowym Instytutem Motoryzacji. Jako surowce w tej technologii mogą być stosowane odpady, których nie daje się poddać innym metodom recyklingu materiałowego. Mogą to być np. torebki foliowe, zanieczyszczone folie, różnego rodzaju opakowania konsumenckie w tym wielomateriałowe oraz odpady z przemysłu. Najodpowiedniejszymi materiałami są polietylen i polipropylen, a także polistyren, natomiast należy unikać polichloroku winylu i poliuretanów.

W przeciwieństwie do innych, powszechnie znanych technologii termicznego upłynniania polimerów takich jak piroliza, piroliza katalityczna, czy zgazowanie w połączeniu z syntezą Fischera-Tropscha, proces ten nie jest realizowany w warunkach izotermicznych. Reaktor, w którym realizowane jest upłynnianie polimerów, pracuje na zasadzie destylacji reaktywnej bez konieczności wprowadzania katalizatorów. Wzdłuż reaktora, podobnie, jak jest w kolumnie rektyfikacyjnej, występuje gradient temperatury, w granicach od 500°C do 360°C. Dzięki takiemu rozwiązaniu możliwe jest uzyskanie produktu ciekłego o temperaturze wrzenia do 360°C, czyli o temperaturze wrzenia charakterystycznej dla produktów uzyskiwanych z frakcjonowania ropy naftowej pod ciśnieniem atmosferycznym.

Uzyskany z reaktora upłynniania produkt ciekły zawiera duże ilości węglowodorów nienasyconych, co ogranicza jego stabilność. Z tego względu musi być poddany uwodornieniu. Uwodornienie węglowodorów nienasyconych standardowo realizowane jest za pomocą wodoru i w warunkach wysokiego ciśnienia, co wiąże się ze znacznymi kosztami. Istotną nowością tej technologii jest prowadze-

”

Przyszłość alternatywnych nośników energii dla środków transportu, w tym biopaliw i biopłynów (bioliquids) do urządzeń stacjonarnych zależeć będzie od wielu czynników. Głównym uwarunkowaniem stanowi dostępność surowców i skuteczność zarówno technologii wytwarzania jak i też bezpośredniej eksploatacji oraz co najważniejsze obniżenie emisji gazów cieplarnianych w tym głównie ditlenku węgla, w całym cyklu LCA (Life Cycle Assessment)

nie procesu uwodornienia pod ciśnieniem atmosferycznym w atmosferze gazu syntezowego o dobranym składzie tlenu węgla i wodoru. Umożliwia to znacząco obniżyć koszty procesu związane m.in. z doбором materiałów i budową instalacji ciśnieniowej. Uwodorniony produkt ciekły jest następnie rozdzielany w kolumnie destylacyjnej do frakcji węglowodorowych, charakterystycznych dla oleju napędowego oraz benzyn.

Wydajność procesu jest bardzo wysoka. Z odpadowego materiału polimerowego około 90% produktów końcowych stanowią węglowodory ciekłe o temperaturze wrzenia poniżej 360°C. Około 8% to produkt gazowy o wysokiej wartości opałowej, który może służyć do pozyskiwania ciepła i gazu syntezowego na potrzeby procesu, zaś produkt uboczny (do 2%) stanowi suchy karbonizat,

■ Wnioski

Przyszłość alternatywnych nośników energii dla środków transportu, w tym biopaliw i bioptynów (*bioliquids*) do urządzeń stacjonarnych zależy będzie od wielu czynników. Główne uwarunkowanie stanowi dostępność surowców i skuteczność zarówno technologii wytwarzania, jak i też bezpośredniej eksploatacji oraz co najważniejsze obniżenie emisji gazów cieplarnianych w tym głównie ditlenku węgla, w całym cyklu LCA (*Life Cycle Assessment*). Uwzględniając stopień rozwoju różnych technologii przetwarzania odpadowej biomasy, wydaje się że najbardziej skuteczne i efektywne mogą być technologie zgazowania nie tylko odpadowej biomasy w celu wytwarzania biopaliw w procesach BtL, ale również procesy zgazowania odpadów przemysłowych, głównie tworzyw sztucznych, prowadzących do wytwarzania paliw alternatywnych w procesach WtL, co preferuje łącznie prowadzenie procesów xTL, jako procesów istotnie wpływających na po-

prawę stanu środowiska. Wydaje się więc, że gaz syntezowy w przyszłości może być traktowany jako uniwersalny nośnik energii. Potwierdzenie tej tezy mogą stanowić procesy fermentacji gazu syntezowego, umożliwiające otrzymywanie biotetanolu oraz innych węglowodorów od C₂ do C₅, to jest kwas etanowy (octowy), izopropanol, dimetyloketon, 2,3-butanodiol, butan, izobutan, kwas butanodiowy (bursztynowy), także struktur izoprenowych istotnych w procesach gospodarki o obiegu zamkniętym. Jak już wspomniano w zakresie wytwarzania paliw alternatywnych, przy istotnym współdziałaniu zespołu autora, firma Hańderek Technologies opracowała i aktualnie wdraża opatentowaną już technologię termolizy odpadów z tworzyw sztucznych, która w warunkach ciśnienia atmosferycznego pozwala na otrzymywanie frakcji węglowodorowych mogących spełniać komponenty zarówno benzyn silnikowych, jak i olejów napędowych zgodnych z wymaganiami jakościowymi europejskich norm przedmiotowych na paliwa silnikowe, jako „drop in alternative fuels”. Za perspektywiczną także można również uznać katalizowaną technologię wytwarzania gazu syntezowego z odpadowego ditlenku węgla i pary wodnej, która także wykazuje istotnie negatywny wpływ na zmiany klimatyczne. Dlatego też należy dążyć do opracowania efektywnych technologii procesów zgazowania dowolnych surowców odpadowych, oczywiście z uwzględnieniem biomasy, dla uzyskania nośników energii adaptowalnych przez współczesne silniki, zarówno transportowego, jak i stacjonarnego przeznaczenia.

Bibliografia:

[1] *Technology Roadmap. Biofuels for Transport*. Wyd. OECE/IEA, Paryż 2011 r.
[2] Biernat K.: *Biopaliwa - definicje i wymagania obowiązujące w Unii Europejskiej*, „Czysta Energia” nr 10, październik 2010 (s. 25-28).

[3] Biernat K.: *Rozwój technologii wytwarzania biopaliw*. „Czysta Energia” nr 11, listopad 2010 (s. 33-36).

[4] Biernat K.: *Środowiskowe i energetyczne uwarunkowania technologii biopaliwowych*. Wydawnictwo Forum Partnerstwa Regionalnego, Warszawa styczeń 2011 r.

[5] Biernat K.: *„Uwarunkowania eksploatacyjne i dystrybucyjne biopaliw w świecie”*, „Paliwa Płynne” nr 7/2011, s.39-43.

[6] Biernat K., Gis W.: *GtL (Gas to Liquid) processes*. *Silniki Spalinowe* 1/2012 (148) poz. 124.

[7] Samson-Bręk I., Biernat K.: *Processing of municipal waste and plastic for liquid fuels - WtL technology*. *Silniki Spalinowe* 1/2012 (148) poz.131.

[8] Biernat K.: *Prospective Biofuels, Rozdział 1 w monografii pod redakcją K. Biernat „Biofuels, Status of Development”*, Wydawnictwo INTECH, 2018r.

[9] Rostek E., Biernat K.: *Analysis of the Quality Parameters of Selected Motor Biofuels Taking into Account the Current Requirements of the Worldwide Fuel Charter*. *Silniki Spalinowe* 2012

[10] Fishman D., Majumdar R., Morello J., Pate R., Yang J., *National Algal Biofuels Technology Roadmap*, U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, biomass Program, U.S. DOE 2010.

[11] Gray B. H., *Solar Fuel*, w: *Engineering&Science* no. 3, 1997.

[12] Li G., Kong L., Wang H., Huang J., Xu J., *Application of hydrothermal reaction in resource recovery of organic wastes*, State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, No. 1239 Siping Road, Shanghai 200092, China.

[13] Helsen L., Bosmans A., *Waste-to-Energy through thermochemical processes matching waste with process*, Department of Mechanical Engineering, KULeuven, 3001 Heverlee, Belgium.

[14] Bernstein M., Woods M., *American Chemical Society, "Debut of the first practical 'artificial leaf'.*, w: *EurekaAlert!*.

□