

NOWE BIOPALIWA SYNTETYCZNE (II GENERACJI) DO ZASTOSOWANIA W SILNIKACH TURBOODRZUTOWYCH ORAZ RAKIETOWYCH SILNIKACH NA PALIWO CIEKŁE

Grzegorz Rarata
Instytut Lotnictwa

Streszczenie

W artykule zwrócono uwagę na wykorzystanie nowych, syntetycznych biopaliw (II generacji) do zastosowania w turbinowych silnikach lotniczych oraz raketowych silnikach na paliwo ciekłe. Zaznaczono, że alternatywą dla współcześnie stosowanych paliw węglowodorowych w lotnictwie oraz technice raketowej, pochodzących z przeróbki ropy naftowej, są właśnie paliwa syntetyczne opisanego typu. Dowodzi tego choćby zaangażowanie krajów tak wysokorozwiniętych jak Stany Zjednoczone, które zainwestowały znaczne fundusze w programy badawczo-rozwojowe szukania nowych paliw alternatywnych. USA są także pierwszym krajem na świecie, który rozpoczął regularną produkcję biopaliwa drugiej generacji do zastosowania w turbinowych silnikach lotniczych. Paliwo to spełnia wymogi międzynarodowych standardów ASTM (Bio-SPK, Synthetic Paraffinic Kerosene).

Wstęp

Po II wojnie światowej, z uwagi na niskie koszty ropy naftowej, zgromadzone zapasy strategiczne paliw oraz małą „świadomość ekologiczną”, problem paliw alternatywnych praktycznie nie istniał, aż do czasu pierwszego kryzysu paliwowego, czyli lat 70-tych ubiegłego wieku. Odżyła wówczas koncepcja wykorzystania olejów roślinnych, jako biosurowców do wytwarzania ekologicznych paliw, olejów smarnych oraz rozpuszczalników. Obecnie ocenia się, że lotnictwo na całym świecie (włączając w to General Aviation, wszystkie loty rejsowe oraz wojskowe) co pięć minut zużywa około 2,5 mln litrów paliw pochodzenia petrochemicznego [1]. W przybliżeniu jest to objętość basenu pływackiego o olimpijskich rozmiarach!

W artykule przedstawiono koncepcję nowego, modyfikowanego biopaliwa lotniczego II generacji, do zastosowań w silnikach turboodrzutowych oraz raketowych silnikach na ciekłe paliwo. Jest to syntetyczne biopaliwo, a więc II generacji, powstałe w skutek konwersji na drodze hydrokrakingu katalitycznego oleju roślinnego (np. oleju z lnianki, czyli trójglicerydów oraz wolnych kwasów tłuszczowych) do mieszaniny odpowiednio krótkich węglowodorów. Paliwo takie zostało przetestowane m.in. podczas ostatnich, demonstracyjnych lotów. Stwierdzono, że pozwala ono uzyskać następujące, wymierne korzyści:

- radykalne zmniejszenie emisji, w stosunku do aktualnie eksploatowanej ropy lotniczej (Jet A oraz RP-1), CO₂, cząstek stałych oraz lotnych węglowodorów [2]

- obniżenie kosztów eksploatacji samolotów oraz raket napędzanych silnikami turbinowymi (proponowane biopaliwo powinno charakteryzować się lepszymi własnościami smarnymi aniżeli tradycyjna nafta lotnicza, co może przedłużać żywotność instalacji zasilającej silnika turbinowego)
- zwiększenie bezpieczeństwa (nowe paliwo odznaczać się będzie większą podatnością na procesy biodegradacji oraz niższą toksycznością i palnością w stosunku do paliw pochodzenia całkowicie petrochemicznego)
- zwiększenie konkurencyjności silników lotniczych oraz raketowych zasilanych takim paliwem
- ożywienie koniunktury w przemyśle wytwarzającym olej z lnianki i współpracującymi z nim gałęziami rolnictwa (m.in. poprzez wykorzystanie ziem leżących odłogiem i ziem skażonych, nienadających się na produkcję żywności).

Z ogólnie dostępnych informacji wynika, że nad zagadnieniem praktycznego wykorzystania biopaliwa tego typu pracują przede wszystkim specjaliści amerykańscy (Honeywell UOP, Boeing) a także europejscy (Rolls-Royce, Airbus) – uzyskując bardzo obiecujące rezultaty. Najbardziej aktualnie znanym w tym względzie produktem jest biopaliwo firmy Honeywell, zwyczajowo w prasie anglojęzycznej określane jako green jet fuel lub też Bio-SPK (Synthetic Paraffinic Kerosene). Firma ta opracowała swój oryginalny proces produkcji tego rodzaju paliwa w roku 2007 w ramach jednego kontraktu rządowego z DARPA (U.S. Defense Advanced Research Projects Agency) [3].

2. KONCEPCJE NOWYCH BIOPALIW DLA SILNIKÓW ODRZUTOWYCH

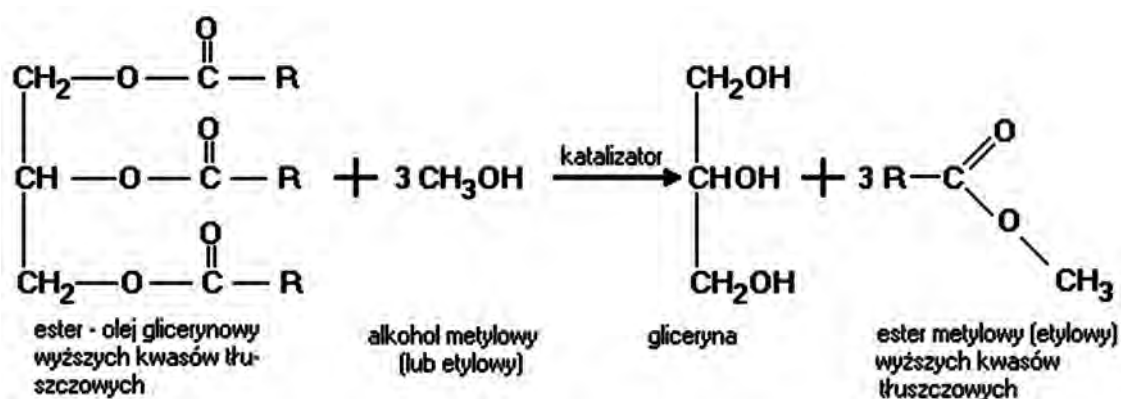
Już w 2007 roku dokonano pierwszego lotu samolotem odrzutowym całkowicie zasilanym, innym, najbardziej bodaj obecnie w Polsce znanym biopaliwem – biodieslem [4]. Jednakże biodiesel, czyli estry metylowe (lub etylowe) kwasów tłuszczowych, z wielu przyczyn, nie jest alternatywą dla samolotów o napędzie odrzutowym, operujących na dalekich trasach i na dużych wysokościach. Decydują o tym niskie cechy eksploatacyjne tego biopaliwa, zwłaszcza takie jak: jego zamarzanie już przy kilku stopniowym mrozie, słaba odporność na utlenianie (też mikrobiologiczne) w czasie przechowywania, skłonność do polimeryzacji oraz tworzenia emulsji, itp.

Pewnym rozwiązaniem powyższych problemów związanych z eksploatacją biodiesla w samolotach o napędzie odrzutowym byłoby zastosowanie specjalnych dodatków typu antyutleniaczy oraz obniżających temperaturę jego krzepnięcia. Najlepszym zaś wyjściem byłaby tutaj możliwość zastosowania mieszanin tak spreparowanego biodiesla z tradycyjnym paliwem, czyli kompozycja biopaliwa typu „drop-in” z paliwem Jet A. Jednakże nawet takie podejście nie gwarantuje odpowiednio niskiej temperatury zamarzania. Paliwo wytworzone w taki sposób posiada dużo wyższą temperaturę zamarzania aniżeli Jet A. Zaś jeszcze większy udział dodatków obniżających temperaturę zamarzania, zwłaszcza tych najnowszych, w konsekwencji przyczyni się do znacznego wydłużenia się procedur zatwierdzających takie paliwo do użytku praktycznego.

Biodiesel (bioestry) są wytwarzane z olejów i tłuszczów przy wykorzystaniu reakcji transestryfikacji (rys. 1). Proces ten zachodzi w obecności katalizatora zasadowego (NaOH, KOH), bądź kwaśnego (H_2PO_4). Istnieją dwie podstawowe (o przemysłowym znaczeniu) technologie produkcji estrów kwasów tłuszczowych: tzw. „zimna” (niskociśnieniowa), w której proces estryfikacji przebiega w temperaturach $20 \div 70^\circ C$, pod ciśnieniem atmosferycznym z użyciem katalizatorów alkalicznych oraz metoda „gorąca” (wysokociśnieniowa), w której proces zachodzi w temperaturze $240^\circ C$ oraz pod ciśnieniem około 10 MPa.

Syntetyczne zaś biopaliwa, zwane biopaliwami II generacji, czyli takie jak wspomniane Bio-SPK, posiadają cechy aktualnie użytkowanych paliw petrochemicznych, takich jak Jet A, Jet A-1 lub też RP-1. Biosurowiec służący do ich produkcji olej roślinny, uzyskiwany z roślin nie stanowiących konkurencji dla produkcji żywności [5]. To ostatnie badania wykazały, że olej lnianki

(*Camelina Sativa*) – rośliny od XIX wieku nie będącej konsumpcyjną rośliną w masowej produkcji rolniczej – jest wręcz idealnym kandydatem do tego celu [6].

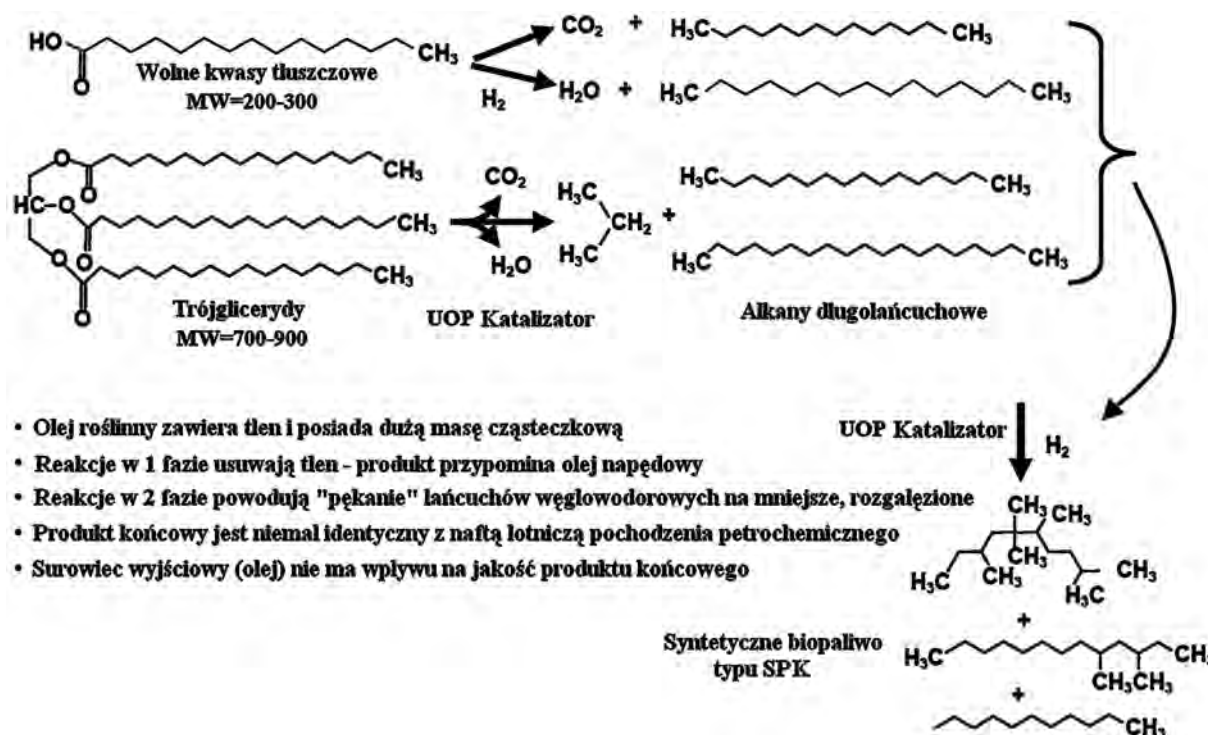


Rys. 1. Schemat reakcji transestryfikacji

Idea procesu produkcji biopaliw syntetycznych typu nafta lotnicza może być zobrazowana na przykładzie cyklu opracowanego przez Honeywell. Oparta jest ona o wykorzystanie dwustopniowego procesu katalitycznego, opracowanego przez firmę [5]. Pierwszy etap produkcji generalnie polega na katalitycznej dezoksydacji (dekarboksylacji oraz dekarbonylacji) trójglicerydów oraz wolnych kwasów tłuszczowych za pomocą wodoru (rys. 2). Drugi etap to katalityczne procesy krakingu oraz izomeryzacji (hydrodezoksygenacja, hydroizomeryzacja oraz hydrokraking). Najczęściej wykorzystuje się w tym celu mikro-porowate zeolity (takie np. jak: HZSM-5 i MCM-41) oraz mikro-mezo-porowate zeolity, ewentualnie, z dodatkową fazą katalityczną (Pt). Jednakże możliwe jest wykorzystanie tutaj różnorodnych katalizatorów, zaliczanych do czterech głównych typów. Mogą to być takie katalizatory jak: metal przejściowy na nośniku (np. wspomniana platyna), typu sit molekularnych, aktywowane aluminium oraz węgiel sodu. Poza tym na przebieg krakingu ma wpływ: aktywność katalizatora, doskonałość zetknięcia się par surowca z katalizatorom, powstawanie węgla na katalizatorze, dokładność regulacji temperatury, itp. Proces może być prowadzony pod ciśnieniem atmosferycznym lub też nieznacznie podwyższonym oraz w podwyższonej temperaturze (rzędu 300 – 500°C). Uzyskana mieszanina ciekłych związków organicznych powinna odpowiadać swoim zakresem wrzenia mieszaninie benzyny, naft i oleju napędowego.

Warto wspomnieć tutaj także o szeregu innych, istotnych czynników, przemawiających na korzyść nowoczesnych biopaliw syntetycznych. Chodzi przede wszystkim o znaczny stopień konwersji surowca (oleju roślinnego), rzędu nawet 90% w kierunku wybranego produktu. Pozwala to minimalizować ilość produktów odpadowych, z których zresztą część to po prostu paliwa należące do innej frakcji. Nie ma więc uciążliwego odpadu, takiego np. jak zanieczyszczony glicerol, powstający podczas produkcji biodiesla tradycyjną, starą metodą transestryfikacji. Nie bez znaczenia jest tu także fakt możliwości rolniczego zagospodarowania znacznych ilości nieużytków roślinnych lub też słabych gleb, poprzez wysiew właśnie takich roślin jak lnianka.

Tak więc technologia produkcji biopaliw typu SPK przypomina nieco proces produkcyjny paliw lotniczych typu FT, eksploatowany obecnie przez południowoafrykańską firmę Sasol. W obydwu bowiem technologiach w końcowym etapie obecny jest proces katalitycznego uwodorniania. Zasadniczą zaś różnicą jest surowiec wyjściowy, którym w przypadku technologii firmy Sasol jest węgiel kamienny. Rezultatem końcowym jest nieodmiennie niemal identyczny produkt, tj. wysokiej jakości paliwo lotnicze, będące mieszaniną izo-alkanów z niewielkim udziałem cyklo-alkanów. Dodatkowo, paliwo takie odznacza się bardzo wysokim poziomem czystości, temperaturą krzepnięcia poniżej - 50°C oraz brakiem zawartości siarki.



Rys. 2. Schemat produkcji biopaliwa lotniczego typu SPK [3]

3. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKO-CHEMICZNE

Nowe biopaliwo charakteryzuje się znacznie lepszymi, z punktu widzenia zastosowania jako paliwo do silników turbinowych, parametrami niż sam czysty biodiesel uzyskiwany z olejów roślinnych. Jego właściwości bowiem są zbliżone do właściwości nafty lotniczej. W tabeli nr 1 przedstawiono podstawowe parametry charakteryzujące: olej z lnianki, biodiesel, biopaliwo lotnicze SPK oraz paliwo produkowane z ropy naftowej. Należy zaznaczyć, że paliwo rakietowe RP-1 jest pod względem podstawowych cech fizykochemicznych bardzo zbliżone do paliwa Jet A (podlega nieco innemu procesowi rafinacji oraz oczyszczania, przez co posiada m.in. wyższą temperaturę zapłonu).

Tabela 1. Porównanie właściwości oleju z lnianki, estrów, otrzymanych z jego kwasów tłuszczowych (FAME) oraz paliwa typu SPK do właściwości typowej nafty lotniczej (Jet A) [3,5]

Właściwości	Olej lnianki	FAME	Jet A	SPK
Gęstość w temp. 15°C [kg/m ³]	923	~ 885	~ 800	753
Lepkość kinem. w 40°C [mm ² /s]	maks. 80	4,3..5,3	8	3,33
Wartość opałowa [MJ/kg]	37,4	37..39	42,8	44
Temperatura zapłonu [°C]	250	~ 180	~ 40	42
Liczba cetanowa	~ 39	~ 55	~ 50	~ 50
Temperatura krzepnięcia [°C]	-15	~ -5	-46	-63,5
Zawartość siarki [mg/kg]	-	-	0,3	-
Popiół [% (m/m)]	maks. 0,02	-	-	-
Zawartość wody [mg/kg]	maks. 1000	maks. 500	-	-

Parametry paliwa, określane mianem temperatury krzepnięcia oraz temperatury zablokowania zimnego filtra paliwa są niezwykle istotne dla praktycznego wykorzystania każdego paliwa ciekłego. Większość dostępnych danych eksperymentalnych jednoznacznie wskazuje, że wielkości te nie są odpowiednie dla eksploatacji paliwa typu FAME w typowych warunkach zimowych lub też lotów wysokościowych, czyli kiedy temperatura otoczenia spada znacznie poniżej 0°C [7].

Syntetyczne biopaliwo lotnicze typu, np. SPK, odznacza się wyjątkowo niską temperaturą krzepnięcia, przewyższając pod tym względem osiągi paliwa Jet A. Dla porównania, biopaliwo SPK otrzymane z oleju lnianki posiada temperaturę topnienia rzędu - 63,5°C [3]. Przewyższa tradycyjnie eksploatowane paliwo Jet A (A-1) także zresztą i pod względem stabilności termicznej, gęstości energii oraz poziomu emisji CO₂ (niższa emisja) [5]. Praktycznie nie zawiera węglowodorów aromatycznych, a jedynie łańcuchowe [2]. Dlatego też amerykański urząd standaryzacji (ASTM) aktualnie zaaprobował biopaliwo otrzymywane z olejów roślinnych typu SPK do użycia w samolotach napędzanych silnikami turbinowymi [8].

Zdaniem autora, i nie tylko, należy się liczyć z możliwościami coraz szerszej produkcji biopaliw II generacji także i w Polsce. Komisja Europejska zaś dostrzegła trzy potencjalne grupy paliw alternatywnych, które mogą osiągnąć znaczący udział w rynku paliw pędnych, a mianowicie:

- biopaliwa ciekłe w postaci bioetanolu, ETBE i biodiesla (dla najbliższych 5 lat) oraz olejów pirolitycznych,
- gaz ziemny (w średniookresowej perspektywie),
- wodór wytwarzany z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii (słonecznej, wiatrowej oraz biomasy) i zasilający ogniwa paliwowe napędzające pojazdy (w perspektywie długoterminowej).

Dlatego też wydaje się, że nie powinno być wątpliwości, że szereg podmiotów byłoby zainteresowanych podjęciem produkcji oraz użytkowaniem biopaliw II generacji opisanego typu, jednakże pod warunkiem stabilnej sytuacji (dostawy surowca oraz produktu o wysokiej jakości) oraz opłacalności produkcji. O ile w kwestii surowca sytuacja jest dość przejrzysta, to opłacalność produkcji nadal nie podlega przejrzystym, a nie tylko uprzywilejowanym warunkom kalkulacji produkcji, jak ma to np. miejsce w niektórych krajach Unii Europejskiej.

LITERATURA

- [1] Alternative Jet Fuels, *Global Aviation*, Chevron Corporation, 2006
- [2] J. Hileman, H. Min Wong, P. Donohoo, R. Stratton, M. Weiss, I. Waitz, *Life-Cycle Analysis of Alternative Jet Fuels*, Massachusetts Institute of Technology, 2008
- [3] M.J. McCall, A. Anumakonda, A. Bhattacharyya, J. Kocal, Feed-Flexible Processing of Oil-Rich Crops to Jet Fuel, *AIChE Meeting*, Chicago, 2008
- [4] Z. Pałowski, *Biofuels on the Aviation Market*, Institute of Aviation, 2008
- [5] J. D. Kinder, T. Rahmes, Evaluation of Bio-Derived Synthetic Paraffinic Kerosene (Bio-SPK), *Sustainable Biofuels Research & Technology Program*, 2009
- [6] D.T. Ehrensing, S.O. Guy, Camelina, *Oilseed Crops*, Oregon State University, 2008
- [7] W. Balicki, Z. Korczewski, S. Szczeciński, Główne kierunki rozwoju i zastosowań turbiniowych silników spalinowych, *Zeszyty Naukowe Akademii Marynarki Wojennej*, (172) 2008
- [8] G. Clark, AIA welcomes ASTM approval of jet fuel blend, *Biofuel Review*, London, 2009

Grzegorz Rarata

**A NOVEL SYNTHETIC BIOFUELS (II GENERATION) FOR THE JET ENGINES
AND LIQUID ROCKET ENGINES**

Summary

A novel technology, based on UOP's process (now commercially available, as Synthetic Paraffinic Kerosene – SPK) for green Jet fuel production has been presented. Such biofuels are known as II generation and can be made from sustainable sources of bio-derived oils. Can also be used in commercial jet aircrafts. It has been showed that main parameters of the new kind of biofuels are as high as those for the traditional jet fuel (Jet A or Jet A-1). The general mechanism for the hydrocracking decomposition of a vegetable oil triglyceride has been presented as well as the perspectives for the further development.

