



ČESKÁ ASOCIACE
PETROLEJÁŘSKÉHO PRŮMYSLU A OBCHODU

CZECH ASSOCIATION
OF PETROLEUM INDUSTRY AND TRADE

U Trati 42
100 00 Praha 10 – Strašnice

tel.: +420 274 817

404

E-mail: cappo@cappo.cz

Některé aspekty hydrogenace rostlinných olejů

Česká asociace petrolejářského průmyslu a obchodu

Milan Vitvar, Jiří Plitz, červen 2014



Obsah

- Základy současné legislativy
- „Generační“ výroby biopaliv pro motorovou naftu
- Hydrogenace rostlinných olejů
 - Společná hydrogenace olejů s fosilními palivy
 - Samostatná hydrogenace rostlinných olejů
- Ekonomika hydrogenace rostlinných olejů



1. Základy současné legislativy EU

Směrnice 2009/28/EC (RED)

- závazné cíle EU do roku 2020
 - 20 % energie vyrobené z obnovitelných zdrojů v Evropské unii
 - 10 % paliv v dopravě z obnovitelných zdrojů

Směrnice 98/70 EC (FQD) ve znění 2009/30/EC

- závazný cíl EU do roku 2020
 - redukce 6 % obsahu skleníkových plynů v životním cyklu motor.paliv

Aspekty paliv a biopaliv:

- Nárůst antropogenních emisí skleníkových plynů (+1,4 % ročně, 28 let?)
- Dominance kapalných paliv v dopravě
- Omezené zásoby rop (42 let?)
- Vzrůstají náklady na těžbu ropy
- Konkurence k produkci potravin, růst jejich cen

Připravena novela směrnic RED a FQD

- omezení biopaliv 1. generace na 6 % ? → jaký produkt k nim přidat?
- podpora vyspělých biopaliv



2. „Generační“ výroby biopaliv pro motorovou naftu

Transesterifikace rostlinných olejů

- výroba metylesteru z olejů a tuků – náhrada glycerinu metanolem (FAME)
- dávkování do motorové nafty omezeno kvalitou (7%, 10% ?)
- kritérium udržitelnosti FAME nutno zvýšit na min.50 % (modernizace)
- možnost snížení emisí „jen“ max. o 3 až 4,5 %
- relativně nízký obsah kyslíku
- nižší výhřevnost je částečně kompenzována vyšší hustotou

Hydrogenace rostlinných olejů

- ve směsi s plynovými oleji při odsíření nebo samostatně
- produkt lze dávkovat do motorové nafty prakticky neomezeně
- očekávané kritérium udržitelnosti mezi 50 a 60 %
- možnost zpracování odpadních a nepotravinářských rostlin.olejů (>80 %)

Pyrolýza biomasy s následnou hydrogenací

- vysoké teploty 400-500°C, agresivní poloprodukty

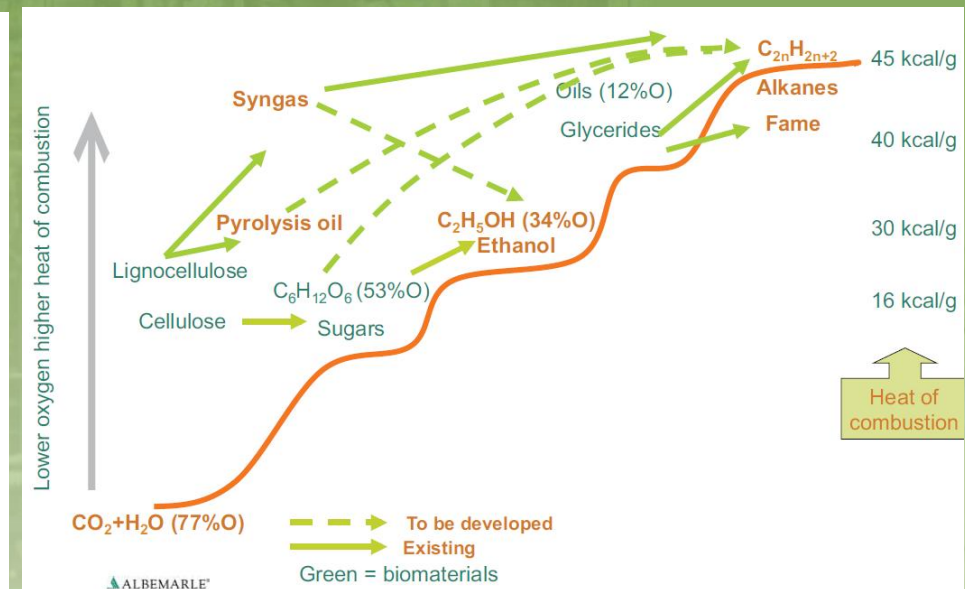
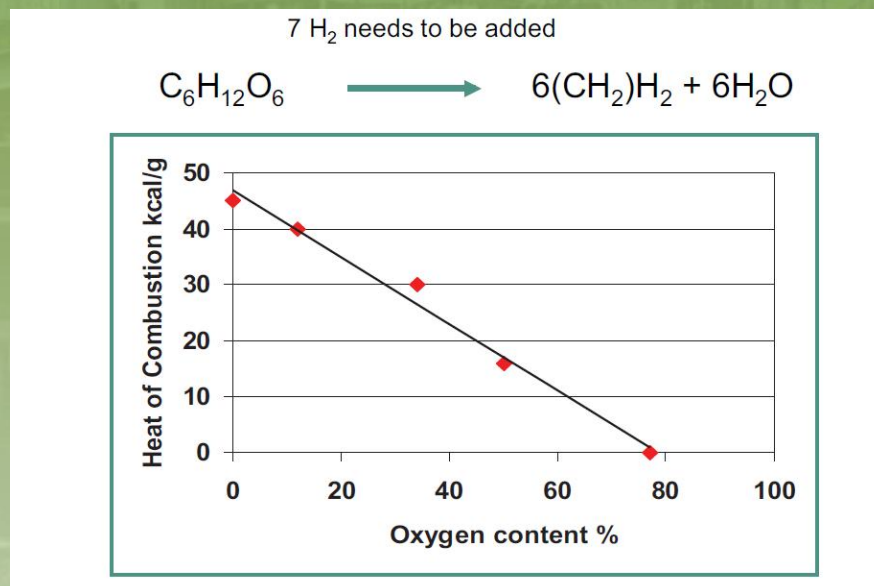
Zplyňování biomasy s Fisher Tropshovou syntézou (GTL)

- vysoké provozní a investiční náklady,
- malé výtěžky finálních produktů (destilačně vyříznout)

2. „Generační“ výroby biopaliv pro motorovou naftu

Základní problém

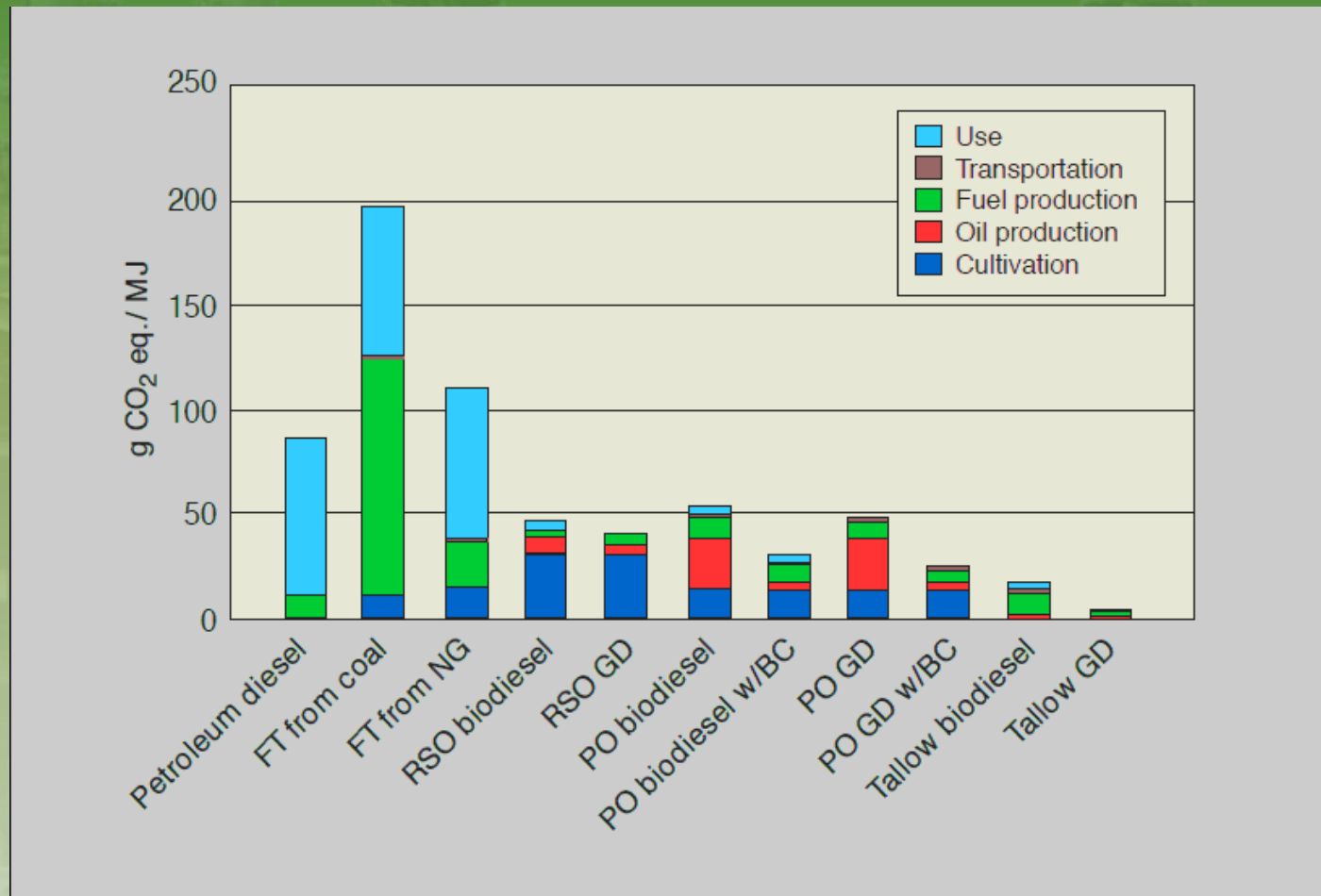
- vyšší náklady oproti fosilním palivům
- přeměna objemné biomasy na kapalinu
- odstraňování kyslíku z molekul k zvýšení energetického obsahu
- zvyšování energetického obsahu je limitováno emisemi GHG



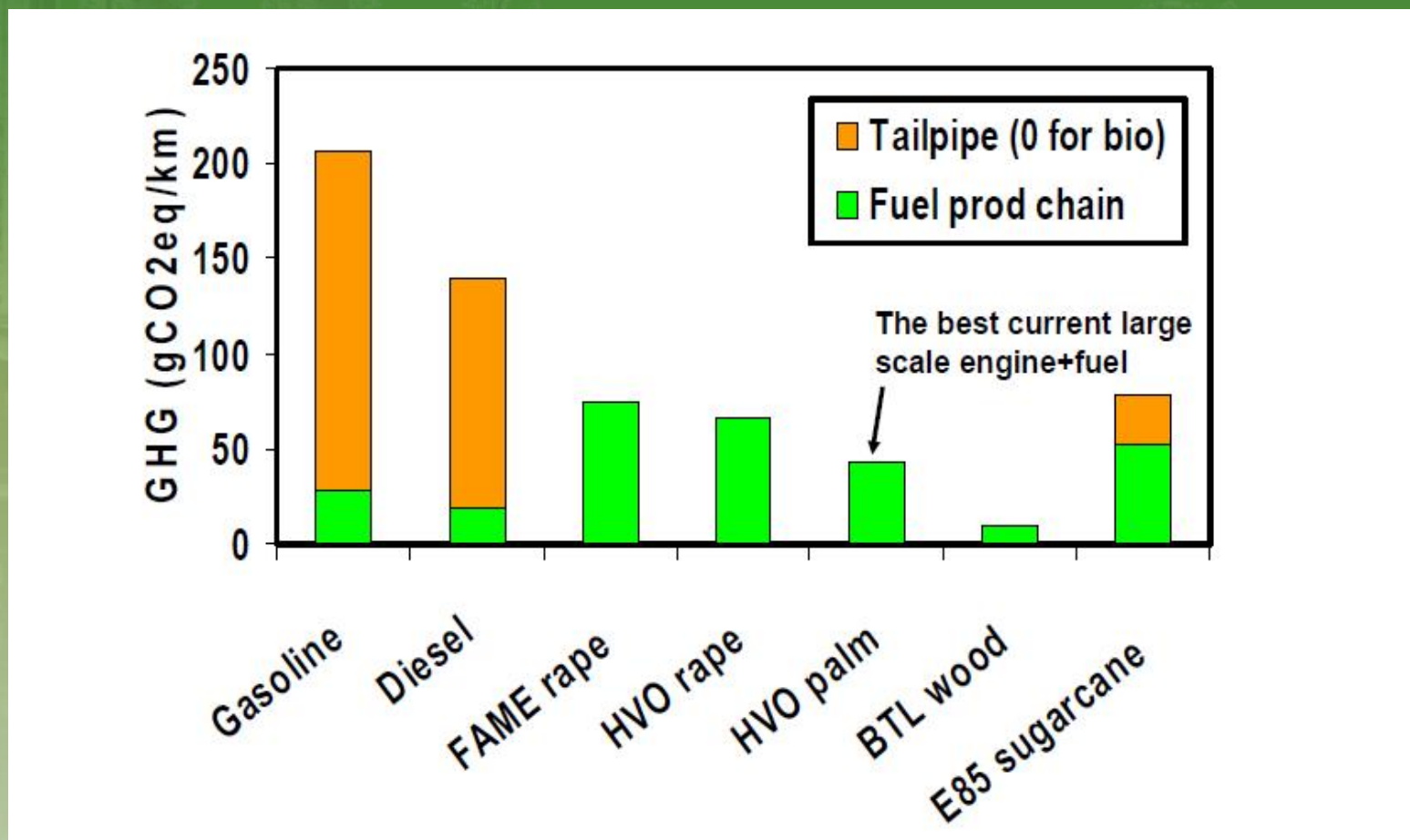
Výhodná pozice rostlinných olejů s pouze 12 % kyslíku

2. „Generační“ výroby biopaliv pro motorovou naftu

Emise GHG pro různé typy biopaliv:



3. Hydrogenace rostlinných olejů - HVO

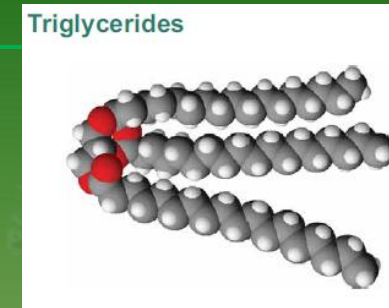


Snižování emisí GHG u typického automobilu střední třídy (zdroj: Neste Oil)



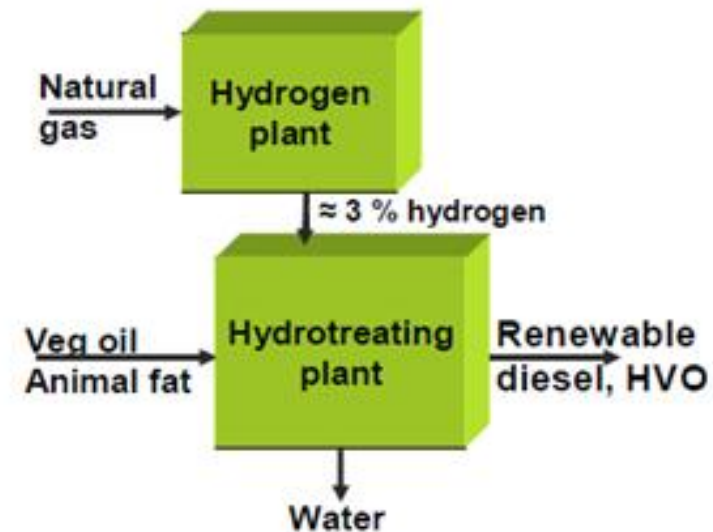
3. Hydrogenace rostlinných olejů - HVO

- přímá konverze triglyceridů na palivo typu motor.nafty
- nejvíce používaná alternativní technologie (3-4 Mt/r)
- proces velmi dobře zvládnutý, praxí ověřený
- velká pozornost se věnuje konceptu integrace výroby biopaliv do odvětví výroby fosilních paliv (koncept biorafinace)
- HVO nemá nevýhody klasické bionafty (obnovitelná nafta)



Axens IFP:	Vegan
Honywell UOP:	Green Diesel
UPM:	BioVerno
Ecopetrol:	Biocetano
Petrobras:	H-bio
Neste Oil:	NExBTL™
ConocoPhillips:	Renewable Diesel

Syntroleum
Cetane Energy LLC
Nippon Oil
BP





3. Hydrogenace rostlinných olejů

3.1. Společná hydrogenace olejů s fosilními plynovými oleji

Stávající jednotky lze přizpůsobit

- *relativně malé investiční náklady,*
- *riziko inhibice aktivity katalyzátoru (vznik CO)*
- *vyšší spotřeba vodíku, vyšší exotermicita a vyšší delta T,*
- *cirkulace CO s okružním plynem, horší reologické vlastnosti*
- *negativní vliv na odsíření*
(*horší parciální tlak vodíku, blokování katalytických center*)
- *výstup biosložky je cca 85 % vstupujícího množství (jak měřit?)*
- *doporučuje se začít s přídavkem 3 až 5 %*
- *doporučuje se inženýrský přepočítání a konzultace s výrobcem katalyzátoru*
- *zvyšování obsahu VO může vést k technologickým problémům*

Doporučované reakční podmínky:

T: 350 °C, P: ≥ 45 barg, LHSV = 1,5 h⁻¹,
poměr plynu k surovině 500 Nm³/m³



3. Hydrogenace rostlinných olejů

3.2. Společná hydrogenace olejů s fosilními plynovými oleji, > 20%

- *další zvýšení spotřeby vodíku o 300 – 400 Nm³/m³ suroviny,*
- *nutno upravit přívod čistého vodíku*
- *rychlejší deaktivace katalyzátoru a výskyt tlakové ztráty*
- *vyžaduje speciálně „ušitý“ katalyzátor*
- *vyšší výskyt vody, propanu, CO, CO₂, metanu*
- *pokles parciálního tlaku vodíku vlivem cirkulace CO, CO₂, metanu*
- *CO se přednostně sorbuje na katalyzátoru (horší odsíření)*
- *snížení životnosti katalyzátoru*
- *vyšší zátěž aminové vypírky a Clause na přeměnu sulfanu*
- *možné koroze v zařízení účinkem volných mastných kyselin*

Obecně probíhají reakce:

HDO – hydrodeoxygenace (hydrogenolýza - H₂O),

HDX – hydrodekarboxylace - CO₂),

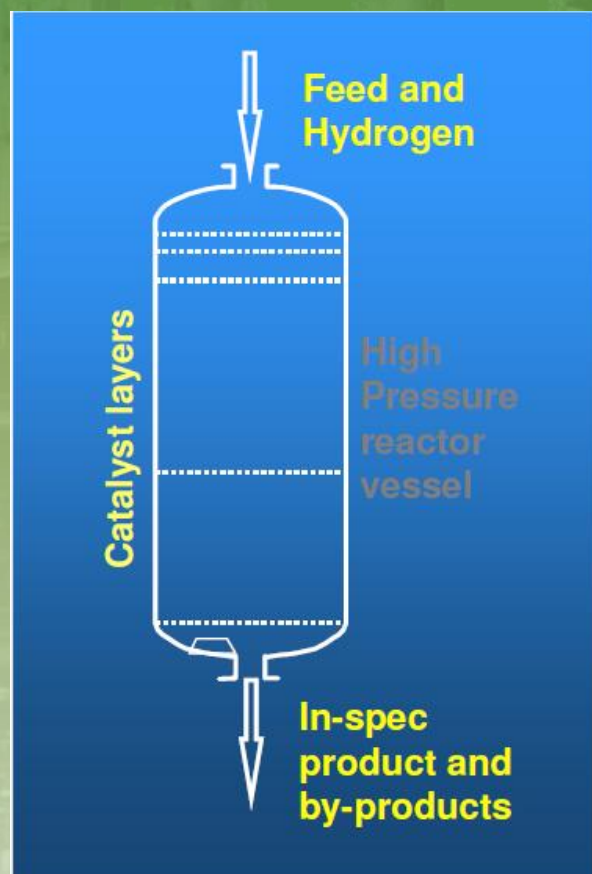
HDN – hydrodekarbonylace - CO),

reverzní reakce vč. metanace (obtěžně kvantifikovatelné ale nutné k návrhu)



3. Hydrogenace rostlinných olejů

3.2. Společná hydrogenace olejů s fosilními plynovými oleji, > 20 %



Odsíření rychlé pro lehké sirné sloučeniny, pomalé pro alkylthiofeny; vyžaduje velké množství katalyzátoru

Deoxygenace rychlá a vysoce exotermní. Může způsobit „hydrogen starvation“ a tím zakoksování pole a vznik tlakové ztráty

Dekarbonylací vzniká CO, adsorbuje se na katalyzátor, zabraňuje přístup k aktivním centřům, částeč.metanizace, nutno odvětrávat

Dekarboxylací vzniká CO₂, zčásti hydrogenuje na CO až metan - zhoršení tlaku H₂. Pomáhá vypírka H₂S z okružního plynu

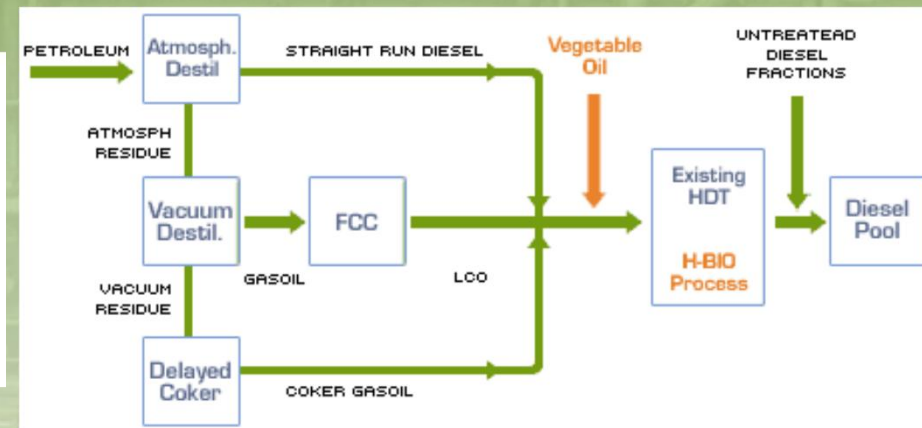
Metanizační a štěpné reakce snižují parciální tlak vodíku – částečně odchází v produktu

*Nutný vysoký přísun čerstvého vodíku a dobrá cirkulace
Nutné speciální katalyzátory (Albemarle, Haldor Topsoe)
Nutné zajistit posouzení inženýrskou organizací a výrobcem katalyzátoru, navrhnout prvky pro revamp*

3.2. Společná hydrogenace olejů s fosilními plynovými oleji

Petrobras – H-Bio co-processing

- 3 rafinerie v Brazílii od r.2008 (425 kt/r sójového oleje)
- současné odsíření fosilní složky a hydrogenace VO
- vysoký výtěžek (96 %)
- šetří investice, využívá stávající kapacity
- výhoda: lze snadněji zavést
- nevýhoda: zkracuje se životnost katalyzátoru (cca o 1/5) při relativně malém množství vyrobené biosložky
- předpoklad dosažení NT vlastností při obsahu VO do 10 %





3. Hydrogenace rostlinných olejů

3.3. Samostatná hydrogenace rostlinných olejů (100 %)

- preferována mnohými rafineriemi a inženýrskými organizacemi
- lze se vyhnout negativnímu ovlivnění odsíření
- produkt dobře splňuje destilační rozmezí nafty
- podle druhu dodávané suroviny nutno zvážit zařazení předčištění
- lze „ladit“ reakční podmínky podle průběhu hlavních reakcí
- lze takto šetřit vodík (upřednostit např. dekarboxylaci)
- zavést optimální systém katalyzátoru a reakčních podmínek (UOP)
- zvážit úpravu nosiče (SiO₂ nebo zeolity)
- používají se hydrogenační katalyzátory (NiMo, CoMo)
- dosahuje se vyšší CČ (80) a vyšší výhřevnost (44 MJ/kg)
- hydrogenát nutno zpravidla v druhém stupni izomerizovat
- k revampu lze využít odstavené jednotky, přizpůsobit jejich výkon

Licence mohou poskytnout:

Neste Oil (NexBTL), UOP, UOP/ENI, PetroBras, Axens, ConocoPhillips, CLG-ARA aj.



3.3. Samostatná hydrogenace rostlinných olejů (100 %)

Technologie NExBTL u Neste Oil

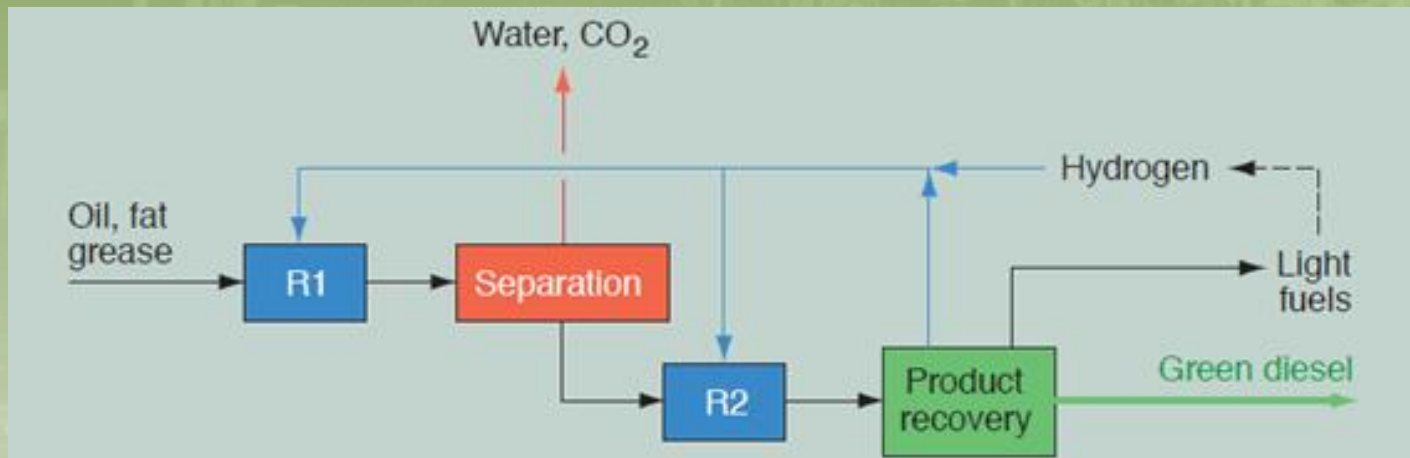
- 2 jednotky NExBTL u f.Neste (Porvoo 2007, 2009, celkem 380 kt/r)
- licenční jednotky á 800 kt/r v Singapuru (2010), Rotterdamu (2011)
- vyrobený biodiesel má úsporu emisí GHG 40 až 90 %
- postupné rozšiřování surovinové základny:
 - surovinou je většinou palmový olej,
 - další rostlinné oleje - jatropový olej, lničkový olej, UCO, odpadní tuk

surovina	původ	snížení emisí GHG	podíl v produkci 2011
palmový olej	JV Asie	47 %	54 %
odpadní živoč. tuky	EU, J.Amer.	91 %	19 %
stearin	JV Asie	89 %	17 %
palmový destilát FA	JV Asie	89 %	5 %
jiné rostlinné oleje	různý	45-49 %	5 %
odpadní rybí tuk	JV Asie	88 %	> 2012

3.3. Samostatná hydrogenace rostlinných olejů (100 %)

ECOFINING PROCES (nejlepší HVO proces?)

- hydrogenační dvoustupňová technologie firem Honeywell's a ENI
- poloprovozní zkoušky v r.2008, zahájení provozu v r.2009
- komerční jednotky na 640 kt/r (Livorno), dalších 810 kt/r ve výstavbě
- v Benátkách se revampuje HSD na Ecofining (kapacita 333 kt/r zelené nafty)
- zaměřeno na zpracování nepotravinářských olejů *Camelina, Jatropha, Algal oil*, odpadní oleje a tuky: talový olej, živočišný lůj
- olej se mísí s vodíkem do adiabatického katalytického HDO reaktoru R1,
- po separaci jde diesel s dalším vodíkem na izomerizaci
- vysoce selektivní na uhlovodíky v destilaci nafty





3. Hydrogenace rostlinných olejů

3.3. Samostatná hydrogenace rostlinných olejů (100 %), CLG-ARA

Proces BIC (biofuels isoconversion)

CLG-ARA Biofuels ISOCONVERSION Process

Next Generation Alternative Fuels

ReadiJet **ReadiDiesel**

Chevron Lummus Global (CLG) and Applied Research Associates (ARA) Biofuels ISOCONVERSION Process converts oils from plants and algae into Renewable, Aromatic, Drop-in (Readi) fuels known

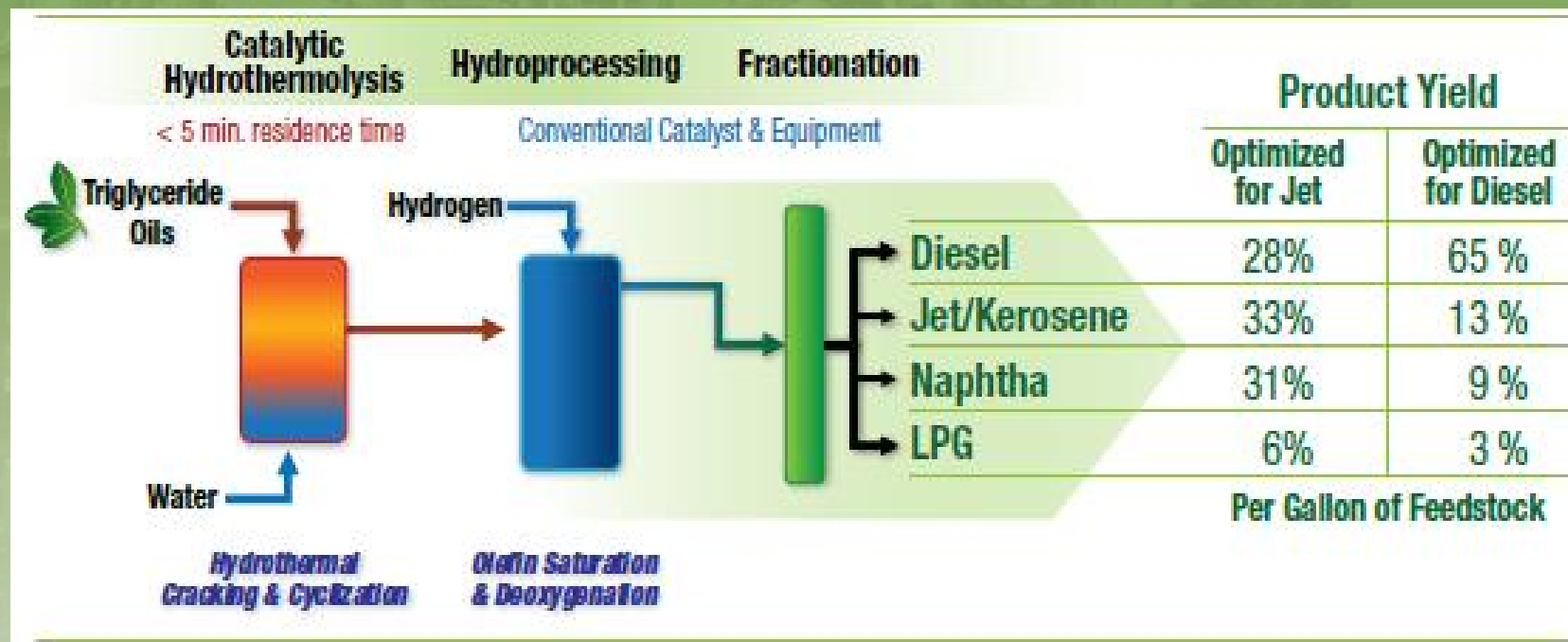
vývoj v letech 2006-2012 na objednávku US-letectví
nízkonákladová biokonverze s nižší spotřebou vodíku min. o 50 %
poloprovozní testy v říjnu 2012
2013 výstavba 2 malých jednotek s kapacitou 10 t/d
prodány dvě licence
vstup na trh v r.2015



3.3. Samostatná hydrogenace rostlinných olejů (100 %), CLG-ARA

Dvoustupňový proces s využitím superkritické vody (>22 MPa, >374°C):

- v 1.stupni přeměna triglyceridů na volné mastné kyseliny (5 min)
- v 2.stupni přeměna mastných kyselin na uhlovodíky (HDO)
- nevyžaduje předčištění suroviny ani izomerizaci





4. Ekonomika hydrogenace rostlinných olejů

- nutno propočítat podle konkrétních podmínek společnosti
- třeba vzít v úvahu ztrátu hmoty na vodu a plyny (15 až 35 %) (transesterifikace naproti tomu probíhá bez větších hmotných ztrát)
- vyřešit využití lehkých podílů (propan, benzín)
- započíst náklady na vodík
- započíst náklady na skladování VO
- náklady na katalyzátor se sníženou životností, na změnu kat.systému
- rozhodující na ekonomiku výroby motorové nafty bude mít dosažené kritérium udržitelnosti vyrobeného HVO, které je ovlivněno:
 - volbou rostlinného oleje, jeho dostupností a kritériem
 - možností využití odpadních VO a jejich double countingu
 - r.2020 by mělo být 12,9 % biosložky s kritériem 50 %
nebo 10,8 % biosložky s kritériem 60 %
- výrobní jednotky spuštěné do provozu po 1.1.2017 mají vyrábět biosložku s kritériem min. 60 %



4. Ekonomika HVO – typická kritéria udržitelnosti

Řepkový olej	58
FAME	
bionafta z řepky olejky (MEŘO)	45
bionafta z palmového oleje	36
bionafta z palm.oleje, proces se zachytáváním metanu	62
bionafta ze sóje	40
bionafta ze slunečnice	58
bionafta z odpadních UCO a živočišných tuků	88
HVO	
HVO z řepky olejky	51
HVO ze slunečnice	65
HVO z palmového oleje	40
syntetická nafta	
z dřevného odpadu technologií Fischer Tropsch	95
z účelně pěstovaného dřeva technologií FT	93



Děkuji za pozornost