

ROSTEK Ewa¹

BIOPALIWA PIERWSZEJ I DRUGIEJ GENERACJI - METODY OTRZYMYWANIA I WŁAŚCIWOŚCI

Zrównoważony rozwój gospodarczy i przemysłowy wymaga bezpiecznych, zrównoważonych zasobów energii. Niestety biopaliwa pierwszej generacji to paliwa wytwarzane z substancji organicznej, którą można wykorzystać także do produkcji pożywienia lub pasz. Dopiero paliwa drugiej generacji opierają się na potrzebie zrównoważonego rozwoju i produkowane są przy wykorzystaniu takich procesów jak piroliza, syntezy Fischera Tropscha czy hydrotrefinacji. W artykule przedstawiono podstawowe procesy konwersji biopaliw płynnych i gazowych I i II generacji.

BIOFUELS OF FIRST AND SECOND GENERATION – METHODS FOR RECEIVING AND PROPERTIES

Sustainable economic and industrial growth requires safe, sustainable energy resources. Unfortunately, first-generation biofuels are fuels produced from organic matter, which can also be used to produce food or feed. Only second-generation fuels are based on the need for sustainable development and are produced using processes such as pyrolysis, Fischer Tropsch synthesis or hydrotreating. The article presents the basic processes of converting liquid and gaseous biofuels and second-generation.

1. WSTĘP

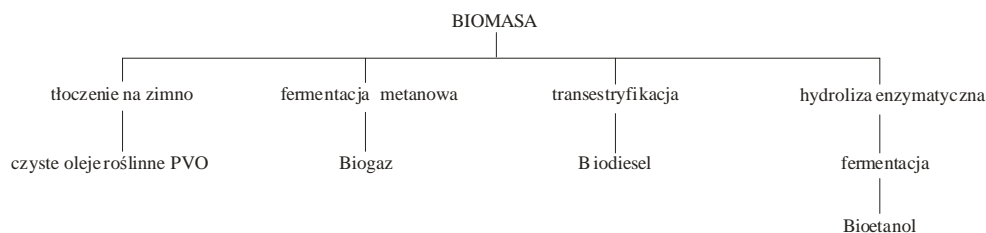
Pod nazwą biopaliwa kryją się wszystkie paliwa, które są produkowane z biomasy. Za biomasę zaś, zgodnie z obowiązującą Dyrektywą Europejską 2009/28/WE, uważa się ulegającą biodegradacji część produktów, odpadów lub pozostałości pochodzenia biologicznego z rolnictwa, leśnictwa i związanych działów przemysłu, w tym rybołówstwa i akwakultury, a także ulegającą biodegradacji część odpadów przemysłowych i miejskich. Do produkcji biopaliw wykorzystuje się przede wszystkim buraki cukrowe, ziarna zbóż, kukurydzę, trzcinę cukrową, rośliny oleiste takie jak: rzepak, palma czy jatropha a także słomę, drewno odpadowe, osady ściekowe, kompost, śmieci czy resztki żywności. Biomasa roślinna, z której produkowane są biopaliwa, jest magazynem energii słonecznej.

¹ Instytut Transportu Samochodowego, Centrum Badań Materiałowych i Mechatroniki; 03-301 Warszawa, ul. Jagiellońska 80, tel. 22 811-32-31 w. 325, fax 22 811-09-06, email: ewa.rostek@its.waw.pl

Zastosowanie biopaliw jest sposobem na zmniejszenie importu i zużycia paliw kopalnych, a także obniżenie emisji dwutlenku węgla do atmosfery. Jest to możliwe dzięki zamkniętemu cyklowi obiegu dwutlenku węgla, który jest emitowany podczas spalania biopaliw, ale także pochłaniany przez rośliny podczas procesu fotosyntezy.

2. BIOPALIWA PIERWSZEJ GENERACJI

Biopaliwa pierwszej generacji to paliwa wytwarzane z substancji organicznej, którą można wykorzystać także do produkcji pożywienia lub pasz. Biopaliwa pierwszej generacji produkowane są przy zastosowaniu konwencjonalnych metod, takich jak fermentacja czy estryfikacja, nie wymagających dużych nakładów energetycznych. Wykorzystywanie surowców, takich jak trzcina cukrowa, kukurydza pszenica czy buraki cukrowe, z których można wyprodukować pokarm dla ludzi i karmę dla zwierząt powoduje, że ich produkcja konkuruje z produkcją żywności i nie zawsze starcza surowca na oba procesy. Na Rys. 1 przedstawiono procesy przekształcania biomasy na paliwa płynne i gazowe pierwszej generacji.



Rys. 1 Procesy przekształcania biomasy na paliwa płynne i gazowe I generacji.

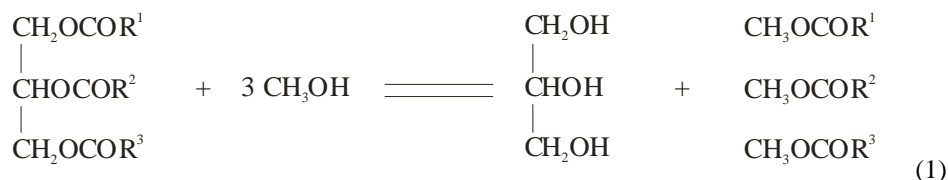
2.1. Procesy konwersji biopaliw pierwszej generacji

Biodiesel stanowiący estry metylowe oleju rzepakowego (RME) lub estry metylowe (FAME) i etylowe (FAEE) wyższych kwasów tłuszczowych innych roślin oleistych otrzymywany jest w wyniku procesu tłoczenia na zimno, ekstrakcji i transestryfikacji. Estryfikacja może być prowadzona w fazie homogenicznej bądź heterogenicznej. Surowcami do transestryfikacji homogenicznej są oleje roślinne, zużyte oleje roślinne, kwasy tłuszczowe, tłuszcze zwierzęce oraz metanol lub etanol. Katalizator może być zasadowy (wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu) lub kwaśny (kwas siarkowy).

W wyniku procesu estryfikacji kwasów tłuszczowych otrzymywane są estry metylowe kwasów tłuszczowych. Powstała w procesie gliceryna po zatężeniu może być sprzedawana jako gliceryna techniczna (80%), która ma szerokie zastosowanie m.in. w przemyśle celulozowym, syntezie barwników, nitrogliceryny, dynamitu, a także w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym. Wytworzone estry metylowe kwasów tłuszczowych poddaje się neutralizacji, oczyszczaniu i odwadnianiu. Następnie mogą być komponowane do oleju napędowego lub też, po uszlachetnieniu specjalnymi dodatkami, stosowane jako samoistne biopaliwo.

Estryfikacja w fazie heterogenicznej z katalizatorem, którym jest tlenek cynku na tlenku glinu pozwala na otrzymanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych o wysokiej czystości i gliceryny o jakości farmaceutycznej.

Proces estryfikacji przebiega następująco:



Szybkość ww. reakcji uzależniona jest od temperatury procesu, pH oraz jakości substratów. Do zalet tego typu paliwa należą bardzo dobre właściwości smarne oraz brak siarki w gazach spalinowych, a do wad: możliwość rozpuszczania uszczelek i przewodów wykonanych z niektórych rodzajów gumy i tworzyw sztucznych, niezbyt dobre właściwości niskotemperaturowe oraz problemy z właściwym dozowaniem paliwa do silnika co związane jest ze zmienianiem się niektórych właściwości fizycznych estrów wraz ze wzrostem temperatury.

Bioetanol czyli etanol otrzymany z produktów roślinnych zawierających cukier (trzcina cukrowa, pszenica, buraki, owoce, sok palmowy itp.) bądź zawierających skrobię (pszenica, jęczmień, ryż, kukurydza, ziemniaki, maniok) można stosować jako paliwo w specjalnie dostosowanych silnikach bądź także jako dodatek do benzyny. Alkohol etylowy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ posiada w swojej strukturze, oprócz węgla i wodoru, także atom tlenu, dzięki temu dodatek etanolu do benzyny zwiększa liczbę oktanową paliwa oraz obniża stężenie węglowodorów oraz tlenu węgla w spalinach.

Produkcja etanolu polega w głównej mierze na fermentacji a następnie destylacji. Wytwarzanie w ten sposób paliwa niesie ze sobą duże koszty produkcji. Obniżenie kosztów produkcji można uzyskać stosując inne substraty np. odpady celulozowe (lignocelulozowe) - paliwa pochodzące z tego procesu są biopaliwami II generacji.

Zasadniczo do wytwarzania bioetanol metodą fermentacji alkoholowej, w warunkach beztlenowych, używane są enzymy produkowane przez drożdże. Proces hydrolizy enzymatycznej przebiega dwuetapowo - w pierwszym enzym amylazy hydrolizuje cząsteczki skrobi, a w drugim, zwanym procesem scukrzania, enzymy pullulanazy i glukoamylazy hydrolizują powstałe w pierwszym etapie dekstryny i oligosacharydy. Dopiero scukrzone dekstryny i oligosacharydy dodawane są do procesu fermentacji.

Produktem finalnym fermentacji metanowej, przebiegającej według następujących etapów:

1. hydroliza enzymatyczna, w wyniku której z białek powstają aminokwasy, z tłuszczów – kwasy tłuszczowe i glicerol, a z polisacharydów – monosacharydy,
2. acidogeneza, czyli fermentacja kwaśna, polegająca na metabolizowaniu produktów hydrolizy do lotnych kwasów tłuszczowych, etanolu i produktów gazowych,
3. octanogeneza, w czasie której lotne kwasy tłuszczowe są rozkładane do kwasu octowego, ditlenku węgla i wodoru,

4. metanogeneza, w wyniku której z kwasu octowego otrzymujemy metan i ditlenek węgla,

jest biogaz będący mieszaniną gazów, składająca się głównie z metanu i ditlenku węgla, a także z niewielkich ilości (ok. 1 %) siarkowodoru, amoniaku, azotu, tlenku węgla, tlenu, wodoru i tiosi. Skład powstałego biogazu zależy głównie od rodzaju substancji organicznych poddawanych fermentacji a także od temperatury, ciśnienia a także przyjętej technologii. Produkty w stanie stałym to trudno rozkładalne bądź nierozkładalne osady oraz biomasa bakteryjna. Do celów energetycznych wykorzystywana jest fermentacja takich substancji organicznych, jak odchody zwierzęce, odpady przetwórstwa spożywczego, odpady komunalne na wysypiskach i osady, wytrącone w oczyszczalniach ścieków.

Aby można było stosować otrzymany biogaz jako biopaliwo gazowe należy go oczyścić z toksycznych lotnych zanieczyszczeń organicznych takich jak siarkowodor czy chlorek winylu. Z uwagi na wysokie koszty związane z oczyszczaniem metanu i problemami logistycznymi związanymi z jego przechowywaniem obecnie beztlenową fermentację lignocelulozowej biomasy wykorzystuje się do otrzymywania głównie biopaliw płynnych.

Do biopaliw I generacji zaliczane są także tzw. PVO – pure vegetable oils czyli czyste oleje roślinne otrzymywane z procesów tłoczenia na zimno i ekstrakcji ziaren roślin oleistych. Oleje te mogą być używane zarówno jako produkt spożywczy, jak i paliwo jednak stosowane bezpośrednio (bez estyfikacji) nie mogą być używane w normalnych silnikach diesla. O ich przeznaczeniu decyduje przede wszystkim jakość. Te o lepszej jakości wykorzystywane są do przyrządzania potraw. W większości krajów oleje roślinne wykorzystuje się jako produkt pośredni do produkcji biodiesla.

3. BIOPALIWA DRUGIEJ GENERACJI

Surowce pierwszej generacji, z których wytwarza się biopaliwa stanowią konkurencję dla pożywienia, dlatego idealnym rozwiązaniem są produkty celulozowe, takie jak drewno, słoma, wieloletnie trawy czy odpadki przemysłu drzewnego. Paliwa wytwarzane z tych surowców nazywane są biopaliwami drugiej generacji. Mogą one zaspokoić zapotrzebowanie na paliwa w równoważny i korzystny dla środowiska sposób. Zaletą biopaliw drugiej generacji jest możliwość wykorzystania całej rośliny (łącznie z łodygą, liśćmi i łupinami), a nie tylko jej części (np. ziaren), jak to ma miejsce w surowcach pierwszej generacji. Paliwo drugiej generacji można również produkować, z roślin, których żadna część nie jest jadalna takich jak: jatrofa czy switchgrass (rodzaj wysokiej trawy rosnącej w Ameryce Południowej); zbóż zawierających bardzo mało ziaren; odpadków pochodzących z przemysłu drzewnego czy miazgi z przetwórstwa owoców.

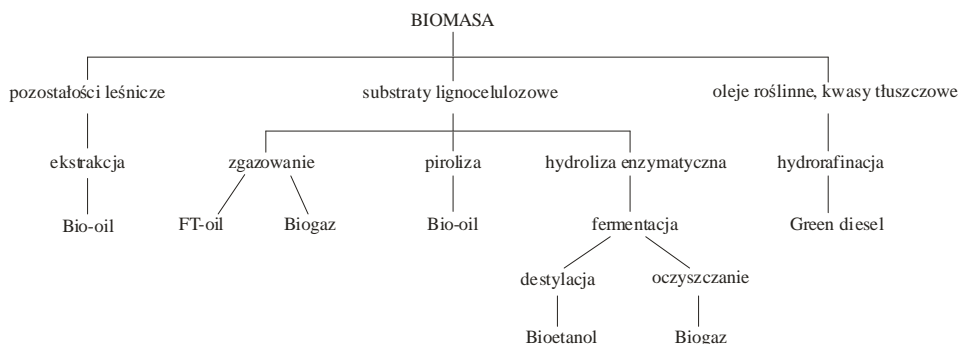
Głównym problemem przy produkcji biopaliw drugiej generacji są procesy mające na celu rozbicie struktury lignocelulozy i uwolnienie cukrów prostych.

3.1. Procesy konwersji biopaliw drugiej generacji

Ciekłe biopaliwa z biomasy można otrzymać na drodze obróbki termochemicznej bądź poprzez obróbkę chemiczną. Termochemiczna obróbka obejmuje termiczny rozkład i chemiczne przekształcanie substratów w wyniku oddziaływania temperatury w obecności różnych stężeń tlenu. Zaletą obróbki termicznej w stosunku do chemicznej jest możliwość

konwersji wszystkich składników organicznych, a nie tylko polisacharydów, jak ma to miejsce w przypadku obróbki chemicznej.

Na rys. 2 przedstawiono procesy przekształcania biomasy na biopaliwa płynne i gazowe II generacji.



Rys. 2 Procesy przekształcania biomasy na paliwa płynne i gazowe II generacji.

Do fizycznych przekształceń surowców na biopaliwa płynne zaliczamy:

- obróbkę mechaniczną - surowe oleje roślinne są odzyskiwane z nasion oleistych poprzez częściowe (odzyskiwana jest tylko część oleju i tak odolejony surowiec jest następnie poddawany ekstrakcji rozpuszczalnikowej) bądź całkowite wyłaczanie;
- brykietownie – zagęszczanie biomasy odpadowej pochodzącej z produkcji rolnej bądź pozostałości z leśnictwa odbywa się w zamkniętych komorach kompresyjnych łącząc ze sobą proces zgniatania i maceracji;
- destylację - najważniejszą metodę ekstrakcji oleju. Biomasa najpierw jest zgniatana, następnie w wyniku destylacji olejki eteryczne odparowują a następnie są skraplane i kondensowane z powrotem w cieczy.

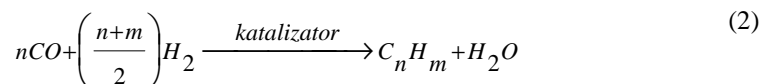
Biomasa może być zamieniona na energię podczas procesu termochemicznego bądź biologicznego. Termochemiczny proces obejmuje bezpośrednie spalania, zgazowanie, upłynnianie oraz pirolizę. Ogrzewanie biomasy w warunkach niedoboru tlenu prowadzi do wytworzenia gazu syntezowego, który składa się głównie z wodoru i tlenku węgla. Gaz ten może być bądź bezpośrednio spalany, bądź przetwarzany na inne produkty gazowe lub ciekłe.

Bezpośrednie spalanie biomasy odbywa się z wytworzeniem ciepła i prowadzi do otrzymania ditlenku węgla i wody dlatego spalanie takie powinno odbywać się w dobrze wentylowanych pomieszczeniach. Emisja siarki jest w takim wypadku niższa niż w przypadku spalania paliw konwencjonalnych i kształtuje się na poziomie 0,05 - 0,2 % (m/m).

Zgazowanie biomasy polega na wytworzeniu, w atmosferze tlenu, powietrza lub pary wodnej, mieszaniny gazowej (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 i N_2) zwanej gazem syntezowym bądź syngazem oraz pozostałości mineralnej w postaci popiołu. Zgazowanie można prowadzić w obecności katalizatora w temperaturze około 900 °C bądź, bez katalizatora, w temperaturze około 1300 °C. Podczas realizacji procesu mogą tworzyć się także produkty uboczne - substancje smoliste. Syngaz można przetwarzać w energię elektryczną i ciepło lub, wykorzystując proces Fischera-Tropscha, przeprowadzić konwersję gazu

syntezowego do węglowodorów alifatycznych i wody. Powstający produkt jest wolny od siarki i azotu.

Proces FT przebiega następująco:



gdzie:

n określa liczbę atomów węgla;

m liczba atomów wodoru w cząsteczce produktu.

Wszystkie reakcje zachodzące podczas syntezy Fischera-Tropscha są silnie egzotermiczne a powstający produkt jest mieszaniną różnych węglowodorów. W procesie FT jeden mol CO reaguje z dwoma molami H_2 w obecności katalizatora w celu utworzenia łańcucha węglowodorowego:



W zależności od warunków procesu a zwłaszcza użytego katalizatora w wyniku syntezy FT można uzyskać syntetyczne oleje napędowe (katalizator kobaltowy), syntetyczne benzyny (katalizator żelazowy) oraz biometanol (katalizator miedziowo-cynkowy na nośniku glinowym).

Produktem pirolizy biomasy jest węgiel stały, faza ciekła tzw. Bio-oil będący mieszaniną utlenionych węglowodorów oraz gazowe produkty pirolizy - gaz popirolityczny. Właściwości otrzymanych produktów zależą od temperatury, czasu prowadzenia procesu, atmosfery procesu a także od cech poddanego pirolizie surowca. Podczas procesu pirolizy biomasa ulega termicznemu przekształceniu, przy braku dostępu tlenu. W zależności od warunków przebiegu tego procesu można wyróżnić pirolizę konwencjonalną, szybką i błyskawiczną.

Konwencjonalna piroliza polega na powolnym ogrzewaniu ($0.1 \div 1 \text{ K/s}$) biomasy. W pierwszym etapie w temperaturach $550 \div 950 \text{ K}$ rozrywane są wiązania podwójne i potrójne, woda odparowuje, pojawiają się wolne rodniki, tworzą się grupy karbonylowe i karboksylowe. W drugim etapie tworzą się produkty rozkładu termicznego biomasy a podczas etapu trzeciego stałe pozostałości węglowe.

W procesie szybkiej pirolizy drobne cząsteczki biomasy ($< 1 \text{ mm}$), o niskiej wilgotności podgrzewane są z szybkością grzania rzędu $10 \div 200 \text{ K/s}$ do temperatury $850 \div 1250 \text{ K}$. Czas trwania szybkiej pirolizy to $0.5 \div 10 \text{ s}$. W rezultacie tego procesu powstaje produkt ciekły - Bio-oil o wartości kalorycznej około $16 \div 19 \text{ MJ/kg}$. W niewielkich ilościach powstają również gaz i węgiel drzewny, które są bezpośrednio spalane i dostarczają ciepło na potrzeby procesu pirolizy. Olej powstający w procesie szybkiej pirolizy stanowi od 60 do 75 % masy paliwa. Bio-oil to ciemnobrązowa lepka, żrąca i kwaśna ciecz o charakterystycznym "dymnym" zapachu, która może być wykorzystywana jako paliwo w piecach, turbinach gazowych i silnikach wysokopiętnych. W skład biooleju wchodzi między innymi: alkohole alifatyczne/aldehydy, furany, pochodne benzenu i pirenu, kwasy

tłuszczowe oraz węglowodory o dużej masie cząsteczkowej. Związki te można wyekstrahować z biooleju za pomocą selektywnych rozpuszczalników.

Piroliza błyskawiczna zachodzi w temperaturach rzędu $1050 \div 1300$ K, przy szybkości grzania > 1000 K/s, czasie przebywania substratu w reaktorze < 0.5 s i przeprowadzana jest dla rozdrobnionych 2 milimetrycznych cząsteczek biomasy. Przetwarzanie biomasy tą metodą przebiega z ponad 70 % wydajnością a powstające podczas pirolizy biooleje i biozawiesiny mogą być stosowane w silnikach i turbinach.

Bogaty w izoparafiny tzw. Green diesel - "Zielony" olej napędowy powstaje w procesie hydrowyrafinacji surowców zawierających trójglicerydy i kwasy tłuszczowe w obecności katalizatora kobaltowo-molibdenowego bądź niklowo-molibdenowego. Otrzymany po izomeryzacji "zielony" olej napędowy ma skład zbliżony do składu typowego oleju napędowego, charakteryzuje się wysoką liczbą cetanową, dobrymi właściwościami niskotemperaturowymi oraz zawartością siarki poniżej 1 ppm. W porównaniu do FAME jego właściwości nie zależą od jakości surowca a uwodornione biopaliwo jest łatwo mieszalne z olejem napędowym.

Przekształcenie biomasy lignocelulozowej na bioetanol jest procesem bardziej złożonym niż otrzymywanie bioetanolu ze skrobi i składa się z obróbki wstępnej, kwasowej bądź enzymatycznej hydrolizy, fermentacji i destylacji. Biomasa lignocelulozowa składa się głównie z celulozy (biopolimeru krystalicznej glukozy), hemicelulozy (amorficznych polimerów ksylozy i arabinozy) i ligniny czyli dużych polizwiązków aromatycznych. Enzymatyczna hydroliza celulozy przebiega wolniej aniżeli hydroliza skrobi z powodu obecności wiązań β -1,4-glikozydowych w cząsteczce tego biopolimeru (w skrobi występuje wiązanie α -1,4-glikozydowe). Produktem hydrolizy celulozy jest glukoza, natomiast hydrolizaty hemiceluloz składających się przeważnie z ksylianów i glukomannanów zawierają heksozy: d-glukozę, d-mannozę i l-galaktozę oraz pentozy: d-ksylozę i l-arabinozę. Fermentacja mieszaniny heksoz i pentoz do etanolu wymaga doboru określonych mikroorganizmów, głównie rekombinowanych.

Obróbka wstępna biomasy lignocelulozowej polega na oddzieleniu celulozy i hemicelulozy od ligniny. Można tego dokonać np. działając przegrzaną parą wodną na rozdrobnioną biomasa lignocelulozową, a następnie przeprowadzając szybką dekompresję powodującą rozerwanie struktury komórkowej biomasy i łatwiejszy dostęp enzymów. Biochemiczna hydroliza celulozy do glukozy przebiega z udziałem enzymów: endocelulaz i egzocelulaz. Otrzymany bioetanol może być stosowany jako domieszka do benzyn.

W celu wyodrębnienia biooleju z roślin oleistych można przeprowadzić ekstrakcję rozpuszczalnikową (najczęściej jako rozpuszczalnik stosowany jest heksan) a następnie destylację. Ekstrakcję można też przeprowadzić przy użyciu CO_2 lub wody w stanie nadkrytycznym

4. WNIOSKI

Rządy poszczególnych krajów zdecydowanie wspierają rozwój rafinerii produkujących biopaliwa na skalę komercyjną. Unia Europejska dąży do spełnienia celów ustalonych w dekrete 20/20/20, czyli do zwiększenia efektywności energetycznej o 20 procent, zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych o 20 procent i zapewnienia, że 20 procent całkowitej wytwarzanej energii będzie pochodzić ze źródeł odnawialnych do 2020 roku. To otwiera ogromne możliwości dla rynku biopaliw. Z punktu widzenia ograniczenia emisji

ditlenku węgla istotnym jest ograniczenia puli surowcowej do produkcji biopaliw do obszarów, gdzie jest możliwa, skuteczna kontrola, tj. do krajów Wspólnoty, ponieważ w przeciwnym razie stosowanie biopaliw może doprowadzić do zwiększenia jego emisji.

Według wielu analiz biopaliwa drugiej generacji mogą wkrótce całkowicie zastąpić biopaliwa pierwszej generacji otrzymywane z surowców jadalnych. Zanim jednak to nastąpi należy uporać się z problemem bardzo wysokich kosztów produkcji biomasy. Rozwiązaniem może być optymalizacja technologii przetwarzania różnych surowców wykorzystywanych do produkcji biopaliw a także efektywniejsze wykorzystanie produktów ubocznych

Coraz szerszym zainteresowaniem cieszyć się zaczynają także biopaliwa trzeciej generacji otrzymywane na bazie alg, które mają nie tylko ograniczać emisję gazów cieplarnianych podczas spalania, ale również umożliwić wychwytywanie cząsteczek CO₂ z elektrowni, a nawet bezpośrednio z powietrza, a tym samym przyczynić się do dalszego zwiększenia redukcji emisji gazów cieplarnianych. O ile jednak hodowla alg jest relatywnie łatwa to już wyekstrahowanie z nich oleju dość trudne.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] Gomez LD., Clare GS., McQueen-Mason J.: *Sustainable liquid biofuels from biomass: the writing's on the walls*, New Phytol 2008; 178:433-85.
- [2] Mohan D., Pitman CU., Steele PH.: *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review*, Energy Fuel 2006; 20:848-89.
- [3] Naik S.N., Goud V., Rout P., Dalai A.K.: *Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010, 14:578-597.
- [4] Shelley M.: *Alcoholic fuels*, CRC Taylor and Francis Group 2006.
- [5] Bajdor K., Biernat K.: *Biopaliwa jako alternatywne nośniki energii w silnikach spalinowych, klasyfikacja i perspektywy rozwoju*, Archiwum Motoryzacji 2011, 1:5-19.