

ANDRZEJ KOŁODZIEJ, MIECZYŚLAW JAROSZYŃSKI

BIOPALIWA: ASPEKTY TECHNOLOGICZNE, EKONOMICZNE I PRAWNE

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

W pracy omówiono zasadnicze powody stosowania biopaliw silnikowych i omówiono światowy scenariusz biopaliwowy. Przedstawiono analizę ekonomiczną oraz zagadnienie zysku energetycznego związanego z biopaliwami, także w odniesieniu do specyfiki polskiej. Omówiono surowce do produkcji biodiesla i możliwości jego stosowania. Przedstawiono i poddano analizie technologie produkcji biodiesla, w szczególności produkcji estrów wyższych kwasów tłuszczowych.

The essential reasons of the engine biofuels introduction are presented together with the worldwide biofuel scenario. The economics of biofuels is analyzed together with the issue of energetic gain, especially for Polish conditions. The raw materials are discussed for possible biodiesel use. The biodiesel technologies are critically discussed, especially that concerning methyl esters of fatty acids.

1. ŚWIATOWY SCENARIUSZ BIOPALIWOWY

W ostatnich latach produkcja i wykorzystanie paliw odnawialnych, w szczególności biopaliw, cieszy się coraz większym zainteresowaniem. Niewątpliwie przyczyną są rosnące ceny ropy naftowej i gazu ziemnego. Nie jest to powód jedyny. Akceptowana jest już powszechnie konieczność ograniczenia emisji CO₂ wobec postępującego globalnego ocieplenia. Protokół z Kioto ustalił maksymalne poziomy emisji (obliczane jako ekwiwalent CO₂) na lata 2008-2012 oraz zdefiniował koszyk sześciu gazów cieplarnianych: CO₂, CH₄, N₂O, HFCs (fluorowcopochodne węglowodorów), PFCs (perfluorowcowęglowodory) oraz SF₆. Sygnatariusze protokołu z Kioto nie mogą przekroczyć maksymalnych wartości emisji obliczanych jako ekwiwalent CO₂. Wymusiło to regulacje prawne zmierzające m.in. do zwiększenia udziału paliw odnawialnych w bilansie energetycznym państw, regionów, a w konsekwencji całej planety.

Szczególnie trudne jest zastosowanie paliw odnawialnych w transporcie. Dziedzina ta zużywa do 25% paliw kopalnych, w szczególności pochodnych ropy naftowej [1]. Jednak nowoczesne silniki samochodowe, zapewniające wysokie osiągi pojazdów przy ograniczonym zużyciu paliwa, wymagają paliw wysokiej jakości, spełniających szereg norm jakościowych. Obecne akty prawne i uzgodnienia przewidują raczej dostosowanie paliw do wymagań silników samochodowych, niż odwrotnie. Jest to zapewne rezultat działań niezwykle silnego lobby, jakie stanowią z jednej strony koncerny samochodowe, zainteresowane w sprzedaży samochodów wyposażonych w klasyczne silniki spalinowe, z drugiej natomiast - koncerny petrochemiczne, dla których wysokie ceny ropy naftowej i paliw silnikowych stanowią źródło dodatkowych zysków. Istnieje zaledwie kilka przykładów konstrukcji silników opracowanych pod kątem biopaliw [2]. Tymczasem nie jest możliwe stosowanie jako paliwa (względnie dodatków do paliw w znacznych ilościach) substancji pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego w standardowych silnikach bez zasadniczego ograniczenia ich osiągow i żywotności [2,3]. Konieczne jest zatem przerabianie surowców pochodzenia rolniczego na związki chemiczne "akceptowane" przez silniki samochodowe. Dla silników typu Otto (z zapłonem iskrowym) potencjalnym biopaliwem jest etanol produkowany z surowców roślinnych, czyli bioetanol [2,4]. Dla silników dieselskich (wysokoprężnych, z zapłonem samoczynnym) są to oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce, a zwłaszcza ich pochodne – estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych (FAME – Fatty Acids Methyl Esters) [2,3,4,5].

Jednak benzyna na rynku paliw nie jest pozycją najpoważniejszą. W Polsce np. w 2006r. stanowiła ona zaledwie 30% sprzedanych paliw silnikowych. Zdecydowanie zatem większe znaczenie ma problem oleju napędowego, czyli tzw. diesla, a w szczególności biodiesla - dodatku do oleju napędowego uzyskiwanego z olejów roślinnych. Należy wstępnie zaznaczyć, że większość pozycji literaturowych neguje możliwość bezpośredniego dodatku olejów roślinnych do paliwa dieselskiego. Najbardziej rozpowszechnione jest dodawanie estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych otrzymywanych przez metanolizę (transestryfikację metanolem) olejów roślinnych (rzadziej tłuszczów zwierzęcych). Estry te są powszechnie nazywane biodieslem.

Dodatek biodiesla do standardowego oleju napędowego produkowanego z ropy naftowej może wynosić do 20%. Standardy europejskie dopuszczają pięcioprocentowy dodatek zarówno biodiesla, jak i bioetanolu do benzyn [6]. Podobne mieszanki są coraz powszechniej stosowane na świecie, na ogół w ilościach rzędu kilku procent, czasami w postaci tzw. B20 (20% biodiesla), a nawet B100 (czysty biodiesel). Produkcja biodiesla w Europie wyniosła 3,18 mln ton w 2005r., co stanowi ok. 2% całości oleju napędowego zużywanego w krajach Unii Europejskiej [7]. Perspektywy najbliższych lat określają jednak dyrektywy unijne zobowiązujące osiągnięcie przez kraje członkowskie 5,75% w 2010r. Można szacować, że wówczas zapotrzebowanie na biodiesel osiągnie około 13,5 mln ton rocznie. Do 2020r.

biopaliwa powinny stanowić 20% paliw zużywanych w Europie. Chociaż obecna produkcja biopaliw w USA jest zdecydowanie niższa od europejskiej, do 2030r. powinna stanowić aż 30% zapotrzebowania na paliwo.

W literaturze wymienianych jest pięć powodów, dla których warto stosować biodiesel [5]:

1. Biopaliwa tworzą dodatkowy rynek dla nadmiernej produkcji olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych.
2. Ograniczają zależność państw od importu ropy naftowej.
3. Biodiesel jest paliwem odnawialnym, w wyniku zamkniętego cyklu węglowego nie wpływa na globalne ocieplenie (emisja CO₂ jest obniżona o 78% w porównaniu z klasycznym olejem napędowym produkowanym z ropy naftowej).
4. Zawartość w spalinach toksycznych składników: CO, niespalonych węglowodorów (HC), cząstek stałych (PM) w postaci czarnego dymu jest znacznie zredukowana nawet niewielką domieszką biopaliwa. Niestety, zawartość tlenków azotu (NO_x) w spalinach nieco rośnie.
5. Biopaliwa nie zawierają siarki i polepszają własności smarujące oleju napędowego.

Nie wszyscy jednak autorzy są zwolennikami biopaliw. Stosowanie bioetanolu, nawet bezwodnego, jako kilkuprocentowego dodatku do benzyn jest trudne [8]. Zgodnie z obowiązującymi przepisami mieszaniny benzyny z alkoholem nie można np. transportować rurociągami. Frączek [8] jest raczej ostrożny w kwestii dodawania alkoholu do benzyn postulując jego eteryfikację do ETBE lub TAAE. Trudności techniczne są mniejsze dla biodiesla niż bioetanolu, jednak pozostają fundamentalne problemy ekonomiczne.

2. EKONOMIA

Ekonomia stanowi paradoksalnie podstawowy hamulec i zarazem bodziec rozwoju produkcji biopaliw. Paliwa silnikowe są produktem specyficznym w skali światowej. Jest to jedyny chyba produkt rynkowy, w którego cenie największą składową stanowią różnego rodzaju podatki. W zależności od państwa, sytuacji ekonomicznej i politycznej, opłaty fiskalne wynoszą od 40% do 70% ceny detalicznej produktu finalnego - benzyn i olejów napędowych. Stwarza to rządowi możliwość preferencyjnego obniżania podatków i akcyz w stosunku do biopaliw i wyrównywania ich wyższych cen do poziomu produktów petrochemicznych.

Pomimo wysokich cen ropy naftowej, produkowane z niej paliwa tradycyjne są znacznie tańsze od biopaliw. Poszczególni autorzy podają dość istotnie różniące się ceny tak paliw naftowych, jak biopaliw. Wpływają na to zapewne znaczne, i znane powszechnie, wahania cen tak nafty, jak płodów rolnych. Nie bez wpływu jest różny sposób uwzględniania podatków i akcyz, którymi obciążone są ceny paliwa w różnych krajach. Tym niemniej, relacje pozostają podobne.

Agarwal [2] podaje w Europie średnią cenę produkcji biodiesla (bez podatków) na poziomie 0,50 Euro/l, a diesla (klasycznego, produkowanego z ropy naftowej) – 0,20-0,25 Euro/l. W USA odpowiednio 1,5-2,0 \$/galon i 0,50 \$/galon. Wiele prac zajmujących się tą problematyką podaje zbliżone wartości. Wszyscy autorzy są na ogół zgodni, że produkcja biodiesla jest około dwukrotnie droższa od klasycznego paliwa dieslowskiego.

Bardzo kompetentną analizę kosztów biopaliw podają dla warunków USA Pimentel i Patzek [9]. Dokładna analiza wskazuje, że bioetanol jest zdecydowanie droższy od benzyny. Dla zastąpienia 1l benzyny pod względem energetycznym potrzeba 1,6l etanolu o wartości (przy doliczeniu wszelkich subsydiów) 1,88\$ przy koszcie produkcji 1l benzyny równym 0,33\$. Biodiesel produkowany z soi kosztuje 0,84\$/l (wliczając wartość produktu ubocznego - mączki sojowej) wobec kosztu produkcji diesla 0,33\$/l. Koszt biodiesla z oleju słonecznikowego jest wyższy – 1,53\$/l. Z analizy tej wynika, że w obecnych warunkach ekonomicznych niemożliwe jest nawet częściowe zastąpienie ropy naftowej biopaliwami bez bardzo silnego subsydiowania przez rząd.

W pracy [9] poruszono jeszcze inne istotne aspekty biopaliw. Pierwszym z nich jest bilans energetyczny. Autorzy obliczyli dokładne wydatki energetyczne na produkcję rolną nasion oleistych (np. soi), tłoczenie oleju oraz produkcję biodiesla. Stwierdzają, że produkcja biodiesla wymaga większego wkładu energii pierwotnej (gaz, węgiel, ropa naftowa), niż można jej uzyskać z wyprodukowanego biopaliwa. Taka relacja dotyczy wszystkich biopaliw omawianych w cytowanej pracy [9], czyli bioetanolu produkowanego ze zboża i drewna oraz biodiesla z soi i słonecznika. Należy jednak podkreślić, że metodyka zastosowana w pracy [9] może budzić pewne wątpliwości choćby wobec istotnych różnic z pracą Shapouri i wsp. [10] postulującą istotny uzysk energetyczny z biopaliw. Podane w formie tabelarycznej dane, dotyczące zużycia energii w różnych etapach produkcji biodiesla, są bardzo rozbieżne, być może w wyniku błędów w druku lub w obliczeniach. Trudno zatem zakładać a priori na podstawie tylko tej jednej pracy całkowitą nieopłacalność energetyczną biopaliw. Zużycie większej ilości energii pierwotnej (ze źródeł kopalnych) niż uzysk z zastosowania biopaliw oznacza przede wszystkim zwiększoną per saldo emisję CO₂, co stawia całe zagadnienie pod wielkim znakiem zapytania. Z drugiej strony, inni autorzy [5] postulują znaczny zysk energetyczny.

Drugim zagadnieniem jest kwestia stosowania płodów rolnych - potencjalnej żywności - w charakterze paliw. Autorzy [9] stwierdzają, że 3,7mld ludzi spośród 6,5mld żyjących na ziemi jest niedożywionych. To zagadnienie nie tylko moralne - choć trudno nie doceniać tego aspektu. Przeznaczenie dużych obszarów ziem uprawnych na produkcję biopaliw spowoduje wzrost światowego niedoboru żywności i w konsekwencji znaczący wzrost cen płodów rolnych. Cała aktualna produkcja tłuszczów roślinnych i zwierzęcych USA może zaspokoić zaledwie 14% zapotrzebowania tego kraju na biodiesel [5]. Istotny wzrost produkcji biopaliw spowoduje zapewne spadek cen ropy naftowej czyniąc produkcję biopaliw jeszcze mniej opłacalną.

Najpoważniejszym składnikiem kosztów produkcji biopaliw jest surowiec. Dotyczy to w podobnym stopniu zboża czy drewna (celulozy) w produkcji bioetanolu, co olejów roślinnych dla biodiesla. Dla poprawy opłacalności najkorzystniej jest zapewne stosować odpady. Ich neutralizacja wymaga często znacznych nakładów finansowych, a koszt jest znikomy. Dla bioetanolu potencjalnym źródłem surowcowym są wszelkie odpady organiczne poddające się fermentacji. Dla biodiesla są to oleje roślinne niespożywcze, tłuszcze zwierzęce (zazwyczaj odpad w produkcji mięsa) i zużyte oleje roślinne (posmażalnice). Obok niskich cen surowców uzyskany jest dodatkowy efekt w postaci neutralizacji odpadów. Po stronie kosztów wymienić należy zbiórkę i transport (np. źródła olejów posmażalniczych są ekstremalnie rozproszone) oraz problemy technologiczne związane z chemizmem wymienionych tu tłuszczów, co zostanie omówione w dalszej części pracy.

3. BIOPALIWA W POLSCE

Polska wpisuje się w ogólnoswiatowy scenariusz biopaliwowy przede wszystkim jako członek Unii Europejskiej. Jesteśmy zobligowani do zrealizowania unijnych dyrektyw, w najbliższej przyszłości do doprowadzenia zużycia biopaliw do poziomu 5,75% w 2010r.

Podobnie, jak w opisanym wyżej zagadnieniu bioetanolu, bezpośredni dodatek oleju roślinnego do paliwa uznać należy za niedopuszczalną trywializację problemu. Skład, lepkość, wartość opałowa prowadzi mogą do uszkodzeń silników wysokoprężnych, zwłaszcza nowoczesnych. Medialne doniesienia o bezpośrednim stosowaniu olejów spożywczych, a nawet zużytych olejów ze smażalni, traktować można jedynie jako pojedyncze incydenty.

Standardem jest wzmiankowana już transestryfikacja olejów do estrów metylowych (FAME) prowadzona przy ok. dwukrotnym nadmiarze metanolu z zasadą sodową lub potasową jako katalizatorem. Proces ten jednak nie jest łatwy w realizacji. Nieprzereagowany metanol przechodzi do frakcji glicerynowej wytrącającej się podczas procesu i zawierającej znaczne ilości zmydlonych kwasów tłuszczowych. Frakcja ta jest zasadniczym mankamentem procesu. Oddzielenie jej jest trudne, jest ona toksycznym ściekiem (m.in. zawiera metanol) powstającym w ilościach dochodzących do 20% użytego oleju, a znacznie więcej, jeżeli stosowane jest przemywanie FAME wodą. Koszt oczyszczania gliceryny do poziomu czystości technicznej czyni całą operację finansowo nieopłacalną [1]. Ogromna nadprodukcja gliceryny przyczyniła się do dramatycznego spadku jej cen. Koszty usunięcia frakcji glicerynowej traktowanej jako ścieki są wysokie. Kolejnym problemem jest konieczność osiągnięcia wysokich stopni konwersji (wymagana jest bardzo mała zawartość gliceryny w biodieslu).

W świetle powyższych uwag stosowanie metanolizy kwasów tłuszczowych na skalę „garażową” należy uznać za niedopuszczalne. Szereg firm propaguje jednak

takie rozwiązania oferując zarazem niewielkie instalacje [11]. Prezentowane w ofertach handlowych kalkulacje podkreślają potencjalne korzyści finansowe, wynikające z niższej ceny biodiesla w stosunku do cen oleju napędowego na stacjach paliwowych. Pomija się jednak starannie konieczność opłacenia akcyzy i podatku VAT. Frakcję glicerynową traktuje się jako produkt handlowy o znacznej wartości pomijając całkowicie koszt oczyszczania gliceryny oraz neutralizacji ścieków. W rzeczywistości koszt produkcji biodiesla jest znacznie wyższy od ceny oleju napędowego.

4. SUROWCE

W naszej strefie klimatycznej najbardziej obiecującym surowcem wydaje się olej rzepakowy. Rzepak jako roślina motylkowa wymaga ograniczonego nawożenia, zwłaszcza azotowego. Jego uprawa jest jednak dość wymagająca. Pewne nadzieje można wiązać z modyfikacją genetyczną "energetycznego" rzepaku w celu zwiększenia produkcji oleju z hektara [12]. Nie należy jednak zapominać o nader istotnym aspekcie ekologicznym upraw rzepaku, które emitują do atmosfery znaczne ilości N_2O . Zjawisko to jest związane ze specyfiką roślin motylkowych, w których korzeniach występują bakterie przyswajające azot i utleniające go do tlenków, w tym również N_2O . Podtlenek azotu jest bodaj najgroźniejszym gazem szklarniowym, jego równoważnik (GWP - *Global Warming Potential*) w stosunku do CO_2 wynosi 310. Ograniczenie emisji ditlenku węgla wskutek stosowania biodiesla może zostać zniwelowane wzrostem emisji podtlenku azotu.

Na świecie uprawiane są liczne rośliny oleiste, stanowiące potencjalny surowiec do produkcji biodiesla. Wymienić tu można soję, słonecznik, palmę oleistą czy kokosową. Możliwe jest, choć znacznie trudniejsze, stosowanie odpadowych tłuszczów zwierzęcych (np. łój wołowy) oraz zużytych olejów roślinnych, tzw. tłuszczów posmażalniczych. Zwłaszcza w tym ostatnim przypadku równocześnie z produkcją biopaliwa usuwany jest niebezpieczny dla środowiska odpad. Istnieje ponadto potencjalna możliwość zastosowania szeregu roślinnych olejów niespożywczych, stanowiących zwykle produkt uboczny. Można tu wymienić krokosz, len, bawełnę, konopie, gorczycę [4].

5. BIODIESEL A SILNIKI

Dla oceny wartości biodiesla i wymagań, które powinien spełniać wobec silników samochodowych, rozpatrzyć należy następujące zagadnienia:

1. Lepkość biodiesla. Diesel pochodzenia naftowego ma lepkość rzędu 4cSt ($10^{\circ}C$) wobec lepkości olejów roślinnych dochodzącej do 100cSt, a mieszanki 50/50% -

- 19cSt. Rezultatem jest niewłaściwa emulsja paliwowo-powietrzna (zbyt duże krople), w rezultacie niepełne spalanie. Biodiesel rozumiany jako estry metylowe kwasów tłuszczowych ma lepkość zbliżoną do paliwa pochodzenia naftowego, pod tym względem nie ma problemów w użytkowaniu. Zastosowanie oleju jako składnika mieszanki wymusza zmiany w konstrukcji silnika - np. podgrzewanie układu zasilania.
2. Skład emitowanych spalin. Niewątpliwie zastosowanie biodiesla prowadzi do zmniejszenia emisji CO₂ netto (tzn. po odliczeniu części paliwa pochodzenia organicznego). Dochodzi do tego znaczące zmniejszenie emisji niespalonego oleju (węglowodorów) i cząstek stałych (dym). Maleje emisja CO. Jest to rezultat składu biodiesla zawierającego oksygenaty (cząsteczki estrów) poprawiające spalanie. Niestety, nieco rośnie emisja NO_x. Biodiesel praktycznie nie zawiera siarki, stąd zarówno obniżona emisja SO₂, jak i uniknięcie zatruwania siarką katalizatorów.
 3. Zimny start. Właściwości paliwa w niskich temperaturach charakteryzują: *cloud point* - punkt zmetnienia - w którym paliwo gęstnieje i zaczyna mętnieć, *pour point* - punkt rozlania - w którym gęstość paliwa uniemożliwia jego rozlewanie się, wreszcie punkt zatykania filtrów. Dla estrów metylowych oleju rzepakowego *cloud point* wynosi -4°C, *pour point* -11°C. Estry wyższych alkoholi mają lepsze parametry: etylowe odpowiednio -7 i -7°C (? - być może błąd w tekście artykułu, w pozostałych przypadkach różnica zawsze wynosi 4-7°C), butylowe -10 i -14°C [13]. Estry metylowe mają obie wartości 15-25°C wyższe od diesla mineralnego. Jednak w mieszance zawierającej do 20% biodiesla trudności rozruchu nie są zauważalne.
 4. Wartość energetyczna. Ciepło spalania biodiesla stanowi około 90% wartości dla mineralnego oleju napędowego, stąd spalanie wzrasta do 10% (w przeliczeniu na czysty biodiesel, a więc zależnie od składu mieszanki). Jednak szereg wymienionych tu korzystnych cech powoduje, że w rzeczywistości spalanie (w przeliczeniu na czysty biodiesel) rośnie o ok. 5% [6], jego wzrost jest więc dla mieszanek do B20 niezauważalny.
 5. Liczba cetanowa. Jest ona nieco wyższa i wynosi od 45 do 62, średnio powyżej 50, [3] wobec 40-51 dla diesla naftowego. Polska norma przewiduje liczbę cetanową nie niższą niż 49, norma europejska 51, USA – 47.
 6. Depozyty koksowe w komorze spalania. Są one zdecydowanie mniejsze przy stosowaniu biodiesla w stosunku do diesla mineralnego.
 7. Polimeryzacja (tworzenie „gumy”). Występuje głównie dla olejów roślinnych zawierających znaczne ilości nienasyconych kwasów tłuszczowych. Stanowi istotny problem dla olejów nieprzerobionych [3], zdecydowanie w mniejszym stopniu dotyczy FAME.
 8. Właściwości smarne. Biodiesel polepsza własności smarne, znacznie zmniejsza zużycie części mechanicznych, korzystnie wpływa na stan i żywotność oleju silnikowego [2].

Jak wynika z powyższego omówienia, stosowanie biodiesla w postaci FAME jest korzystne dla silników, zużycia paliwa i środowiska (skład spalin).

6. TECHNOLOGIE

W technologiach wykorzystujących oleje i tłuszcze jako biodiesel paliwo musi być dostosowane do podstawowych wymagań silników wysokoprężnych. Podstawowym problemem jest znaczne obniżenie lepkości olejów roślinnych, a zwłaszcza tłuszczy zwierzęcych, nadanie paliwu wymaganych parametrów „zimnego startu”, zapewnienie trwałości paliwa (niezmiennych parametrów) przez długi czas. Można tu wyróżnić cztery zasadnicze technologie:

6.1. BEZPOŚREDNIE UŻYCIE JAKO SKŁADNIKA MIESZANEK PALIWOWYCH.

Oleje roślinne były już stosowane jako paliwo dieslowskie, w postaci czystej lub jako mieszanki, w sytuacjach szczególnego niedoboru ropy naftowej: podczas II wojny światowej, w RPA w okresie embarga [3]. Jest to w pełni możliwe pod warunkiem pewnych przeróbek układu paliwowego (m.in. podgrzewanie przewodów i wtryskiwaczy). Łatwiej jest oczywiście stosować oleje w krajach o gorącym klimacie. Konstrukcja wtryskiwaczy musi uwzględniać większą o rząd wielkości lepkość olejów w stosunku do mineralnego diesla. Dodatkowym problemem okazały się depozyty węglowe powstające w komorze silnika i polimeryzacja olejów [2].

6.2. MIKROEMULSJE

Dla obniżenia lepkości olejów stosowane być mogą tzw. mikroemulsje. Są to koloidalne równowagowe dyspersje optycznie izotropowych mikrostruktur płynów o wymiarach 1-150 nm. Tworzą się spontanicznie z dodatkiem substancji amfifilowych z dwu normalnie nierozpuszczalnych cieczy [3]. W przypadku biodiesla mogą to być np. roztwory oleju, etanolu i butanolu. Mikroemulsje są obiecującym rozwiązaniem z punktu widzenia funkcjonowania silników wysokoprężnych [2,3].

6.3. GAZYFIKACJA I SYNTEZA FISCHERA-TROPSCHA

Działanie parą wodną lub mieszkanką parowo-powietrzną w wysokiej temperaturze na większość substancji organicznych prowadzi do ich gazyfikacji (reformingu) [2,3]. W rezultacie uzyskuje się gaz syntezowy – mieszkankę tlenku węgla i wodoru. Prowadząc reakcję dalej z udziałem katalizatorów można przeprowadzić tzw. *water gas shift* – reakcję wody z tlenkiem węgla do wodoru i ditlenku węgla. Z gazu syntezowego można otrzymać metanol oraz węglowodory alifatyczne stosując syntezę Fischera-Tropscha. W ten sposób możliwa jest przeróbka chemiczna dowolnych w zasadzie substancji pochodzenia roślinnego czy zwierzęcego. Niektórzy autorzy, np. Ma i Hanna [3], twierdzą, że jest to najbardziej obiecująca i przyszłościowa metoda produkcji biopaliw – surowcem może być dowolna substancja roślinna, zwłaszcza

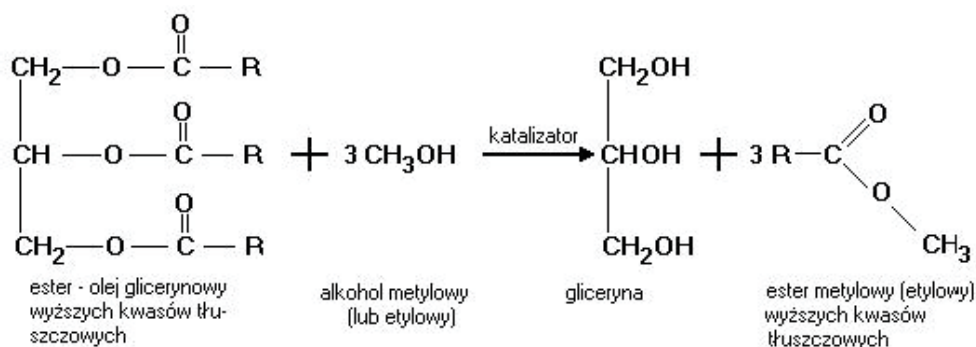
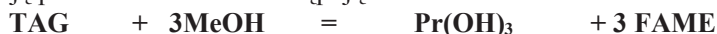
odpadowa, a produkt końcowy może być zdefiniowany niemal dowolnie. Jednak koszt tej metody jest dość wysoki. Obecnie gaz syntezowy jest produkowany raczej z paliw kopalnych (gaz ziemny, węgiel).

6.4. TRANSESTRYFIKACJA

To obecnie najpowszechniejsza droga produkcji biodiesla. Z nazwą „biodiesel” wręcz utożsamia się mieszaninę estrów metylowych kwasów tłuszczowych otrzymywaną poprzez metanolizę olejów i tłuszczów. Najważniejsze warianty tej metody opisane są w kolejnym rozdziale.

7. TECHNOLOGIE TRANSESTRYFIKACJI

Obecnie standardowym biodieslem są estry metylowe (rzadziej etylowe) wyższych kwasów tłuszczowych (FAME – Fatty Acids Methyl Esters). Są one otrzymywane w procesie tzw. metanolizy, czyli transestryfikacji olejów metanolem [2,3,4,5,14]. Głównym składnikiem olejów, np. oleju rzepakowego, są triglicerydy - estry gliceryny i wyższych kwasów tłuszczowych, zwłaszcza nienasyconych kwasów C16-C18. Metanoliza polega na transestryfikacji triglicerydów metanolem z zastosowaniem ok. dwukrotnego jego nadmiaru i jest zazwyczaj katalizowana zasadami względnie kwasami. Reakcję przedstawić można następująco:



gdzie: Me - rodnik metylowy, MeOH-metanol, TAG- tłuszcze (TriAcyloGlicerole), Pr(OH)₃ - gliceryna, FAME - estry metylowe, biodiesel (Fatty Acids Methyl Esters).

Można wyróżnić kilka wariantów reakcji transestryfikacji. Podstawową różnicą jest stosowany katalizator, warunki prowadzenia procesu (temperatura, ciśnienie), skład mieszaniny reakcyjnej.

7.1. TRANSESTRYFIKACJA ZASADOWA

Jest to najpowszechniej stosowana metoda transestryfikacji, w zasadzie jedyna stosowana obecnie na skalę przemysłową. Katalizatorem reakcji jest silna zasada, na ogół NaOH lub KOH. Czasami stosowany bywa alkoholany (np. metanolany) sodu lub potasu. Przy stosowaniu wodorotlenków, znaczna jego część może przereagować do alkoholany w obecności znacznego nadmiaru alkoholu, przy czym wydziela się niewielka ilość wody [2,3]. Z tego powodu alkoholany są nieco efektywniejsze. Stężenie wodorotlenku podawane w różnych pracach wynosi od 0,3 do 1,0% masowych. Prowadzone są prace nad zastosowaniem katalizatorów heterogenicznych. W pracy [15] zastosowano z dobrym skutkiem anionowe żywice jonowymienne. W pracy [16] zaproponowano mieszany tlenek cynkowo-glinowy. Katalizatory heterogeniczne nie wymagają oddzielania lub zobojętniania, nie zużywają się, mogą być stosowane np. w destylacji reaktywnej [17]. Z drugiej strony cena zasady jest bardzo niska.

Reakcja przebiega przy ok. dwukrotnym nadmiarze metanolu w stosunku do stechiometrii reakcji, tzn. około 6 mol alkoholu na 1 mol TAG. Nadmiar ten stosuje się w celu przesunięcia równowagi reakcji w kierunku tworzenia estrów metylowych. W literaturze podawane są zazwyczaj nadmiary od 1,6 do 2,0 (4,8 do 6,0 mol MeOH na 1 mol TAG), ale prowadzi się też badania w zakresie od 3,3 do 30 mol MeOH na 1 mol TAG. W większości prac stwierdza się, że wzrost stężenia metanolu powyżej 9 mol/mol TAG nie daje już opłacalnego przesunięcia równowagi reakcji, natomiast nadmiar metanolu utrudnia rozdział faz glicerynowej i estrowej. Reakcja zachodzi już w temperaturze pokojowej, lecz zwykle jest prowadzona w pobliżu temperatury wrzenia alkoholu (60-70°C). Zależnie od temperatury, stosowanego oleju i stężenia katalizatora czas reakcji do osiągnięcia zadowalającej konwersji (ok. 97% w stosunku do TAG) oceniany jest na 6-60min. [3].

Bardzo istotna dla wydajności procesu jest jakość stosowanego oleju względnie tłuszczu [3]. Triglicerydy i alkohol powinny być bezwodne i nie zawierać wolnych kwasów tłuszczowych (Free Fatty Acids - FFA). Obecność wody powoduje częściowo reakcję zmydlania (saponifikacja), co obniża wydajność estrów metylowych, zużywa pewną ilość zasady i utrudnia separację faz. Dla metanolizy łożu wołowego zawartość wody powinna być niższa niż 0,06% masowych [3]. Zazwyczaj przyjmuje się, że zawartość FFA powinna być poniżej 0,5% masowych, względnie liczba kwasowa powinna być nie wyższa niż 1 (1 mg KOH do zobojętnienia 1g TAG). W przeciwnym wypadku następuje reakcja FFA z zasadą do mydeł, powodując wspomniane powyżej (dla przypadku wody) obniżenie wydajności i tworzenie mydeł utrudniających rozdział faz. Zawartość wody jest w większym stopniu niekorzystna, niż zawartość FFA, niektóre prace postulują inhibitowanie reakcji transestryfikacji przez wodę.

Wysoka zawartość FFA występuje w oleju palmowym, w tłuszczach zwierzęcych i w olejach posmażalniczych [18,19,20]. Utrudnia to ich przeróbkę na biodiesel z zastosowaniem reakcji katalizowanej zasadą. Możliwe jest oczyszczenie oleju z FFA np. poprzez destylację. Najbardziej jednak korzystnym rozwiązaniem wydaje się zastosowanie w pierwszym etapie reakcji katalizowanej silnym kwasem

protonowym [3,5,18]. Wolne kwasy szybko ulegają estryfikacji do estru, np. metylowego (biodiesla). Następnie kwas zostaje zobojętniony i stosowany jest proces zasadowy.

Nieprzereagowany metanol przechodzi do frakcji glicerynowej, wytrącającej się podczas procesu i zawierającej znaczne ilości zmydlonych kwasów tłuszczowych. Nadmiar metanolu powoduje zwiększenie trudności przy rozdzielaniu obu faz [5]. Większa część zasady stosowanej jako katalizator ulega reakcji zmydlenia tłuszczów, co jest korzystne z punktu widzenia oczyszczenia produktu (biodiesla). Resztę zobojętnia się dowolnym kwasem, zwykle HCl. Nadmiar metanolu jest oddestylowywany i zwracany do obiegu. Węzeł destylacji alkoholu jest jednym z najbardziej energochłonnych etapów procesu.

7.2. FRAKCJA GLICERYNOWA

Frakcja glicerynowa jest zasadniczym mankamentem procesu. Po pierwsze, oddzielenie jej jest trudne; na skalę przemysłową stosuje się zazwyczaj ultrawirówki o działaniu ciągłym. Sedymentacja wymagałaby bardzo długiego czasu. Ponadto, frakcja glicerynowa jest toksycznym ściekiem (m.in. zawartość metanolu) powstającym w ilościach dochodzących do 20% użytego oleju, a znacznie więcej, jeżeli stosowane jest przemywanie wodą frakcji estru metylowego. Koszt oczyszczania gliceryny do poziomu czystości technicznej, a zwłaszcza kosmetycznej, czyni całą operację finansowo nieopłacalną [1]. Koszty usunięcia frakcji glicerynowej traktowanej jako ścieki są wysokie i stanowią poważną pozycję w kosztach produkcji biodiesla. Kolejnym problemem jest konieczność osiągnięcia wysokich stopni konwersji. Reakcja transestryfikacji jest reakcją równowagową, a zawartość gliceryny związanej w biopaliwie nie może przekraczać 0,25%. Wymaga to zwykle stosowania drugiego stopnia reakcyjnego.

Abstrahując od kosztów oczyszczania, gliceryna jako produkt uboczny metanolizy stanowi poważny problem. Ogromna nadprodukcja gliceryny przyczyniła się do dramatycznego spadku jej cen. Trudno zagospodarować coraz większe ilości gliceryny w jej dotychczas tradycyjnych obszarach, jak farmacja czy przemysł kosmetyczny. Czynnione są próby wykorzystania jej jako dodatku do pasz, poddania procesom biotechnologicznym, jednak najbardziej perspektywiczna wydaje się przeróbka chemiczna. W literaturze znaleźć można doniesienia o możliwościach wykorzystania gliceryny do produkcji epichlorohydryny, glikolu propylenowego, propanodiolu, dihydroksyacetonu, akroleiny [1]. Można reformować glicerynę parą wodną do gazu syntezowego [21] i np. otrzymać z niej metanol. Najbardziej jednak obiecującą drogą wydaje się przeróbka gliceryny na estry lub etery będące znakomitymi dodatkami antystukowymi do benzyn, idealnymi substytutami MTBE. Ten kierunek jest tym bardziej logiczny, że łączy produkcję różnych komponentów paliwowych – biodiesla i komponentu antystukowego benzyny. Całość procesu przebiegać może w jednej rafinerii, która z kolei wykorzystuje wszystkie produkty na miejscu, do produkcji różnych paliw silnikowych.

Interesującym procesem jest eteryfikacja gliceryny frakcją izobutenową pochodzącą z instalacji krakingu katalitycznego i zawierającą izobutan, 1-buten i izobuten jako główny składnik [22]. Reakcja przebiega w obecności katalizatorów protonowych (Nafion, Amberlyst), w temperaturze ok. 100°C. Możliwa do osiągnięcia konwersja gliceryny, w obecności w środowisku reakcji FAME, przekracza 60% [22]. Produktami eteryfikacji są etery tert-butyłowe glicerolu będące dobrym zamiennikiem MTBE. Pozostaje problem oddestylowania eterów dla zastosowania ich w charakterze dodatku antystukowego do benzyn. W pracy [22] postulowano pozostawienie eterów jako składnika biodiesla, przy czym stwierdzono poprawę niektórych parametrów paliwa, zwłaszcza obniżenie lepkości. Brak jednak informacji o możliwości zastosowania dość lotnego eteru jako składnika paliwa dla silników wysokoprężnych.

7.3. TRANSESTRYFIKACJA KATALIZOWANA KWASEM

Zasadniczą wadą procesu kwasowego jest zdecydowanie wolniejsza reakcja. O ile w procesie zasadowym czas reakcji wystarczający do niemal całkowitego przereagowania triglicerydów jest nie dłuższy niż godzina, to przy stosowaniu kwasów wymagany jest czas rzędu nawet kilkunastu godzin. W pracy [18] stosowano katalizę kwasową przy stosunku reagentów 50 moli metanolu na 1 mol triglicerydów i wymagany był czas ok. 4 godzin dla osiągnięcia konwersji 97% w temp. 80°C. Z drugiej strony, kataliza kwasowa ma zdecydowaną przewagę nad zasadową w przypadku dużej zawartości FFA (estryfikacja FFA to czas rzędu kilku minut). W katalizie kwasowej nie tworzą się mydła, proces jest mniej czuły na zawartość wody i zupełnie nie wpływa na zawartość FFA. Łatwiejsze jest oddzielenie frakcji glicerynowej. Aparatura musi być wykonana z droższych materiałów wobec większego zagrożenia korozją. Kwas zawarty w biodieslu musi być zneutralizowany. Ponieważ najczęściej stosowane są kwasy zawierające siarkę (siarkowy, dodecylosulfonowy), konieczne jest oddzielenie katalizatora (zwykle kłopotliwe) dla zachowania norm zawartości siarki w paliwie.

Przeprowadzono badania procesu transestryfikacji TAG katalizowanego stałymi katalizatorami kwasowymi. W pracy [17] stosowano np. sole cezowe heteropolikwasu fosforowo-wolframowego, kwasowe żywice jonowymienne Amberlyst i Nafion, sulfonowane tlenki cyrkonu, cyny i tytanu; największą aktywność w stosowanej reakcji modelowej wykazały Amberlyst i sulfonowany tlenek tytanu. Sulfonowane tlenki cyrkonu i tytanu badano w pracy [12]. Zaletą katalizy heterogenicznej jest uniknięcie konieczności zubożniania i usuwania kwasu i znaczne ograniczenie korozji aparatury; wadą - mniejsza szybkość reakcji niż w katalizie homogenicznej i wyższy na ogół koszt katalizatora.

7.4. INNE TYPY TRANSESTRYFIKACJI

W szeregu prac stosowano katalizę enzymatyczną. W pracy [5] opisano wady i zalety tego procesu. Enzymy są odporne na zawartość FFA, lecz są drogie. W jednym stopniu reakcyjnym można osiągnąć stosunkowo niską konwersję. W badaniach opisanych w pracy [20] dla tłuszczów zwierzęcych uzyskano zaledwie

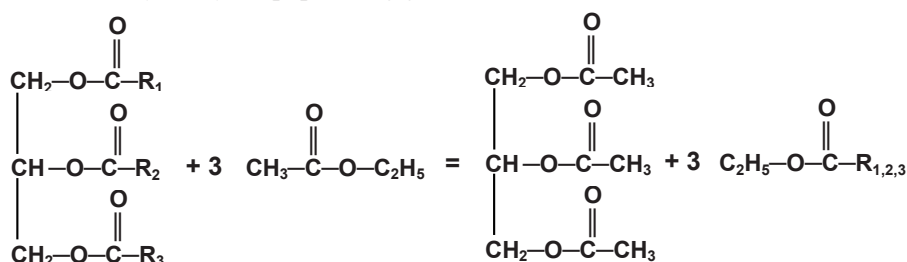
25% konwersji. Stosowano tu immobilizowaną lipazę L-2 produkowaną przez bakterie *Candida antarctica*. Proces przebiegał w temperaturze 30°C, co jest niewątpliwą zaletą. Problemem podczas stosowania enzymów jest konieczność pracy przy bardzo małym nadmiarze metanolu, który inhibituje silnie reakcję metanolizy. Metanol musi być dodawany porcjami w miarę postępu reakcji. Reakcję znacząco przyspiesza dodatek krzemionki, zapewne wiążącej nadmiar metanolu. Tym niemniej, stosując enzymy nie uzyskano konwersji powyżej 60%. Ten fakt bardzo ogranicza stosowanie katalizy enzymatycznej dla produkcji biodiesla.

W przypadku procesu katalizowanego zasadą jedną z barier jest ograniczona rozpuszczalność oleju z metanolem. Spowalnia to znacząco reakcję. W pracy [5] opisano możliwość zastosowania współrozpuszczalnika (*cosolvent*) dla utworzenia fazy homogenicznej i znaczącego przyspieszenia reakcji. Zrealizowano ten proces w pracy [20] dla tłuszczów zwierzęcych stosując tetrahydrofuran i katalizator zasadowy (NaOH). Przy dwukrotnym nadmiarze metanolu uzyskano po 10 minutach konwersję rzędu 95% (bez tetrahydrofuranu ok. 82%).

Ciekawym rozwiązaniem jest proces prowadzony bez katalizatora w warunkach nadkrytycznych w stosunku do alkoholu. W pracy [13] zrealizowano ten proces w temperaturach 300-350°C, pod ciśnieniami rzędu 10-40MPa, stosując 42 mole alkoholu na 1 mol TAG. Osiągano niemal 100% konwersji w temp. 350°C po 1-14 min. zależnie od stosowanego alkoholu (najszybciej reakcja biegła dla metanolu, najwolniej dla oktanolu). Alternatywne podejście w pracy [23] polega na wstępnej hydrolizie oleju podkrytyczną wodą (225-350°C) do kwasów tłuszczowych (FFA). W czasie rzędu 20 min. osiągnęto konwersję powyżej 90%. Drugim etapem była estryfikacja FFA prowadzona w warunkach nadkrytycznych metanolem (17MPa, 270°C), trwająca ok. 20 min. do osiągnięcia pełnej konwersji FFA. Technologia nadkrytyczna zapewnia szybki przebieg reakcji bez użycia katalizatora, wymaga jednak ekstremalnych warunków prowadzenia procesu, a zatem powoduje wysokie koszty energetyczne i aparaturowe.

7.6. TRANSESTRYFIKACJA KRZYŻOWA

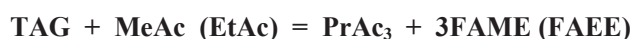
Alternatywą opisanych powyżej procesów jest transestryfikacja krzyżowa. Jest to reakcja triglicerydów (TAG) z estrami prostych kwasów organicznych i alkoholi, np. octanami metylu, etylu itp. przebiegająca według schematu:



Można jej poddawać nie tylko olej rzepakowy, lecz także palmowy, a nawet tłuszcze zwierzęce. W pracy [24] zaproponowano krzyżową transestryfikację TAG

z octanem metylu (MeAc) lub etylu (EtAc) odpowiednio do FAME i FAEE (*Fatty Acids Methyl Ester, Fatty acids Ethyl Esters*). Każdorazowo produktem reakcji były estry glicerolu i kwasu octowego, głównie trioctan gliceryny. Reakcje prowadzono w obecności kwasu toluenosulfonowego jako katalizatora homogenicznego, uzyskując konwersję gliceryny powyżej 90%, przy stosowaniu dość ekstremalnych warunków prowadzenia procesu. Czas reakcji wynosił 3 godziny, stężenie katalizatora 10% mol., stosowano czterokrotny nadmiar octanu etylu (metylu) w stosunku do składu stechiometrycznego. Otrzymano biopaliwo Glicerol[®], w którym pozostawiono cały wytworzony trioctan gliceryny, z analogicznymi konsekwencjami, jak w opisanym powyżej przypadku eterów tert-butyłowych. Dodatkowo, homogeniczny katalizator (silny kwas w dość znacznym stężeniu) pozostaje w paliwie i musi być potem usunięty. Wykorzystanie trioctanu gliceryny jako dodatku antystukowego do benzyn jest niewątpliwie znacznie bardziej opłacalne (cena MTBE jest dość wysoka, wyższa od ceny biodiesla), niezbędne jest jednak jego oddestylowanie.

W pracy [25] przedstawiono podobną reakcję transestryfikacji krzyżowej TAG przy pomocy EtAc w obecności kwasu dodecylobenzenosulfonowego (0,1%) w temperaturze rzędu 200°C. Reakcję zapisać można następująco:



gdzie MeAc - octan metylu, EtAc - octan etylu, PrAc₃ - trioctan glicerolu, FAEE - estry octowe kwasów tłuszczowych (*Fatty Acids Ethyl Esters*).

Przez reaktor rurowy przepuszczano strumień gazu inertnego (azotu). W ten sposób w reaktorze zrealizowano proces odpędzania reaktywnego (*reactive stripping*). W oddestylowanych produktach dominowały, obok nadmiaru EtAc, estry etylowe kwasów tłuszczowych (FAEE) oraz octany gliceryny. Przeważały tu produkty pośrednie (monoocetany), a w stosunkowo niedużej ilości występował trioctan, co było rezultatem krótkich czasów przebywania w reaktorze. W wyniku oddestylowania produktów reakcji następowało korzystne przesunięcie równowagi chemicznej, czego wynikiem była niemal stuprocentowa konwersja TAG. Taki sposób prowadzenia procesu jest bardziej obiecujący wobec jego ciągłości i wysokiej konwersji przy minimalnej ilości katalizatora.

7.5. REALIZACJE PROCESOWE

Większość zarówno procesów przemysłowych, jak i prac badawczych jest realizowana obecnie w reaktorach zbiornikowych. Powodem jest wolny przebieg reakcji. Nawet w najszybszym procesie zasadowym czas reakcji jest rzędu godziny. Dodatkowo dochodzi czas niezbędny dla estryfikacji FFA na katalizatorze kwasowym, zubożenie katalizatorów, przemywanie estrów wodą itd. Wymagałoby to często, w przypadku stosowania reaktorów rurowych, stosowania nadmiernie rozbudowanych aparatów.

Tym niemniej, w wielu pracach są informacje o prowadzeniu badań z użyciem reaktorów rurowych. Jest to zwłaszcza użyteczne przy stosowaniu katalizatora stałego

w formie usypanego złoża. Badania takie przedstawiono w pracach [15,16]. Natomiast w pracy Kissa i wsp. [17] zaproponowano zastosowanie kolumny destylacji katalitycznej.

W pracy Zhanga i wsp. [18] przedstawiono cztery warianty schematów technologicznych wykorzystujące reaktory zbiornikowe. Zaprojektowano je dla następujących warunków: I – proces alkaliczny stosujący świeży olej roślinny; II - proces alkaliczny stosujący olej posmażalniczy; III – proces kwasowy stosujący olej posmażalniczy z ekstrakcją heksanem. Autorzy nie wskazują najkorzystniejszego z rozwiązań, ponieważ każde wykazuje wady i zalety. Proces I wymaga najprostszej aparatury, lecz stosuje się drogi surowiec. Tani surowiec (olej posmażalniczy) w procesie II jest okupiony złożoną aparaturą, w procesie III dużym reaktorem i rozbudowanym węzłem odzysku (destylacji) metanolu; w procesie IV wreszcie większą liczbą aparatów i koniecznością stosowania ekstrahenta.

Koncepcja odpędzania reaktywnego zrealizowana w pracy [25] jest stosunkowo nowatorska. Powoduje ono szybki przebieg reakcji wskutek usuwania *in situ* produktów i korzystnego przesunięcia równowagi reakcji. Reaktor typu rurowego jest niewielki, a konwersja osiąga 100% przy niewielkim nadmiarze octanu etylu i znikomej ilości katalizatora.

8. WNIOSKI

Celowym wydaje się opracowanie technologii krzyżowej transestryfikacji TAG octanem etylu (lub metylu) metodą odpędzania reaktywnego (*reactive stripping*). Jest to technika pokrewna destylacji reaktywnej, stosowana w przypadku, gdy jeden z reagentów, w szczególności produkt reakcji, jest znacznie lotniejszy od pozostałych. Przez reaktor przepuszcza się wówczas strumień gazu inertnego, np. azotu, do którego odparowują lotne produkty. Równowaga reakcji chemicznej ulega korzystnemu przesunięciu umożliwiając uzyskanie wysokich stopni konwersji. Zarazem technologia ta jest *par excellence* bezodpadowa. Jedynymi bowiem produktami są estry etylowe (lub metylowe) wyższych kwasów tłuszczowych - czyli tzw. biodiesel - oraz trioctan gliceryny. Ten ostatni produkt jest cennym dodatkiem antystukowym do benzyn, jego wartość jest zapewne porównywalna z wartością biodiesla, i trudno traktować go jako odpad produkcyjny - raczej jako równoległy i równowartościowy produkt. Dodatkowym atutem jest możliwość otrzymywania octanu etylu z bioetanolu, a więc stosowania procesu w pełni opartego o surowce odnawialne pochodzenia rolniczego.

Przedstawiona koncepcja oparta jest na wynikach badań prezentowanych w pracy [25]. Wymaga jednak - w porównaniu z cytowaną pracą - szeregu badań dla umożliwienia właściwego przebiegu procesu. Problemy wymagające nadal rozwiązania wyszczególniono w punktach poniżej.

1. Katalizator heterogeniczny. Zdecydowana większość reakcji równowagowych typu eteryfikacji, estryfikacji, transestryfikacji czy transestryfikacji krzyżowej katalizowana jest silnymi kwasami protonowymi. O ile protonowe katalizatory homogeniczne są dość powszechnie dostępne i tanie - np. kwas siarkowy - o tyle heterogeniczne (stałe) katalizatory protonowe stanowią poważny problem. Zastosowanie katalizatora homogenicznego (kwasu) stwarza konieczność jego separacji z mieszaniny produktów, ponieważ nawet niewielka zawartość silnego kwasu może zniszczyć silnik. Konieczne jest zatem zastosowanie katalizatora heterogenicznego. Jako kwasowe katalizatory heterogeniczne powszechnie używane są jonity - kwasowe żywice jonowymienne (sulfonowany polistyren) znane pod handlowymi nazwami Amberlyst lub Lewatit. Niestety, polistyrenowa matryca, na której zakotwiczone są grupy sulfonowe $-SO_3H$, ogranicza temperaturę stosowania do $120^\circ C$. Nafion oparty na matrycy teflonowej umożliwia stosowanie temperatur do 180 (200) $^\circ C$, co również nie jest temperaturą zbyt wysoką dla przerobu oleju rzepakowego. W dodatku cena Nafionu jest wysoka. Niezbędne wydaje się zatem opracowanie heterogenicznego, protonowego katalizatora transestryfikacji.
2. Optymalizacja sposobu prowadzenia procesu. Do osiągnięcia są tu równocześnie dwa cele optymalizacji. Pierwszym jest odpowiednio wysoka konwersja TAG do FAME/FAEE oraz zapewnienie wymaganej jakości biodiesla. Celem drugim jest uzyskanie na tyle wysokiego stopnia konwersji do trioctanu glicerolu, aby stanowił on gotowy komponent do blendingu benzyn. Może się okazać konieczne wprowadzenie dodatkowego stopnia reakcyjnego dla przereagowania mono- i dioctanów glicerolu do trioctanu.
3. Opracowanie schematu technologicznego oraz modelowanie procesu dla określenia jego optymalnych parametrów. Wymienić tu można właściwy czas przebywania reagentów w reaktorze, strumień gazu inertnego w stosunku do ilości substratów, opracowanie sposobu rozdziału składników lekkich unoszonych w strumieniu gazu inertnego. Rozdział ten może być przeprowadzony w kilku szeregowo połączonych kondensatorach lub też w kolumnie destylacyjnej. Celowym byłoby również rozważenie możliwości przeprowadzenia całości procesu w jednej kolumnie destylacji reaktywnej.

Wydaje się, że proponowana technologia, po rozwiązaniu wzmiankowanych problemów, może być interesującą alternatywą dla produkcji biodiesla oraz dodatku antystukowego pochodzenia biologicznego. W razie zastosowania katalizatorów stałych oraz pojedynczej kolumny destylacji reakcyjnej produkcja ma szansę być opłacalną wobec praktycznego braku odpadów, ograniczonych kosztów aparaturowych i inwestycyjnych oraz stosunkowo drogiego produktu ubocznego - dodatku antystukowego (trioctan gliceryny).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] J.KIJEŃSKI, Z.KRAWCZYK: *Perspektywy rynku gliceryny*, Przem. Chem. 2007, 86, 273.
- [2] A.K.AGARWAL: *Biofuels (alcohol and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines*, Progr. Energy Comb. Sci. 2007, 33, 233.
- [3] F.MA, M.A.HANNA: *Biodiesel production: a review*, Bioresource Technol. 1999, 70, 1.
- [4] A.DEMIRBAS: *Progress and recent trends in biofuels*, Progr. Energy Comb. Sci. 2007, 33, 1.
- [5] J.VAN GERPEN: *Biodiesel processing and production*, Fuel Proc. Technol. 2005, 86, 1097.
- [6] C.BOMB, K.MCCORMICK, E.DEURWAARDER, T.KABERGER: *Biofuels for transport in Europe: Lessons from Germany and the UK*, Energy Policy 2007, 35, 2256.
- [7] J.RUWWE, M.MARKOLWITZ, Przem. Chem. 2006, 85, 1546.
- [8] K.FRĄCZEK, Przem. Chem. 2003, 82, 516.
- [9] D.PIMENTEL, T.W.PATZEK: *Ethanol production using corn, switchgrass, and wood; biodiesel production using soybean and sunflower*, Natural Resources Research 2005, 14, 65.
- [10] H.SHAPOURI, J.DUFFIELD, A.CALOON, M.WANG: *The 2001 net energy balance of corn-ethanol (preliminary)*: US Dept. Agriculture, Washington, DC (2004).
- [11] Informacja handlowa IMIX, Internet: www.biopaliwaon.com.pl
- [12] H.CHEN, B.PENG, D.WANG, J.WANG: *Biodiesel production by transesterification of cottonseed oil by solid acid catalysts*, Front. Chem. Eng. China 2007, 1, 11.
- [13] Y.WARABI, D.KUSIDIANA, S.SAKA: *Biodiesel fuel from vegetable oil by various supercritical alcohols*, Appl. Biochem. Biotechnol. 2004, 113-116, 793.
- [14] B.GUTSCHE, Fett/Lipid 1997, 99, 418.
- [15] N.SHIBASAKI-KITAKAWA, H.HONDA, H.KURIBAYASHI, T.TODA, T.FUKUMURA, T.YONEMOTO: *Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst*, Bioresource Technol. 2007, 98, 416.
- [16] L.BOURNAY, D.CASANAIVE, B.DELFORT, G.HILLION, J.A. CHODORGE: *New heterogeneous process for biodiesel production: a way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants*, Catal. Today 2005, 106, 190.
- [17] A.A.KISS, F.OMOTA, A.C.DIMIAN, G.ROTHENBERG: *The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation*, Topics in Catal. 2006, 40, 141.
- [18] Y.ZHANG, M.A.DUBE, D.D.MCLEAN, M.KATES: *Biodiesel production from waste cooking oil: I. Process design and technological assessment*, Bioresource Technol. 2003, 89, 1.
- [19] P.FELIZARDO, M.J.N.CORREIA, I.RAPOSO, J.F.MENDES, R.BERKEMEIER, J.M.BORDADO: *Production of biodiesel from waste frying oils*, Waste Management 2006, 26, 487.
- [20] K.T.LEE, T.A.FOGLIA, K.S.CHANG: *Production of alkyl ester as biodiesel from fractionated lard and restaurant grease*, JAOCS 2002, 79, 191.
- [21] N.PACHAURI, B.HE, 2006 ASABE Annual Internat. Meeting, Portland, June 2006, Paper No. 066223.
- [22] J.KIJEŃSKI, M.E.JAMRÓZ, W.ŁĘCZA: *Badania nad wykorzystaniem glicerolu w syntezie organicznej. Cz. II. Konwersja glicerolu do jego tert-butyłowych eterów*, Przem. Chem. 2007, 86, 282.
- [23] D.KUSIDIANA, S.SAKA: *Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production*, Appl. Biochem. Biotechnol. 2004, 113-116, 781.

- [24] J.KIJEŃSKI, K.RÓŻYCKI, A.W.LIPKOWSKI, W.WALISIEWICZ-NIEDBALSKA, *Przem. Chem.* 2007, 86, 269.
- [25] I.MIESIĄC, K.ALEJSKI, A.KACZOR: *Transestryfikacja oleju rzepakowego w reaktorze z oddestylowaniem produktów*, *Przem. Chem.* 2006, 85, 627.

ANDRZEJ KOŁODZIEJ, MIECZYSLAW JAROSZYŃSKI

BIOFUELS: ECONOMIC, TECHNOLOGICAL AND LEGISLATIVE ASPECTS

The study is the literature overview of the biofuel problem, with special attention to the biodiesel problem. The essential reasons of the engine biofuels introduction are presented: expensive petroleum products and intended decrease of emission of the greenhouse gases. The worldwide biofuel scenario is introduced. The economics of biofuel production is analyzed together with the issue of energetic gain. The unavoidable conclusion is that biofuels are significantly more expensive compared to the petroleum fuels and the net energetic balance is negative. However, various taxes cover upto 70% of the fuel price and, for macroeconomic and political reasons, the governments could significantly decrease the biofuel cost. The biofuel state for Polish conditions is presented. The raw materials - plant oils - are discussed for possible biodiesel use. The main raw materials in Europe seem rape and sunflower oil, although other plants can also be used, like flax, soya, cotton. The basic technical parameters of plant oils and diesel fuels are compared. The biodiesel technologies are critically discussed, namely: the direct use of plant oils; the microemulsions; gasification and the Fischer-Tropsch synthesis; finally, the transesterification. The transesterification technologies are described for the fatty acids methyl esters (FAME) production. The processes use alkaline and acidic catalysts, ion exchanging resins [15] or AlZnOx [16]. Water and free fatty acids content in the oil lead to the soap formation. The glycerol fraction that appears during the process seems the most disadvantageous problem. The fraction contains the excess of methanol, soaps and free fatty acids and the glycerol purification is unprofitable. An interesting alternative for the classic transesterification process seems the crosswise transesterification, the exchange reaction between oil (fatty acids glycerol esters) and esters like e.g. ethyl acetate. The products are FAEE (fatty acids ethyl esters) and glycerol triacetate. Strong acids are used as catalysts. The glycerol problem disappears as glycerol triacetate is good antiknock additive to gasoline. The process performed using reactive stripping [25] is rated as the best prospective technology for biodiesel production.