

Andrzej ROSZKOWSKI

PERSPEKTYWY WYKORZYSTANIA BIOMASY JAKO ŹRÓDŁA PALIW SILNIKOWYCH

Perspectives of biomass as sources of motor biofuels

Od co najmniej dwustu lat wskaźnikiem rozwoju gospodarczego jest poziom PKB związany z jednoczesnym, prawie proporcjonalnym, wzrostem zużycia energii pierwotnej, w którym największy udział, szacowany na przeszło 55-60%, mają paliwa zużywane przez transport. Ograniczoność zasobów konwencjonalnych źródeł paliw spowodowała silny wzrost zainteresowania biomasą, jako potencjalnym źródłem paliw silnikowych.

Za biomasę uważa się wszelkie substancje organiczne i biodegradowalne, roślinne lub zwierzęce oraz wszystkie inne substancje uzyskane z przetworzenia (transformacji) surowców pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego. Pewne wątpliwości budzi zaliczanie do biomasy wysypisk śmieci komunalnych z gospodarstw domowych, ze względu na dużą zawartość części nieorganicznych, przekraczającą nie rzadko 40%.

W wyniku poddania biomasy procesom biochemicznym lub termochemicznym uzyskuje się paliwa płynne i gazowe. Grupa paliw płynnych obejmuje:

Etanol, alkohol etylowy powstający w wyniku fermentacji skrobi (zboża, ziemniaki, kukurydza) lub fermentacji cukrów (melas) i procesów destylacji i rektyfikacji. Etanol techniczny wytwarzany jest w wyniku fermentacji cukrów z hydrolizy drewna lub ługów posulfitowych, natomiast etanol syntetyczny wytwarzany jest w procesach chemicznych. Etanol może być stosowany jako paliwo silnikowe lub dodatek do benzyn w ilości do 15% (przy zachowaniu określonych warunków), a jest powszechnie stosowany w postaci odwodnionej jako 5% dodatek do benzyn lub do 15% jako ETBE (etylo-tert-butyl-eter).

Biodiesel (ester, diester) stanowi chemiczne przetworzenie olejów roślinnych (będących mieszaniną glicerydów olejowych) przez metanolizę lub etanolizę odpowiednio na estry metylowe lub etylowe kwasów olejowych (tłuszczowych). Przekształcenie surowego oleju w procesie estryfikacji umożliwia po-

wstanie nowego związku organicznego o właściwościach i cechach odpowiadającym paliwom do silników wysokoprężnych.

Bioolej (ang. biocrude) – biomasa przetwarzana jest na drodze szybkiej pirolizy w temperaturze 400-600°C przez kondensację wytwarzającej się „pary” z biomasy. Właściwości biooleju zbliżone są do właściwości olejów opałowych lub surowej ropy naftowej, co umożliwia jego stosowanie w kotłach, palnikach, turbinach itp. Spalanie biooleju nie powoduje powstawania popiołów. Jako surowce do wytwarzania biooleju można wykorzystywać różne postacie biomasy.

Metanol, alkohol metylowy o wzorze CH_3OH , produkowany dawniej w procesie suchej destylacji drewna w temperaturze 500°C, obecnie zwykle przez utlenianie metanu z gazu ziemnego lub na drodze syntezy chemicznej z tlenku węgla i wodoru w obecności katalizatorów. Metanol z biomasy wytwarzany może być w dwuetapowym procesie termochemicznym z wodoru i tlenku węgla. Metanol może być także wytwarzany z gazu ziemnego, ale proces ten wymaga znacznych nakładów energii i zwiększa emisję CO_2 . Metanol jest używany jako paliwo silnikowe w czystej postaci bądź jako komponent tlenowy do benzyn w postaci MTBE (eter metylo-tert-butyłowy). Jednak w świetle aktualnych wyników badań zarówno czysty metanol, jak i jego pochodne w mieszaninach z benzynami tworzą związki toksyczne i kancerogenne i z tego powodu dodawanie go do paliw jest ograniczane, także metodami administracyjnymi (w USA). Metanol uważany jest często za przyszłościowe, wydajne paliwo wykorzystywane w nowych typach ogniw paliwowych typu DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), wewnątrz których jest on przekształcany do wodoru. Ogniw paliwowe przetwarzają energię chemiczną na elektryczną ze sprawnością prawie dwukrotnie wyższą od sprawności układów wykorzystujących klasyczny proces spalania jak silniki spalinowe ($\eta < 40\%$). Sprawność ogniw paliwowych waha się obecnie od 45 do 85%. Spośród sześciu typów podstawowych ogniw paliwowych szczególne znaczenie mają ogniwa PEM (Proton Exchange Membrana), w których paliwem jest wodór i ogniwa DMFC.

Paliwa gazowe obejmują grupę nośników powstających w wyniku termochemicznej konwersji biomasy w różnego typu urządzeniach, wykorzystywanych bezpośrednio do napędu silników (często połączonych z generatorami prądowymi) albo pośrednio do przetworzenia na inne produkty np. metanol.

Inne rodzaje paliw. Poza próbami wykorzystania olejów roślinnych przetworzonych na estry, prowadzone są także prace nad zastosowaniem surowych olejów roślinnych jako paliw (lub ich składników). Pod względem rodzaju największą ilość na świecie stanowi olej sojowy (ok. 200 mil t) i palmowy (ok. 140 mil t), a dopiero na trzecim, czwartym miejscu znajduje się olej rzepakowy (obok słonecznikowego). Ze względu na możliwość uprawy surowca w warunkach europejskich istotne znaczenie ma obecnie olej rzepakowy i, wyraźnie mniejsze, słonecznikowy. Bezpośrednie zastosowanie olejów roślinnych do napędu silników, pomimo licznych prób i badań, nie znajduje jak dotychczas praktycznego zastosowania ze względu na jego gęstnienie i dużą lepkość, uniemożliwiającą poprawną pracę układów zasilania (pompy, wtryskiwacze) nawet

przy niewielkich ujemnych temperaturach. W roku 2002 pojawiły się doniesienia o opracowaniu przez amerykańską firmę Oxypro preparatu DFX (Diesel Fuel Extender), który dodany w niewielkiej ilości (1:300) „zmienia” surowy olej roślinny (po uprzednim odśluzowaniu) w pełnowartościowe paliwo do silników wysokoprężnych. Doniesienia te nie znalazły dotychczas żadnego potwierdzenia w opublikowanych wynikach prób.

Korzystanie z paliw silnikowych wytwarzanych z biomasy jest wciąż droższe niż użycie konwencjonalnych środków energetycznych. Jednak ilość przetwarzanej biomasy na energię będzie wzrastać w miarę wyczerpywania się dotychczasowych zasobów surowców energetycznych. Większość publikowanych danych prognostycznych wskazuje, że zasoby ropy naftowej wyczerpią się w ciągu 40-45 lat. Za takim kierunkiem rozwoju energetyki przemawiają liczne zalety paliw odnawialnych, jak: ograniczenie emisji związków toksycznych, redukcja efektu cieplarnianego, biodegradowalność itp. Ponadto wszystkie dotychczas zrealizowane programy, nawet pilotażowe, wykazują, że powszechniejsze wykorzystanie odnawialnych źródeł energii pozwala na stworzenie nowych miejsc w rejonach lokalizacji zakładów zajmujących się jej wytwarzaniem. Liczba nowych miejsc pracy szacowana jest na 12-26 osób na 1000 t rocznie wytwarzanego paliwa. Duże różnice w szacunkach wzrostu zatrudnienia wynikają z odrębności założeń wydajnościowo-technologicznych, poziomu automatyzacji i zakresu prac (wytwarzanie surowców, przetwarzanie pierwotne i wtórne, dystrybucja itp.).

Ze względu na duże zróżnicowanie możliwości produkcyjnych w wytwarzaniu różnych rodzajów biopaliw i odrębności krajowe i fiskalne we Wspólnej Polityce Rolnej (CAP) komisja UE proponuje, żeby pojęciem biopaliw objąć wszystkie ich rodzaje (bioetanol, estry, biometanol, bioolej napędowy, ETBE, biodimetyloester i biogaz). Łączny udział tych wszystkich biopaliw w poszczególnych latach, poczynając od 2% w r. 2005, powinien wzrastać corocznie o 0,75% tak, aby w roku 2010 osiągnąć 5,75%, w tym 1,75% w postaci mieszanek. Podobne regulacje, wymuszające wzrost udziału paliw silnikowych wytwarzanych z biomasy do 5% w r. 2015 są przedmiotem obrad Izby Reprezentantów USA.

Uogólnione szacunki UE wykazują, że 1,1 dm³ estru odpowiada 1,0 dm³ ON, co oznacza, że obecnie produkcja estru jest droższa o 300 €/m³ od ON, na co decydująco wpływa cena ropy. Koszt ON kształtuje się na poziomie 250-300 €/m³, natomiast koszt wytworzenia estru wynosi ok. 500 €/m³. Podobnie kształtują się koszty bioetanolu (1 dm³ benzyny może być zastąpiony 1,5 dm³ bioetanolu).

Analogicznie wszystkie dostępne dane wykazują, że podstawowym elementem kosztu wytwarzania biopaliw płynnych jest cena lub koszt surowca (olejów roślinnych dla estrów i produktów do fermentacji alkoholowej dla bioetanolu). Ten składnik decyduje w 55-70% o wysokości kosztów wytwarzania.

Rozważana jest popularyzacja biopaliw i likwidacja niekorzystnej relacji cen pomiędzy biopaliwami a paliwami ropopochodnymi przez ewentualne wprowadzenie podatku od emisji CO₂ w wysokości 100-150 €/t CO₂. Całkowita emisja CO₂ przy użyciu ON wynosi 3,2 t CO₂·1000 dm³, przy estrach uzysku-

je się zmniejszenie emisji CO₂ do 2,0-2,5 t·1000 dm³ estru, a przy zastępowaniu benzyny przez bioetanol 2 t CO₂ na 1000 dm³ bioetanolu.

Biopaliwa ciekłe powinny stanowić w roku 2005 ok. 2%, a w roku 2010 ok. 6% bilansu paliw ciekłych. Koszty wytworzenia paliw płynnych jak bioetanol czy estry rzepakowe stanowią równoważnik ceny 70 € za baryłkę ropy i są według aktualnych cen w przybliżeniu 2,0-2,5-krotnie wyższe od kosztów produkcji paliw tradycyjnych (przy cenie 30 € za baryłkę ropy). Rzeczywiste, rynkowe koszty wytwarzania pozostałych biopaliw, jak biometanol, bioolej, gazy pirolityczne itp. obecnie nie mogą być określone dokładnie, ze względu na brak instalacji w pełni skomercjonalizowanych. O koszcie wytworzenia biopaliw ciekłych w przeważającej mierze decyduje cena „logistyki” surowcowej i stosowany system dotacji i preferencji podatkowych we wszystkich „sferach” pozyskiwania surowca, przetwarzania i dystrybucji produktu końcowego (zarówno w krajach UE, jak i w USA). Postęp w hodowli i inżynierii genetycznej, a także technologii produkcji roślin wpłynie na wzrost plonów, zarówno upraw przeznaczonych na cele spożywcze, jak i przetwórcze. Fakt ten spowoduje proporcjonalny spadek kosztów produkcji i cen zbytu. W konsekwencji można spodziewać się, że koszty wytwarzania biopaliw płynnych ulegną nieznacznej obniżce i nadal będą wyraźnie wyższe od kosztów pozyskiwania paliw mineralnych, przy założeniu, że cena ropy naftowej będzie utrzymywać się w dłuższym przedziale czasu 30-32 \$ za baryłkę. Oznacza to, że produkcja biopaliw płynnych w średnim okresie czasu 20-30 lat będzie subsydiowana w różnych formach i zakresach (ulgi podatkowe, podatki ekologiczne, nakazy administracyjne i in.) oraz ich dostawy nie będą stanowiły więcej niż około 5-6% paliw płynnych. Można zatem przypuszczać, że paliwa te w bilansie energetycznym zaczną odgrywać istotną rolę dopiero w perspektywie 30-40 lat. Główne kierunki rozwoju rynku paliw alternatywnych zostały zawarte w projekcie Dyrektywy UE 92/81/EEC z listopada 2001 r. Z wytycznych zawartych w tym dokumencie wynika, że perspektywiczne zastąpienie paliw tradycyjnych biopaliwem szacowane jest na około 8%, co pozwoli na zaangażowanie i wykorzystanie w tej sferze produkcji około 10% ogólnej powierzchni użytków rolnych UE.

Produkcja biometanolu jako potencjalnego i przyszłościowego źródła zasilania wodorowych ogniw paliwowych i biooleju jako uniwersalnego paliwa płynnego wymaga nadal dopracowania wielu aspektów technologicznych i technicznych.

Potencjalną konkurencją dla ogniw paliwowych są silniki spalinalne wielopaliwowe, tzw. FFV (flexible fuel vehicles) napędzane różnymi rodzajami paliw płynnych i ich mieszanek. Przykładem takiego rozwiązania może być wysoko- i niskoprężny silnik Forda, dostosowany do spalania zarówno oleju rzepakowego i sojowego (przetworzonego i nieprzetworzonego), jak i paliwa mineralnego. Główne zmiany w silnikach FFV polegają na zastosowaniu tłoków wykonanych ze stopów o podwyższonej odporności na wysokie temperatury, modyfikacji wtryskiwaczy i układu zasilania. Dla ułatwienia rozruchu silniki FFV wyposażone są w sterowane elektronicznie układy zasilające, dostosowujące rodzaj paliwa do warunków pracy i temperatury otoczenia.

Wykorzystanie gazu ziemnego jako paliwa do silników konwencjonalnych jest opanowane pod względem technicznym. Najlepsze efekty uzyskuje się przy aplikacji gazu pod ciśnieniem (200 at). Ujemną stroną użycia gazu ziemnego są dodatkowe nakłady energii na jego przeżenie (szacowane na 4-5% wartości energetycznej surowca) oraz nieznaczne obniżenie emisji CO₂ (o 15-20%).

Zalety ekologiczne głównych biopaliw płynnych w znakomitej większości przypadków nie są kwestionowane, ale pewne aspekty ich wytwarzania i użytkowania bywają przedmiotem kontrowersji. Emisja gazów szklarniowych powodowana spalaniem paliw konwencjonalnych w czasie ruchu pojazdów oceniana jest zgodnie na ok. 25% całkowitej ich emisji. Dla ograniczenia emisji składników spalin niekorzystnie oddziałujących na środowisko UE przyjęła kilka strategii: strategia zakwaszania („deszcze kwaśne”), strategia ozonowa („dziura ozonowa”), CAFE – czyste powietrze dla Europy, w których istotną rolę odgrywają pojazdy i stosowane w nich paliwa.

Katalizatory. Ograniczenie emisji zestawu związków toksycznych i szkodliwych powstających przy spalaniu paliw w silnikach jest także możliwe przez zastosowanie odpowiednich katalizatorów. Jest to podkreślane zwłaszcza przez zwolenników paliw ropopochodnych. Najbardziej istotne jest ograniczenie emisji NO_x i PM, ale efektywność katalizatorów platynowo-rodowych przy redukcji obu tych składników jest odwrotna, tzn. zmniejszenie NO_x powoduje wzrost ilości sadzy. Zastosowanie porowatych filtrów ceramicznych pozwala wprowadzić na jednoczesne obniżenie zawartości cząstek PM, ale katalizatory takie cechują się małą wytrzymałością mechaniczną i termiczną. Szczególnie trudne jest zastosowanie katalizatorów do silników wysokoprężnych. Katalizatory wymagają bezwzględnie użycia paliwa odsiarczonego. Zawartość siarki w paliwie, a tym samym i w spalinach, powoduje przyspieszone zużycie lub wręcz zniszczenie katalizatora, będącego w dodatku urządzeniem kosztownym. Wstępne badania wielkości emisji związków antyśrodowiskowych powstających przy napędzie silników mieszankami ON z estrami wykazują, że spadek zawartości związków toksycznych jest proporcjonalny do udziału estrów w mieszance, oprócz cząstek stałych PM i dymienia, które obniża się w stopniu większym niż wynikałoby to z procentowego udziału BP w mieszance. Inne rodzaje katalizatorów (krzemowe, aluminiowe) redukują zawartość cząstek stałych o ok. 30% i HC o ok. 20%, ale nie obniżają emisji NO_x. Zagadnienia te nie są dotychczas jednoznacznie i w pełni wyjaśnione.

Biodegradowalność. Zastąpienie paliwa i smarów pochodzenia mineralnego produktami wytworzonymi z oleju rzepakowego powoduje biologiczny rozkład (biodegradację) wycieków powstających na terenach rolniczych i leśnych w czasie 3 tygodni w 87-98%, podczas gdy w tym samym czasie zostanie rozłożone tylko ok. 15-25% produktów ropopochodnych i ok. 10-15% syntetyków.

Estry olejów roślinnych mogą być wytwarzane ze wszystkich rodzajów olejów roślinnych, a nawet tłuszczów zwierzęcych, w tym i olejów posmażalniczych powstających w przetwórstwie spożywczym (frytek ziemniaczanych, smażenie ryb itp.). Zatem wybór surowca jest zagadnieniem organizacyjnym i ekonomicznym oraz częściowo technologicznym. Estry, oprócz zastosowań jako paliwo sil-

nikowe, mogą być surowcem do produkcji bardzo szerokiego asortymentu innych produktów, takich jak środki smarownicze, kosmetyki, rozpuszczalniki do farb i lakierów itp. Jak wspomniano, aktualnie w większości krajów Europy zasadnicze znaczenie jako surowiec do wytwarzania estrów ma olej rzepakowy i słonecznikowy. Estry z olejów roślinnych mogą być wykorzystywane jako paliwa do silników wysokoprężnych w czystej postaci, mieszanek z ON lub jako oleje opałowe. Obecnie w krajach UE estryfikacja olejów roślinnych jest powszechnie promowana oraz prawnie i normatywnie usankcjonowana.

Za perspektywiczną metodę produkcji estrów z biomasy uważa się technologię MFS (Multi Feed Stock), umożliwiającą przerób szerokiego asortymentu olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych. W chwili obecnej istnieją technologiczne i organizacyjne możliwości pełnej automatyzacji produkcji paliw tą metodą. Na rentowność produkcji biopaliwa, obok cen surowców wejściowych, wpływa bardzo istotnie wydajność procesów estryfikacji. Obniżka wydajności procesu o 10% zmniejsza rentowność o 25%.

Bioetanol. Konieczność uzupełniania benzyn silnikowych wysokooktanowymi komponentami tlenowymi wynikała z powszechnego dążenia do ograniczenia zawartości szkodliwego ołowiu w paliwach. Etanol w swoim składzie chemicznym zawiera wagowo około 35% tlenu, toteż jako dodatek do benzyn powoduje obniżenie emisji CO w spalinach o 15-30%, a także zwiększa liczbę oktanową, ułatwia uzyskanie mocy i pełnego spalania (mniejsze dymienie). Dodatek etanolu, który jest dobrym detergentem, ułatwia utrzymanie w czystości wtryskiwaczy, cylindrów i przewodów paliwowych. W benzynach bezołowiowych MTBE (eter metylo-tert-butyłowy) z powodzeniem może być zastępowany odpowiednią formulacją bioetanolu. Standardowa ilość bioetanolu w benzynach wg obowiązujących przepisów UE nie powinna przekraczać 5% V/V (objętościowo). Bioetanol po przetworzeniu go na eter etylowy (ETBE) w 45% kompozycji z izobutylenem jest stosowany jako 15% dodatek wysokooktanowych benzyn bezołowiowych głównie we Francji i Włoszech.

Zastosowanie mieszanek benzyn z bioetanolem obniża ilość dwutlenku siarki SO₂ (formujących się w otaczającym powietrzu) o ok. 30% dzięki polepszeniu procesów spalania paliw w silnikach (wyższe temperatury i ciśnienia) w porównaniu z benzynami standardowymi. Dodatek bioetanolu w ilości ok. 10% do mieszanek benzynowych zwiększa zawartość tlenu w paliwie i polepszając przebieg spalania, zmniejsza emisję tlenku węgla CO średnio o 20% (17-33%), emisję NO_x o ok. 15% i obniża ilość emitowanych HC o ok. 10%. Bioetanol ułatwia uzyskanie mocy i pełnego spalania, co zmniejsza zadymienie spalin.

Dodatek etanolu może być zwiększony do 10%. Paliwo takie pod nazwą „gasohol” stosowano w USA w ubiegłym dziesięcioleciu. Stanowiło ono 10-15% ogólnej ilości paliw, przy tendencji wzrostowej do 30% udziału. W Brazylii stosuje się dodatek etanolu w ilości 22%, przy czym uważa się, że silniki pojazdów wyprodukowanych po 1990 r. nie wymagają żadnych dostosowań (do tego paliwa). Praktycznie wszyscy producenci samochodów w USA akceptują 10% dodatków alkoholu także ze względu na to, że jest on uważany za dobry detergent roz-

puszczający m.in. olefiny zawarte w benzynach, co jest pożądane we współczesnych silnikach z wtryskiem paliwa. Przekroczenie granicy 30% udziału bioetanolu w paliwie silnikowym wymaga odpowiedniej adaptacji silników, gdyż silniki napędzane etanolem pracują wadliwie w temperaturach otoczenia poniżej 5°C, a sam etanol oddziałuje korozyjnie na elementy konstrukcji silnika. Czysty bioetanol nie może być stosowany jako paliwo do silników wysokoprężnych, natomiast może on być wstrzykiwany do powietrza przez turbosprężarki nowoczesnych silników (w postaci odparowanej < 25% udziału w ON). Powoduje to wzrost mocy i znaczną redukcję toksyczności spalin przy utrzymaniu zużycia paliwa na niezmiennym poziomie. Należy zwrócić uwagę, że stosowanie syntetycznego metanolu (wytworzanego z gazu) jako dodatku antydetonacyjnego lub półsurowca do produkcji MTBE jest powszechnie akceptowane przez producentów paliw, jako tańszego od bioetanolu. Z jednej tony biomasy uzyskuje się około 700 kg bioetanolu. Pomimo że koszt produkcji etanolu w ostatnich dziesięciu latach istotnie zmalał, to jednak jest on nadal relatywnie wysoki. O koszcie wytwarzania bioetanolu decyduje koszt surowca (60-70% łącznych kosztów produkcji) oraz skala produkcji (w wytwórniach o wydajnościach powyżej $(1,2-1,5) \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ koszty są dwukrotnie niższe w porównaniu z wytwórniami o wydajnościach $(6-8) \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Oprócz kosztów surowca, znaczące są koszty stałe (ok. 25%) i koszty energii (ok. 10%). Zyski osiągane ze sprzedaży suszonego wywaru jako wartościowej paszy pozwalają na zmniejszenie kosztów własnych produkcji bioetanolu o 15-20%. Barierą ograniczającą dalsze doskonalenie obecnych sposobów produkcji bioetanolu metodami mikrobiologicznymi (fermentacyjnymi) jest zjawisko zatrutowania się bakterii własnymi produktami – po przekroczeniu granicy 10-15% zawartości alkoholu proces fermentacji ustaje.

Za najbardziej perspektywiczne uważane jest jednak wytwarzanie bioetanolu metodami enzymatycznymi z materiałów lignocelulozowych, jak słoma, drewno z lasów przemysłowych i odpadowe itp. Ale pomimo prowadzenia licznych prac badawczych, dotychczas nie zostały wdrożone do szerszej praktyki zadowalające i opłacalne metody produkcji tego paliwa. Główną przeszkodą jest wysoki koszt pozyskiwania bakterii wytwarzających wydajne enzymy. W ostatnich latach, dzięki opracowaniu metody odwróconej osmozy z zastosowaniem separacji wykorzystującej syntetyczne membrany ze specjalnie usieciowanych polimerów, uzyskano postęp w rozdzielaniu faz składników fermentacyjnych. Mokry przemiał zbóż z użyciem separacji membranowej pozwala na skrócenie procesu scukrzania, a tym samym obniżenie kosztów o ok. 10-15%. Pewne nadzieje wiązane są też z wytwarzaniem bioetanolu ze zrębków drewna i roślin energetycznych metodami szybkiej pirolizy (instalacja pilotowa istnieje w Kanadzie).

Pomimo dotychczas relatywnie wysokich kosztów wytwarzania bioetanolu, dzięki powszechności stosowania rozmaitych ulg podatkowych i zachęt dla producentów produkcja tego alkoholu wykazuje znaczną dynamikę. Oprócz wykorzystania bioetanolu jako paliwa bądź komponentu paliwowego, znajduje on zastosowanie w przemysłach chemicznych, kosmetycznych i in. Szacuje się, że jedna tona bioetanolu zużyta w transporcie zmniejsza emisję CO₂ o ok. **Biometanol i bioolej** są pa-

liwami płynnymi o całkowicie odmiennych właściwościach, pomimo „wspólnego” surowca i podobnych metod wytwarzania. W obydwu przypadkach głównym źródłem biomasy są lasy przemysłowe i rośliny energetyczne. Potencjalne możliwości produkcji biometanolu na świecie według obecnych technologii ($0,42 \text{ m}^3$ z tony biomasy) oceniane są na 2 miliardy ton. Opracowanie metod umożliwiających wykorzystanie lignin zawartych w biomacie, co przewidywane jest w okresie 10-15 lat, pozwoliłoby na 2,5-3,0-krotne zwiększenie ilości biometanolu. Taka ilość biometanolu, odpowiadająca 1,3 miliona t.o.e. pokryłaby 35-40% całego zużycia ropy naftowej. Metanol jako paliwo, a częściej jako główny komponent paliw płynnych, rozcieńczalnik i surowiec do wytwarzania wielu artykułów chemicznych może być wytwarzany z dowolnego surowca zawierającego węgiel (węglą, gazu ziemnego i biomasy roślinnej). Metanol wytwarzany z biomasy nazywany jest biometanolem i pod względem głównych właściwości chemicznych nie różni się od metanolu syntetycznego. Różnice dotyczą metod i kosztów wytwarzania oraz oddziaływania na środowisko. W przeciwieństwie do bioetanolu wytwarzanie biometanolu nie jest zależne od składu chemicznego zrębków. Z jednej tony zrębków, w zależności od wilgotności początkowej surowca, uzyskuje się 280 do 450 dm^3 biometanolu. Sprawność samego procesu konwersji biomasy z suchego drewna na biometanol oceniana jest na 38-55%. Natomiast po uwzględnieniu niezbędnych nakładów energetycznych na produkcję, pozyskanie, transport, przygotowanie do gazyfikacji (suszenie i rozdrabnianie) sprawność ta ulega obniżeniu do 30-35%. Koszt uzyskania biometanolu z biomasy jest o 40-50% wyższy od kosztu metanolu wytwarzanego. Z gazu ziemnego, z tych też powodów należy przypuszczać, że w perspektywie 10-15 lat biometanol nie będzie mógł konkurować z metanolem syntetycznym. Wprawdzie konwersja metanu z gazu ziemnego na metanol pogarsza efektywność energetyczną i zwiększa emisję CO_2 do atmosfery, ale nakłady te rekompensowane są redukcją kosztów przesyłu gazu ziemnego. Udoskonalenie przedstawionych procesów wytwarzania biometanolu jest możliwe między innymi przez dekompozycję biomasy w obecności powietrza i katalizatora. Taka metoda pozwala wykorzystać również ciepło procesu gazyfikacji. Ponadto metanol aktualnie jest potencjalnym źródłem paliwa wodorowego do zasilania ogniw paliwowych. Z tych też powodów prace zmierzające do doskonalenia metod wytwarzania tego związku z biomasy są i będą nadal kontynuowane. Obecnie pewne nadzieje związane są z mikrobiologicznym rozkładem biomasy, zwłaszcza z uprawy lasów przemysłowych. Wyhodowano bakterie, które w środowisku beztlenowym z powodzeniem wytwarzają metan i CO_2 z hemicelulozy i celulozy, ale jak dotychczas nie z lignin, stanowiących ok. 36% s.m. drzewnej.

Proces wytwarzania biooleju jest zbliżony do sposobu wytwarzania biometanolu z zastosowaniem pirolizy. Skład i właściwości otrzymywanego produktu zależą od warunków (parametrów) procesu pirolizy. Przez powolny rozkład cieplny biomasy w niskich temperaturach (ok. 400°C) i w ciągu długiego czasu liczonego w dniach lub godzinach uzyskuje się produkt stały w postaci węgla drzewnego w ilości stanowiącej ok. 30% masy surowca. Szybka piroliza w temperaturze $450\text{-}900^\circ\text{C}$ w czasie poniżej 1 s prowadzi do uzyskania produktów (głównie)

w postaci cieczy i gazu. Piroliza przeprowadzana w temperaturze 400-650°C w czasie 0,5-5 s pozwala na otrzymywanie tzw. biooleju, zbliżonego właściwościami fizycznymi do surowej ropy naftowej, w ilości ok. 80% masy surowca. Bioolej jest gęstą, wolno płynącą cieczą, o ciemnobrązowej barwie. Podczas spalania nie obserwuje się emisji SO_x przy śladowej emisji NO_x . Skład i podstawowe cechy bioolejów nie są stabilne (wpływ surowca, wahań ciśnienia, temperatury). W niektórych przypadkach oleje wykazują dużą lepkość i są trudne do przepompowywania. Gęstość biooleju wynosi ok. $1,2 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a wartość opałowa ok. 50-55% wartości opałowej oleju napędowego. Bioolej może być przechowywany, przepompowywany i przewożony tak samo jak ropa naftowa. Można go spalać w palnikach, turbinach gazowych, a także w silnikach wysokoprężnych niskoobrotowych. Biooleje zawierają do 30% wody i pewną ilość agresywnych kwasów. Ich wartość opałowa wynosi $16-18 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Biooleje można mieszać z etanolem i metanolem, łatwo przewozić i przetrzymywać w zbiornikach. Należy jednak pamiętać, że zawarta w biooleju woda i kwasy korodująco oddziałują na zbiorniki i przewody. Biooleje stosuje się głównie do napędu silników stacjonarnych w generatorach elektrycznych lub kieruje do dalszego przerobu na benzynę. Szacunkowe koszty wytworzenia biooleju wynoszą $100-120 \text{ €t}^{-1}$. Bioolej z biomasy roślinnej, ze względu na łatwość zastosowania w różnych urządzeniach energetycznych (kotły, palniki, silniki) i braku popiołów, uważany jest za paliwo perspektywiczne. Jednak obecne technologie jego wytwarzania nie gwarantują stabilności składu i podstawowych cech ze względu na wpływ zmian i wahań jakości surowców, a także trudności z utrzymaniem optymalnych ciśnień i temperatur prowadzenia procesów wytwórczych. Pomimo tych niedogodności, wytwarzanie biooleju z biomasy roślinnej, ze względu na zalety tego procesu wynikające z dużej uniwersalności surowców (zrębki drewna, lasy przemysłowe, i rośliny energetyczne, mискant i in.), rozdzielenie miejsca produkcji biooleju i miejsc jego wykorzystania energetycznego oraz łatwość zastosowania w różnych urządzeniach energetycznych (kotły, silniki, palniki) uważane jest za metodę przyszłościową.

Streszczenie

Prezentowano rodzaje i podstawowe cechy paliw silnikowych powstających w wyniku przekształceń bio- i termochemicznych. Określono europejskie i światowe tendencje, warunki i ograniczenia rozwoju wytwarzania płynnych biopaliw roślinnych. Omówiono uwarunkowania ekonomiczne oraz wybrane aspekty ekologiczne użytkowania

Summary

Presented are types and basic features of motor fuels being the result of biochemical and thermochemical transformations. The European and world tendencies, conditions and limitations of liquid plant biofuels development was also presented as well as some economical and ecological aspects of their production and use.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Wiesław Piekarski