

# Biopaliwa



KAPITAŁ LUDZKI  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

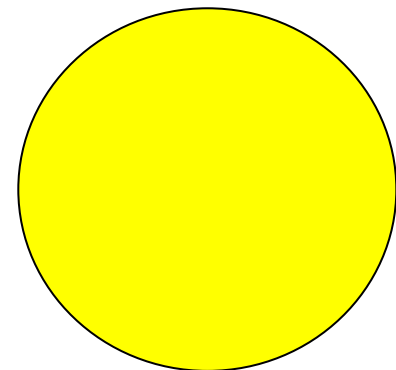
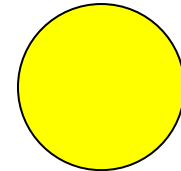
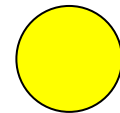
UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



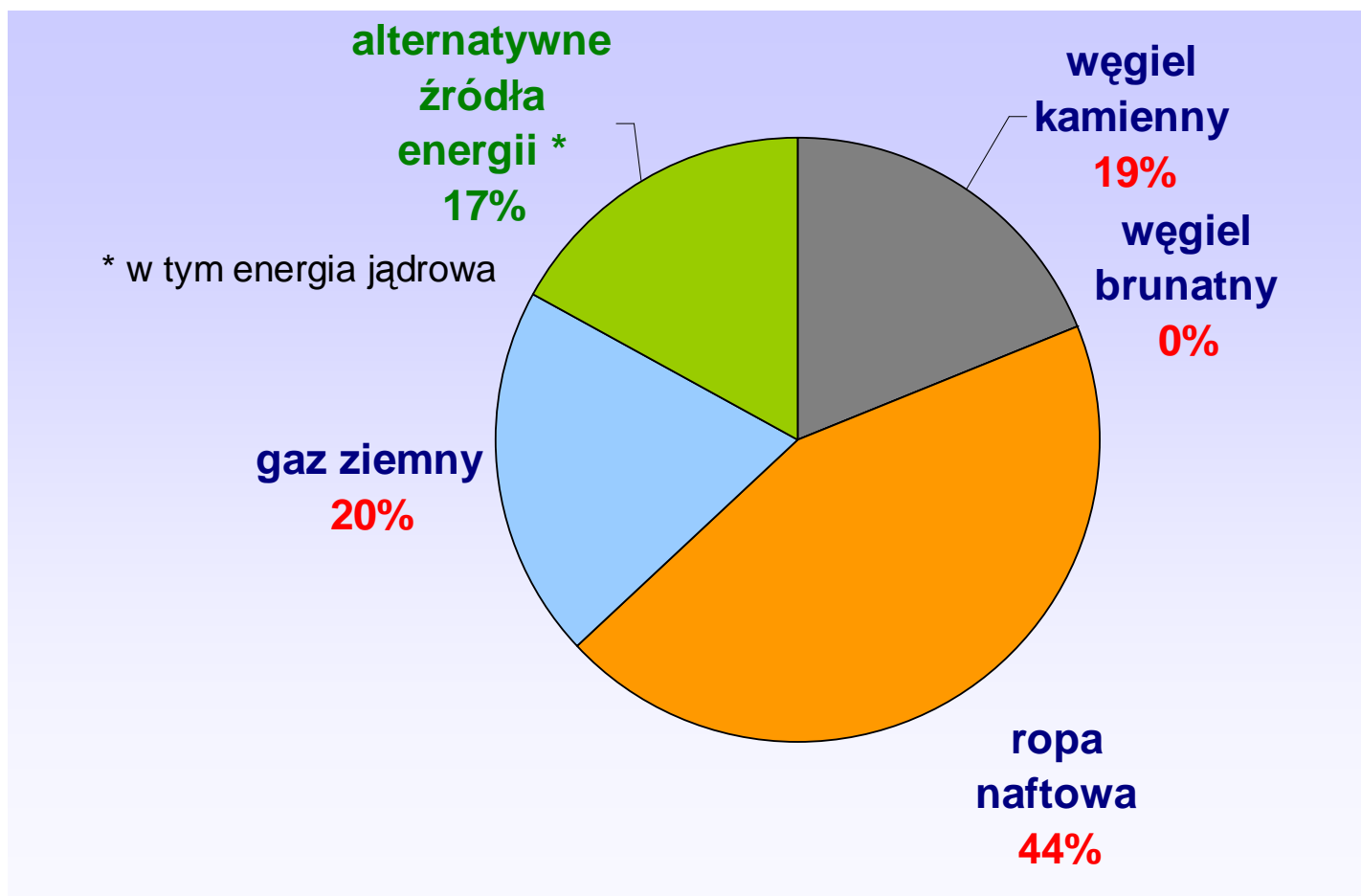
Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

# Energia słoneczna – praźródło

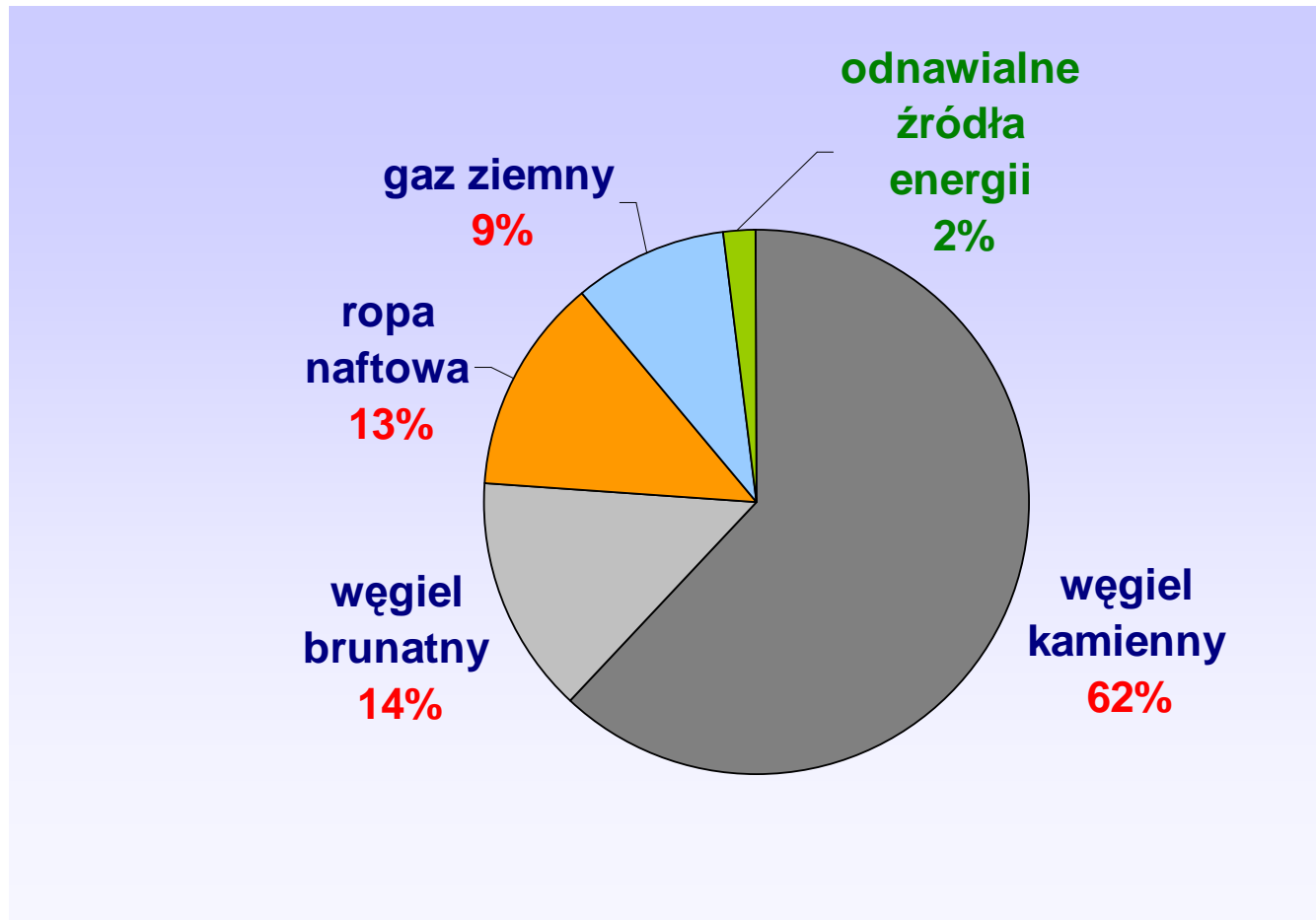
- Energia wodna –  $4,6 \times 10^{13}$  kWh
- Biomasa –  $152,4 \times 10^{13}$  kWh
- Fale i energia morska –  $762,1 \times 10^{13}$  kWh
- Wiatr –  $3.084,4 \times 10^{13}$  kWh



# Struktura zużycia paliw w Unii Europejskiej



# Struktura zużycia paliw w Polsce



# Zasoby energii odnawialnej w Polsce

<b>Kolejność</b>	<b>Zasoby energii odnawialnej</b>	<b>Potencjał energetyczny</b>	<b>Udział Procentowy</b>
1	Energia geotermalna	625 000 PJ/rok	99,8%
2	Biomasa	407 PJ/rok	0,2 %
3	Energia słoneczna	280 PJ/rok	
4	Energia wiatru	140 PJ/rok	
5	Energia wodna	43 PJ/rok	
Razem		625 870 PJ/rok	100%



# •Biopaliwa transportowe

- Cel na rok 2010 – 5,75%
- Wykonanie za rok 2006 – 0,92%
- Cel na rok 2020 – 10%



## Kategorie biopaliw – paliwa ciekłe:

- Bioetanol czysty E100
- Bioetanol w mieszankach z benzyną – zawartość etanolu w % (v/v), np. E85
- Biometanol jako komponent bądź paliwo otrzymane z biomasy
- Czyste oleje roślinne (PVO – pure vegetable oils), wytłoczone i wyekstrahowane z roślin i rafinowane (ale nie modyfikowane chemicznie)
- Biodiesel zawierający estry metylowe kwasów tłuszczowych w mieszankach z olejem napędowym B5, B30 i B100

# Inne rodzaje biopaliw i dodatki przeciwstukowe

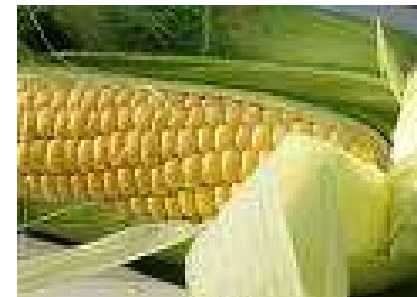
- Btl (biomass to liquid) w formie ciekłych frakcji i ich mieszanin otrzymywanych z biomasy, jako biopaliwa lub komponenty paliw
- Bio-ETBE (eter etylo-t-butyłowy) , otrzymany z bioetanolu (47% v/v), jako dodatek przeciwstukowy do benzyn
- Bio-MTBE (eter metylo-t-butyłowy), otrzymany z biometanolu (36% v/v), jako dodatek przeciwstukowy do benzyn

# Paliwa gazowe

- Biogaz rolniczy jako paliwo otrzymywane z biomasy i z materiałów odpadowych metodą fermentacyjną,
- Bio-wodór, jako paliwo otrzymywane z biomasy i materiałów odpadowych
- Eter dimetylowy (Bio-DME), otrzymywany z biomasy, stosowany jako paliwo do silników

# Biopaliwa pierwszej generacji

- Bioetanol otrzymywany z surowców „spożywczych” (zboża, buraki cukrowe)
- Czyste oleje roślinne, otrzymywane z nasion roślin oleistych
- Biodiesel w formie estrów metylowych lub etylowych wyższych kwasów tłuszczowych po ich trans-estryfikacji
- Biodiesel otrzymywany z trans-estryfikacji zużytych olejów roślinnych posmażalniczych i tłuszczów zwierzęcych
- Bio-etr etylo-t-butylowy (ETBE), otrzymywany na bazie obróbki chemicznej bioetanolu
- 



# Biopaliwa drugiej generacji

- Bioetanol z lignocelulozy na drodze hydrolizy kwasowej lub enzymatycznej polisacharydów i fermentacji alkoholowej
- Biopaliwa syntetyczne otrzymane na drodze zgazowania biomasy i syntezy produktów tego zgazowania (procesy BtL – biomass to liquid – metoda Fischera-Tropscha)
- Biodiesel otrzymany po rafinacji wodorem tłuszczu odpadowych roślinnych i zwierzęcych
- Biogaz (syngaz SNG) otrzymany w wyniku zgazowania lignocelulozy i syntezy produktów tych procesów, o właściwościach gazu naturalnego,
- Biowodór, otrzymywany z drodze zgazowania hydrotermicznego biomasy roślinnej lub na drodze biotechnologicznej-fermentacyjnej



# Główne źródła surowcowe w Polsce

- Słoma zbożowa i odpady rolnicze
- Drewno odpadowe z lasów i odpady drzewne
- Drewno z plantacji roślin uprawnych energetycznych
- Odpady przemysłu rolno-spożywczego i celulozowo-papierniczego
- Gnojowica i obornik wykorzystywane do produkcji biogazu,
- Rośliny oleiste jako źródło olejów roślinnych przerabianych na tzw. biodiesel
- Surowce skrobiowe wykorzystywane do produkcji bioetanolu

# Technologie produkcji biopaliw



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

# Główne technologie

- **Technologie termochemiczne**
  - **Spalanie**
  - **Piroliza**
  - **Gazyfikacja**
  - **Gazyfikacja z rozwinięciem do paliw ciekłych**
- **Biotechnologie**
  - **Biofotoliza wody przy użyciu mikroalg**
  - **Fotobakteryjna fermentacja**
  - **Fermentacja ciemna**
  - **Fermentacja dwustopniowa: ferm. ciemna+fotofermentacja**
  - **Biokatalizowana elektroliza wody**
  - **Fermentacja metanowa**
  - **Biokonwersja lignocelulozy do alkoholi**
  - **Bioogniwa paliwowe**



# Piroliza

Piroliza biomasy polega na ogrzaniu biomasy w temperaturze 250-650°C, przy 0,1-0,5 MPa, bez dostępu powietrza, w celu zamiany biomasy w ciekłe oleje i węgiel drzewny oraz składniki gazowe. Jest to zwykle proces bezkatalityczny. Proces ten może być przeprowadzony w sposób szybki lub wolny.

W pirolizie wolnej uzyskuje się głównie węgiel drzewny, stąd nie jest ona interesująca przy produkcji wodoru.

W wysoko-temperaturowej pirolizie biomasę wygrzewa się szybciej bez dostępu tlenu. W ten sposób uzyskuje się:

- produkty gazowe, jak  $H_2$ , CO,  $CO_2$  i inne gazy o charakterze organicznym,
- frakcję ciekłą włączając w to smołę i oleje, które w temperaturze pokojowej pozostają w formie ciekłej, jak aceton, kwas octowy, itp.
- frakcję stałą, głównie wypalony węgiel drzewny.

# Gazyfikacja biomasy - syngaz

**Gazyfikacja biomasy polega na zamianie mokrej biomasy (wilgotność poniżej 35%) w produkty gazowe (syngaz) poprzez ogrzanie biomasy do ok. 600°C w obecności powietrza (30% stechiometrycznie), w obecności katalizatorów. Biomasa jest częściowo utleniona, co prowadzi do uwolnienia produktów gazowych i utworzenia węgla drzewnego, a ten ostatni ulega redukcji do wodoru, tlenku węgla, ditlenku węgla i metanu:**



# Reforming - biowodór

**Reforming polega na produkcji wodoru ze zgazowanych produktów za pomocą przegrzanej pary wodnej lub mieszaniny pary i tlenu w obecności katalizatorów.**

**Wodór może być produkowany z CO i z metanu na drodze reformingu parowego. Może być także produkowany z metanolu i etanolu.**

**Proces gazyfikacji jest najdogodniejszy do produkcji wodoru. Wydajność wodoru ok. 90%.**



# Etapy produkcji etanolu do celów paliwowych

- **Przygotowanie surowców**
  - **Uplynnianie i scukrzanie surowców skrobiowych**
- **Fermentacja**
- **Destylacja**
- **Odwadnianie**

# Biorafineria

- Frakcjonowanie składników biomasy roślinnej i ich przetwórstwo metodami biotechnologicznymi do użytecznych produktów końcowych
  - Biopaliwa II generacji
  - Bio-chemikalia
  - Żywność i pasze
  - Nutraceutyki i farmaceutyki



# Obróbka biomasy ligninocelulozowej

- **Zabiegi termo-mechaniczne**  
Rozdrabnianie, mielenie, ścieranie, ekstruzja
- **Zabiegi hydrotermiczne**  
Para pod ciśnieniem, eksplozja parowa, gorąca woda, parowanie ciśnieniowe połączone z użyciem rozc. kwasów lub alkaliów
- **Obróbka kwasowa**  
Rozcieńczony kwas ( $H_2SO_4$ ), stęż. kwas na zimno ( $H_2SO_4$ )
- **Obróbka alkaliczna**  
 $NaOH$ ,  $NH_4OH$ ,  $Ca(OH)_2$ , eksplozja z amoniakiem

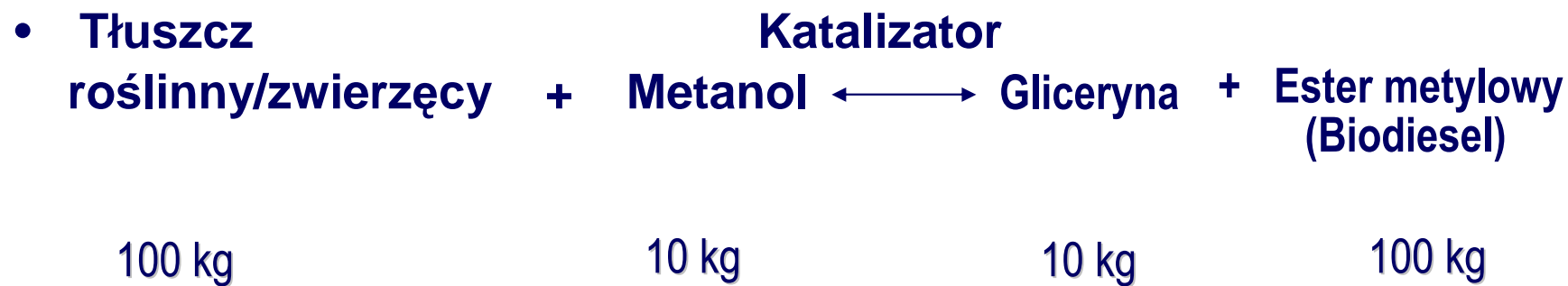
# Biodiesel - definicja

- Monoalkilowe estry długołańcuchowych kwasów tłuszczowych pochodzące z odnawialnych surowców tłuszczowych, takich jak tłuszcze roślinne lub zwierzęce  
– definicja podana przez American Society for Testing and Materials

# Surowce do produkcji biodiesla

- olej rzepakowy - Europa
- olej palmowy - Malezja
- olej sojowy - USA
- olej słonecznikowy – Francja, Europa Wsch.
- przepracowane oleje z zakładów gastronomicznych – USA
- Łój wołowy

# Uproszczony bilans materiałowy



**Typowy katalizator: zasada sodowa lub potasowa (kwasy, enzymy)**

**Zalecany jest 100% nadmiar metanolu, tzn. 6 moli metanolu 1 jeden mol triacyloglicerolu**

# Technologia transestryfikacji

Nasiona rzepaku tłoczy się na zimno z odzyskiem 83% oleju. W wyciekach pozostaje 13% oleju. Wydajność tłoczenia - 340 kg oleju/t nasion. Temperatura oleju nie przekracza 45°C.

Proces transestryfikacji prowadzi się dwuetapowo w temp. 60-70°C w obecności katalizatora NaOH (3-6%). Na I stopniu stosunek molowy TAG:MeOH wynosił 1:3,5, na II stopniu 1:0,95. Po zakończeniu transestryfikacji usuwa się nadmiar MeOH przez przedmuchanie i oddziela frakcję glicerynową.

Frakcję estrową wykwasza się kwasem fosforowym, usuwając pozostałe w niej mydła potasowe i resztki katalizatora. Pozostałe wolne kw. tłuszczowe neutralizuje się wodorotlenkiem amonu i pozostawia w estrach. Z fazy glicerynowej po usunięciu metanolu wykwasza się mydła do wolnych kwasów tłuszczowych (WKT) i po ich oddzieleniu otrzymuje surową glicerynę.

# Biogaz

- Istotą produkcji biogazu jest beztlenowa fermentacja metanowa materii organicznej, prowadząca do wytworzenia mieszaniny gazów, tzw. biogazu, składającego się w dwóch trzecich z metanu i jednej trzeciej dwutlenku węgla.
- Oprócz tego w skład biogazu wchodzi niewielkie ilości wodoru, siarkowodoru, amoniaku i śladowe ilości innych gazów.



# Etapy wytwarzania biogazu

- Przygotowanie surowca
- Hydroliza pod wpływem enzymów wytwarzanych przez bakterie
- Faza zakwaszania, polegająca na fermentacji prostych cząsteczek organicznych (cukrów, białek, tłuszczów) do kwasów tłuszczowych (octowy, propionowy, masłowy), oraz wodór i CO<sub>2</sub>
- Acetogeneza - fermentacja octowa, polegająca na przemianie kwasów do kwasu octowego. W środowisku pozostaje kw. octowy, wodór i dwutlenek węgla.

- Metanogeneza - fermentacja metanowa, polegająca na zamianie kwasu octowego i wodoru do metanu. Usuwanie wodoru jest korzystne dla etapu acetogenezy, gdyż wodór jest toksyczny dla bakterii octowych. Proces metanogenezy jest wolny.
- Gromadzenie wodoru w zbiornikach.

W niektórych instalacjach etap hydrolizy i zakwaszania są prowadzone w oddzielnych zbiornikach.



# Klasyfikacja metod produkcji biogazu

Kryterium	Cechy różnicujące
Liczba etapów procesu	Jednoetapowy Dwuetapowy wieloetapowy
Temperatura fermentacji	Psychrofilna Mezofilna Termofilna
Tryb napełniania zbiornika	Nieciągły Półciągły ciągły
Zawartość suchej substancji	Fermentacja mokra (12-15% s.s., można pompować) Fermentacja sucha (>16% s.s.)

# Skład biogazu

Składnik	Stężenie
Metan	50-75%v/v
Dwutlenek węgla	25-45% v/v
Woda	2-7% v/v
Siarkowodów	20-20000 ppm
Azot	<2% v/v
Tlen	<2% v/v
Wodór	<1% v/v

# Wykorzystanie biogazu

- Bezpośrednie spalanie w bojlerach – woda grzewcza
- Kogeneracja – silnik spalinowy połączony z generatorem prądu
- Sprężony metan – napęd transportowych silników spalinowych
- Wykorzystanie metanu do produkcji metanolu i dalej do zasilania ogniw paliwowych

# Aspekty prawne

- Ustawa z dnia 10.04.1997: Prawo energetyczne
- Ustawa z dnia 27.04.2001: Prawo ochrony środowiska
- Ustawa z dnia 07.07.1994: Prawo budowlane
- Ustawa z dnia 22.12.2001: o handlu uprawnieniami do emisji do powietrza gazów cieplarnianych
- Ustawa z dnia 25.08.2006 o biokomponentach i paliwach ciekłych
- Ustawa z dnia 18.07.2001: Prawo wodne
- Ustawa z dnia 7.07.1994: Prawo budowlane
- Ustawa z dnia 16.04.2004: o ochronie przyrody
- Ustawa z dnia 03.10.2008: o ocenach oddziaływania na środowisko

