

Kamil Berdechowski
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Analiza procesu transestryfikacji olejów pod kątem emisji gazów cieplarnianych dla różnych wariantów pozyskania energii dla instalacji

Regulacje prawne dotyczące biopaliw

Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 15 czerwca 2007 roku w sprawie Narodowych Celów Wskaźnikowych na lata 2008–2013 [7] obliguje polskich producentów paliw do stosowania biopaliw w ilościach przewidzianych przez to rozporządzenie. Po roku 2013 planowane jest dalsze podnoszenie Narodowego Celu Wskaźnikowego. Zakłada tak *Projekt Rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 19 maja 2011 roku w sprawie Narodowych Celów Wskaźnikowych na lata 2011–2016* [5]. Według tego dokumentu, w roku 2016 NCW wyniesie 8,45%. Spośród europejskich aktów prawnych mających wpływ na rynek paliw w Polsce należy wymienić dyrektywy 2009/28/WE i 2009/30/WE. Dnia 23 kwietnia 2009 r. Parlament Europejski uchwalił dyrektywę 2009/30/WE, zmieniającą dyrektywę 98/70/WE odnoszącą się do specyfikacji benzyny i olejów napędowych oraz wprowadzającą mechanizm monitorowania i ograniczania emisji gazów cieplarnianych, a także zmieniającą Dyrektywę Rady 1999/32/WE odnoszącą się do specyfikacji paliw wykorzystywanych przez statki żeglugi śródlądowej oraz uchylającą dyrektywę 93/12/EWG. Zgodnie z tą dyrektywą, dostawcy paliw zobowiązani są do corocznego przekazywania organowi wyznaczonemu przez państwo członkowskie sprawozdania

na temat natężenia emisji gazów cieplarnianych dla paliw i energii dostarczanej w każdym państwie członkowskim. Sprawozdanie to musi zawierać informacje o całkowitej ilości każdego dostarczanego rodzaju paliwa, ze wskazaniem miejsca jego zakupu oraz pochodzenia. Dodatkowo w sprawozdaniu należy przedstawić wartość emisji gazów cieplarnianych w całym cyklu życia w przeliczeniu na jednostkę energii [3].

Drugim istotnym dokumentem odnoszącym się do biopaliw jest *Dyrektywa 2009/28/WE w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych* [2]. Dyrektywa ta – między innymi – precyzuje kryteria zrównoważonego rozwoju, które powinny być spełnione, aby dane biopaliwo mogło być uznane do realizacji celów tej dyrektywy. Jednym z tych kryteriów jest zdolność do redukcji emisji gazów cieplarnianych w odniesieniu do odpowiednika kopalnego o:

- co najmniej 35% na chwilę obecną,
- minimum 50%, począwszy od dnia 1 stycznia 2017 roku,
- co najmniej 60% dla biopaliw wytworzonych w instalacjach, które rozpoczęły produkcję w dniu 1 stycznia 2017 roku lub później.

Proces transestryfikacji olejów roślinnych

Aby olej roślinny mógł być zastosowany jako biopaliwo, należy przekształcić go w estry metylowe kwasów tłuszczowych w reakcji transestryfikacji. Transestryfikacja to proces prowadzący do otrzymania estrów przez re-

akcję chemiczną innych estrów z alkoholami (alkoholiza), kwasami (acydoliza) lub innymi estrami. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) na skalę przemysłową otrzymuje się w wyniku reakcji olejów roślinnych z

metanolem w obecności katalizatora. Otrzymuje się w ten sposób produkt zbliżony parametrami fizykochemicznymi do klasycznego oleju napędowego.

Podstawowymi surowcami do produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych są oleje roślinne. Stosuje się oleje: rzepakowy, palmowy, słonecznikowy oraz sojowy. Dodatkowo używa się odpadowych tłuszczów spożywczych. Transestryfikacja to proces polegający na wymianie chemicznie związanej gliceryny w cząsteczce tłuszczu na dodany alkohol metylowy lub etylowy w obecności katalizatora zasadowego lub kwasowego. Istnieje kilka metod transestryfikacji. Różnice pomiędzy nimi wynikają z rodzaju zastosowanego katalizatora. Rozróżnia się proces z użyciem katalizatora zasadowego, kwasowego, transestryfikację enzymatyczną, a także proces bez obecności katalizatora.

Do najczęściej stosowanych w przemyśle zalicza się proces z użyciem katalizatora zasadowego. Efektywność reakcji, a także jakość otrzymanych estrów zależy w dużej mierze od właściwości reagentów. Glicerydy uczestniczące w reakcji powinny charakteryzować się liczbą jodową nie większą niż 120, ponieważ norma PN-EN 14214 dopuszcza maksymalnie taką wartość dla produktu finalnego (FAME). Wszystkie reagujące ze sobą surowce nie mogą zawierać wody. Skutkowałoby to zachodzeniem reakcji odwracalnej. Kolejną konsekwencją niespełnienia tych wymogów jest spadek stopnia konwersji. Najważniejszym parametrem całego procesu jest stosunek moliowy substratów. Stechiometria reakcji wskazuje, że stosu-

nek metanolu do oleju powinien wynosić 3:1. W praktyce jednak, w celu osiągnięcia wysokiego stopnia konwersji, stosuje się nadmiar alkoholu w proporcjach 6:1. Transestryfikacja zasadowa na skalę przemysłową odbywa się zazwyczaj w temperaturze ok. 25°C. Jest to korzystne ze względów ekonomicznych. Reakcja może przebiegać także w wyższych temperaturach, co skraca czas jej trwania, ale jednocześnie następuje spadek wydajności, spowodowany negatywnym oddziaływaniem tej temperatury na katalizator, będący ważnym elementem całego procesu. Za zastosowaniem katalizatora zasadowego przemawia kilka jego zalet. W porównaniu z innymi katalizatorami jego zużycie jest znacznie mniejsze. Oprócz aspektu ekonomicznego ma on jeszcze jedną przewagę – śladowe ilości katalizatora zasadowego w produkcie finalnym nie stanowią takiego zagrożenia dla elementów silnika jak katalizatory kwasowe. Do najczęściej stosowanych katalizatorów zasadowych można zaliczyć wodorotlenek sodu (NaOH) oraz wodorotlenek potasu (KOH). Lepsze parametry procesu uzyskuje się przy użyciu KOH. Wykorzystanie jako katalizatora wodorotlenku potasu pozwala na skrócenie czasu reakcji z ok. 14 godzin (dla NaOH) do 1 godziny. Oprócz dwóch wymienionych katalizatorów stosowane są także węglan sodu oraz octan sodu. Ostatnim ważnym czynnikiem jest dobór alkoholu. Obecnie używany jest metanol bądź etanol. Proces transestryfikacji z wykorzystaniem metanolu pozwala na uzyskanie wyższej konwersji oraz skraca czas reakcji, w porównaniu z reakcją z etanolem [10].

Emisja gazów cieplarnianych generowana na etapie produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych

Jednym z najważniejszych kryteriów wyboru instalacji przemysłowej są koszty całego procesu. Najczęściej stosowanym rozwiązaniem jest instalacja transestryfikacji zasadowej. Jednak i w tym przypadku należy rozważyć, czy rodzaj źródła energii dostarczonej do instalacji ma istotny wpływ na całkowitą emisję gazów cieplarnianych. Energia używana w procesach technologicznych pochodzi najczęściej ze spalania paliw kopalnych. Aby przekonać się, jak duże różnice w emisji gazów cieplarnianych spowodowane są wyborem różnych wariantów pozyskania energii, należy oszacować emisję gazów cieplarnianych dla tej samej instalacji, dla paliw kopalnych o różnych wskaźnikach emisji. Dane niezbędne do przeprowadzenia obliczeń zaczerpnięto z literatury [4]. Z cytowanej publikacji podano bilans maso-

Tablica 1. Bilans materiałowy procesu katalizowanego wodorotlenkiem sodu [4]

Surowce/produkty	Bilans masowy godziny procesu [t]	Bilans masowy rocznego cyklu pracy (8000 godzin) [t]
WEJŚCIE		
Rafinowany olej palmowy	12,514	100 112
Metanol	1,536	12 288
Wodorotlenek sodu	0,129	1 032
Woda	0,370	2 960
Kwas ortofosforowy	0,012	96
WYJŚCIE		
Estry metylowe kwasów tłuszczowych czystość > 98% (m/m)	12,510	100 080
Faza glicerynowa czystość > 93% (m/m)	1,202	9 616

wy instalacji transestryfikacji oraz moc urządzeń wchodzących w jej skład. Natomiast w ramach niniejszej pracy dokonano oszacowania i porównania emisji gazów cieplarnianych dla wybranych wariantów energetycznych. W tabelicy 1 przedstawiono bilans materiałowy procesu transestryfikacji zasadowej.

Przeprowadzenie procesu transestryfikacji wymaga dostarczenia energii cieplnej oraz elektrycznej. W tabelicy 2 zestawiono zużycie mediów energetycznych w ujęciu rocznym oraz dla jednej godziny pracy instalacji.

Ze względu na to, że w procesie transestryfikacji oprócz głównego produktu (FAME) powstaje także produkt uboczny (gliceryna), konieczne jest przeprowadzenie alokacji, tj. przypisania odpowiedniej wielkości emisji dla każdego z produktów. W niniejszym opracowaniu alokacja została wykonana na podstawie bilansu masowego z uwzględnieniem wartości opałowych otrzymanych produktów. Wartość opałową FAME przyjęto na podstawie *Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 7 grudnia 2007 roku w sprawie wartości opałowej poszczególnych biokomponentów i biopaliw ciekłych* [6], natomiast wartość opałową gliceryny – na podstawie danych literaturowych [8].

Wyniki alokacji przedstawiono w tabelicy 3.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń 95,6% całkowitej emisji wygenerowanej w procesie przypisano estrom metylowym kwasów tłuszczowych (FAME).

Zgodnie z dyrektywą 2009/30/WE [3], producenci paliw zobligowani są do raportowania wielkości emisji gazów cieplarnianych również na etapie poprzedzającym proces technologiczny (uprawa roślin, tłoczenie oleju roślinnego, produkcja chemikaliów), a także wielkości

emisji z transportu i dystrybucji gotowych wyrobów. W niniejszej pracy za cel postawiono oszacowanie i porównanie emisji generowanych na etapie produkcji paliwa. Jest to etap, na który producent paliwa ma największy wpływ, ze względu na możliwość optymalizacji procesu. Dla etapu poprzedzającego proces transestryfikacji, w oparciu o dane literaturowe [1, 5], przyjęto stałe emisje jednostkowe (wskaźniki emisji) dla poszczególnych surowców – obowiązujące dla wszystkich wariantów obliczeń.

W tabelicy 4 przedstawiono emisję gazów cieplarnianych wygenerowaną przy produkcji surowców do procesów transestryfikacji. Ze względu na to, że w Polsce powszechnie stosowanym surowcem do transestryfikacji jest olej

Tablica 2. Energia elektryczna i ciepła wykorzystywana w ciągu godziny procesu [4]

Medium	Bilans energetyczny dla jednej godziny pracy instalacji	Bilans energetyczny rocznego cyklu (8000 godzin) [GJ]
Energia elektryczna		
Pompa metanolu	0,23 [kWh]	6,624
Pompa oleju palmowego	1,55 [kWh]	44,64
Recykl metanolu	0,26 [kWh]	7,488
Pompa separacji procesów	0,55 [kWh]	15,84
Pompa produktu	0,42 [kWh]	12,096
Suma energii elektrycznej	3,01 [kWh]	24 080
Para grzewcza		
Para grzewcza średniociśnieniowa	$1,83 \cdot 10^7$ [kJ]	65 880
Para grzewcza niskociśnieniowa	$7,05 \cdot 10^6$ [kJ]	25 380
Suma pary grzewczej	$2,53 \cdot 10^7$ [kJ]	91 260

Tablica 3. Alokacja emisji do produktów transestryfikacji

Produkt	Produkcja roczna [t]	Wartość opałowa [GJ/t]	Energia zawarta w produkcie [GJ]	Procent przypisanej emisji
FAME	100 080	37,7	3 773 016	95,6%
Gliceryna	9 616	18,0	173 088	4,4%

Tablica 4. Emisje wygenerowane w ciągu roku na etapie produkcji surowców do transestryfikacji

Surowiec	Ilość surowca [t]	Wskaźnik emisji	Wygenerowana emisja [kg CO _{2-eq}]
Rafinowany olej rzepakowy	100 112	35 [kg CO _{2-eq} /GJ]	126 141 120
Metanol	12 288	7 [kg CO _{2-eq} /GJ]	1 711 718
Wodorotlenek sodu	1 032	471,4 [kg CO _{2-eq} /t]	486 485
Kwas ortofosforowy	96	3029,8 [kg CO _{2-eq} /t]	290 861
SUMA			128 630 184
Emisja w [kg CO_{2-eq}/GJ_{FAME}] (po alokacji)			34,09

Tablica 5. Całkowita emisja gazów cieplarnianych w procesie transestryfikacji dla różnych wariantów pozyskania energii dla instalacji

Wariant	Medium	Rodzaj paliwa kotłowego	Zużycie [GJ]	Wskaźnik emisji [kg CO _{2-eq} /GJ]	Wygenerowana emisja [kg CO _{2-eq}]	Całkowita emisja z instalacji [kg CO _{2-eq}]	Całkowita emisja z instalacji [kg CO _{2-eq} /GJ]	Emisja na etapie produkcji surowców [kg CO _{2-eq} /GJ]	Całkowita emisja ze wszystkich etapów [kg CO _{2-eq}]	Procentowy udział emisji z transestryfikacji
I	Energia elektryczna	Węgiel kamienny	24 080	93,97	2 262 798	8 292 346	2,20	34,09	36,29	6,1
	Para grzewcza	Gaz opałowy	91 260	66,07	6 029 548					
II	Energia elektryczna	Olej opałowy	24 080	76,59	1 844 287	8 833 890	2,34	34,09	36,43	6,4
	Para grzewcza	Olej opałowy	91 260	76,59	6 989 603					
III	Energia elektryczna	Gaz ziemny	24 080	55,82	1 590 966	7 289 240	1,93	34,09	36,02	5,4
	Para grzewcza	Propan-butan	91 260	62,44	5 698 274					
IV	Energia elektryczna	Węgiel brunatny	24 080	109,51	2 637 001	12 630 883	3,35	34,09	37,44	9,0
	Para grzewcza	Węgiel brunatny	91 260	109,51	9 993 883					

rzepakowy, dla oszacowania emisji gazów cieplarnianych (GHG) w cyklu wytwarzania paliwa FAME przyjęto wskaźnik emisji dotyczący tego oleju. Wartość 35 kg CO_{2-eq}/GJ dotyczy emisji wygenerowanej łącznie z etapów: uprawy rzepaku, tłoczenia i rafinacji oleju oraz transportu gotowego produktu. Ponieważ proces transestryfikacji przebiega podobnie dla różnych rodzajów surowca, można przyjąć, że wykorzystanie bilansu masowego i energetycznego przeróbki oleju palmowego zamiast rzepakowego nie wpływa znacząco na końcowy wynik obliczanej wielkości emisji GHG i pozwala odwzorować emisję GHG generowaną w procesie wytwarzania FAME w polskich warunkach.

Na podstawie powyższych danych oszacowano, że wygenerowana w ciągu roku emisja gazów cieplarnianych z etapu poprzedzającego transestryfikację wynosi 34,09 kg CO_{2-eq}. Wartość tę zastosowano w kolejnym etapie obliczeń.

Na podstawie danych z tablic 3 i 4 rozpatrzono kilka wariantów pozyskania energii do instalacji transestryfikacji i zbadano, jaki wpływ na całkowitą emisję GHG przy tworzeniu FAME ma zastosowanie różnych mediów energetycznych.

W tablicy 5 przeprowadzono analizę kilku wariantów. Wskaźniki emisji dla paliw energetycznych zaczerpnięto z dokumentu *Wartości opałowe (WO) i wskaźniki emisji CO₂ (WE) w roku 2009 do raportowania w ramach Wspólnotowego Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji za rok 2012* [9].

Warianty pierwszy oraz drugi są najczęściej wykorzystywanymi sposobami wytwarzania mediów energetycznych. Energia elektryczna zasilająca instalacje produkowana jest najczęściej w procesie spalania węgla kamiennego lub oleju opałowego, w elektrowniach. Do produkcji pary grzewczej rafinerie używają najczęściej oleju opałowego. Wariant nr 3 zakłada wykorzystanie niskoemisyjnych paliw – propan-butanu oraz gazu ziemnego. Wariant nr 4 stanowi przeciwieństwo wariantu trzeciego i zakłada użycie paliwa kotłowego o wysokim wskaźniku emisji – węgla brunatnego.

W wyniku użycia różnych paliw kotłowych oszacowane emisje różnią się między sobą wartościami. Wykorzystanie węgla brunatnego jako paliwa kotłowego generuje prawie dwukrotnie większą emisję gazów cieplarnianych niż użycie paliw gazowych. Pierwsze dwa rozpatrywane przypadki (z użyciem węgla kamiennego, oleju i gazu opałowego) charakteryzują się emisją o wartościach pośrednich. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, iż emisja generowana podczas samego procesu transestryfikacji, niezależnie od przyjętego wariantu, jest stosunkowo niska w porównaniu z emisją generowaną na etapie pro-

dukcji surowców do procesu. Wybór mediów energetycznych, chociaż w samym procesie transestryfikacji wpływa na wielkość emisji, to w szerszym ujęciu – po uwzględnieniu wszystkich źródeł, emisja z transestryfikacji w za-

leżności od wariantu stanowi zaledwie od 5 do 9% całkowitej emisji związanej z produkcją biodiesla. Największą składową emisji stanowi emisja związana z wyprodukowaniem oleju roślinnego do procesu transestryfikacji.

Podsumowanie

W artykule dokonano krótkiej charakterystyki procesu transestryfikacji zasadowej olejów roślinnych. Na podstawie zaczerpniętych z literatury danych na temat bilansu masowego i energetycznego transestryfikacji dokonano oszacowania emisji gazów cieplarnianych w tym procesie. Emisję gazów cieplarnianych wyliczono dla czterech wariantów, różniących się od siebie rodzajem paliw kotłowych zużywanych przez instalację. W wyniku przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, że emisja z transestryfikacji w przypadku użycia wysokoemisyjnych paliw może być niemal dwukrotnie większa od emisji wynikającej z użycia paliw o stosunkowo niskich wskaźnikach (np. gaz ziemny). Emisję gazów cieplarnianych generowaną podczas transestryfikacji odniesiono do wielkości emisji generowanej na etapach poprzedzających proces tworzenia bioestru. Największa emisja gazów cieplarnianych występuje na etapie produkcji surowców do procesu, zaś emisja z samej transestryfikacji nie przekracza poziomu 10% całkowitej emisji. Obostrzenia w zakresie ograniczania emi-

sji GHG zawarte w dyrektywach Parlamentu Europejskiego skierowane są do producentów paliw i biopaliw. Z obliczeń przedstawionych w artykule wynika, że producenci bioestrów mają bezpośredni wpływ tylko na niewielką składową emisji – emisję z transestryfikacji. Na ostateczny wskaźnik emisji biopaliwa największy wpływ będzie miała składowa emisji związana z wyprodukowaniem surowców, a w szczególności oleju roślinnego. Aby wprowadzić na rynek paliwo o możliwie najniższym wskaźniku emisji, producenci bioestrów – oprócz próby optymalizacji samego procesu transestryfikacji – powinni pozyskiwać oleje roślinne i metanol o jak najniższym wskaźniku emisji. Innym sposobem pozwalającym znacznie obniżyć emisję GHG w cyklu życia FAME, może być np. zastosowanie zużytych olejów spożywczych jako surowca. Wówczas emisja wynikająca z produkcji oleju roślinnego (zgodnie z przepisami dyrektywy 2009/28/WE) nie jest brana pod uwagę podczas obliczania emisji generowanej w cyklu wytwarzania FAME.

Literatura

- [1] BioGrace biofuel GHG calculation tool, version 4b – Public – program do obliczania emisji GHG, www.biograce.net
- [2] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z 23.04.2009 roku w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywę 2001/77/WE oraz 2003/30/WE.
- [3] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z 23.04.2009 roku zmieniająca dyrektywę 98/70/WE odnoszącą się do specyfikacji benzyny i olejów napędowych oraz wprowadzającą mechanizm monitorowania i ograniczania emisji gazów cieplarnianych oraz zmieniającą dyrektywę Rady 1999/32/WE odnoszącą się do specyfikacji paliw wykorzystywanych przez statki żeglugi śródlądowej oraz uchylająca dyrektywę 93/12/EWG.
- [4] Kijwaroun C., Tubtimdee C., Piumsomboon P.: *LCA studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods*. „Journal of Cleaner Production” 2009, nr 17, s. 143–153.
- [5] Projekt Rozporządzenia Rady Ministrów z 19.05.2011 roku w sprawie NCW na lata 2011–2016.
- [6] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 7.12.2007 roku w sprawie wartości opałowej poszczególnych biokomponentów i biopaliw ciekłych.
- [7] Rozporządzenie Rady Ministrów z 15.06.2007 roku w sprawie Narodowych Celów Wskaźnikowych na lata 2008–2013 (Dz.U. z 2007 r. nr 110, poz. 757).
- [8] Schopf N., Schmidt T., Sokolski D.: *Utylizacja termiczna ciekłych paliw biogenicznych – wykorzystanie gliceryny jako taniego paliwa alternatywnego*. XIII Sympozjum Naukowo-Techniczne „Chemia 2007”. Płock, 24–26.01.2007.
- [9] Wartości opałowe (WO) i wskaźniki emisji CO₂ (WE) w roku 2009 do raportowania w ramach Wspólnotowego Systemu Handlu Upewnieniami do Emisji za rok 2012.
- [10] Wasiak W., Wawrzyniak R.: *Biopaliwa wczoraj i dziś*. „Czysta energia” 2006, nr 1, s. 53.



Mgr Kamil BERDECHOWSKI – absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Pracownik Zakładu Paliw i Procesów Katalitycznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Realizuje prace badawcze w tematyce paliw płynnych.