

Alternatívne kvapalné palivá pre dopravu

doc. Ing. Ján Cvengroš, DrSc.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave

Súčasná spoločnosť je vo vysokej miere odkázaná na piestové spaľovacie motory poháňajúce dopravné prostriedky pre dopravu tovarov a osôb. Spaľovanie klasických fosílnych palív nie je však dlhodobu udržateľné z hľadiska obmedzených zásob ropy a tiež z hľadiska znečisťovania prostredia. Náhrada fosílnych palív obnoviteľnými zdrojmi energie je náročná, ale nevyhnutná. Je reálny predpoklad, že zážihové a vznetové motory poháňané kvapalnými palivami budú aj v blízkej budúcnosti dominantnou pohonnou jednotkou pri svojej vysokej účinnosti, spoľahlivosti, hospodárnosti a zvládanej konštrukcii. Kvapalné palivá majú vysokú výhrevnosť, je možné ich jednoducho a bezpečne skladovať a čerpať. Biopalivá pre dopravu majú význam z viacerých príčin, ako je ochrana životného prostredia a možné dopady na klimatické pomery, zníženie závislosti na dovoze ropy a pod. Doprava v EÚ produkuje 21 % emisií skleníkových plynov, z toho 90 % je z cestnej dopravy. Cieľ EU je nahradiť do roku 2020 10 % zo spotreby

palív v doprave alternatívnymi palivami, čo vyžaduje 15 % ornej pôdy v EÚ. Kvapalné palivá pre dopravu, založené jednak na rastlinných olejoch (FAME), jednak na cukrovej repe, cukrovej trstine a na škrobových poľnohospodárskych produktoch ako sú zrniny a strukoviny (bioetanol) – tzv. biopalivá 1. generácie – majú limitovateľné zdroje a nemôžu kapacitne nahradiť fosílnu palivá. Palivá 2. generácie, vyrábané progresívnymi technológiami z lignocelulózy biomasy z lesníckych a poľnohospodárskych odpadov, rýchlorastúcich drevín a pod., majú výhodnejšiu uhlíkovú bilanciu, nižšiu energetickú náročnosť a vyšší produkčný potenciál. Komercializácia týchto postupov sa však očakáva v horizonte 5 až 10 rokov. Možné opatrenia na zvýšenie energetickej účinnosti súčasných biopalív súvisia s využitím ladom ležiacej pôdy, aplikáciou sofistikovaných technológií, zvýšením výnosov aplikáciou génového inžinierstva, využitím nepotravinárskych artiklov, opotrebovaných frito-
vacích olejov a pod.



1. Biopalivá prvej generácie

V zásade sa za *biopalivá prvej generácie* považujú biopalivá, ktoré sa vyrábajú z prebytkov poľnohospodárskej produkcie. Hlavnými predstaviteľmi sú bioetanol, vyrobený z vybraných surovín potravinárskeho priemyslu, najmä obilnín, zrnín a cukrovej repe, bioplyn a metylestery mastných kyselín, vyrábané najmä z repkového, palmového a sójového oleja.

Lokálna situácia v strednej Európe je daná územím v miernom klimatickom pásme. Má iba malé zásoby fosílnych palív, pričom obmedzeným, ale možným zdrojom obnoviteľných surovín sú hlavne listnaté a ihličnaté lesy. Spomedzi poľnohospodárskych plodín sú to najmä pšenica, kukurica, cukrová repa a repka olejná. Všetky tieto plodiny ako obnoviteľné zdroje možno intenzívne pestovať v takých objemoch, aby zabezpečili pracovné príležitosti a výživu pre ľudí, aj krmivá pre úžitkové zvieratá a stali sa základňou pre veľkokapacitnú produkciu cenných priemyselne využiteľných druhotných surovín, najmä bioetanolu a bionafty. Problematický je málo predvídateľný vplyv počasia.

Metylestery mastných kyselín (*fatty acid methyl esters*, FAME) predstavujú takéto kvapalné palivo z obnoviteľných zdrojov pre dieselové (vznetové) motory buď priamo ako čisté (B100), alebo častejšie v zmesi s fosílnou naftou (B5, B10, B30 a pod.). FAME sa pripravujú alkalicky katalyzovanou transesterifikáciou prírodných triacylglycerolov (TAG) – rastlinných olejov a živočíšnych tukov s metanolom. Vedľajším produktom je glycerol, ktorý môže byť významnou surovinou, ale v niektorých prípadoch aj produktom s problematickým odbytom.

Bioetanol sa vyrába fermentačnými technológiami z rôznych poľnohospodárskych surovín ako je obilie, kukurica, cukrová repa a cukrová trstina. Pridáva sa do palív samostatne alebo po transformácii na ETBE (etyl-*t*-butyléter). Problémovým faktorom je skutočnosť, že suroviny sú zároveň surovinami pre výrobu potravín. Aj keď z toho vyplývajúce dôsledky sú značne prehnané a nepodložené, napriek tomu je potrebné zohľadniť túto špecifickú situáciu a rešpektovať ju.

2. Biopalivá druhej generácie

Biopalivá druhej generácie sa dajú vyrábať z rôznych druhov surovín a pomocou celej škály konverzných technologických procesov, najmä biochemických a termochemických.

Výhody biopalív 2. generácie:

- sú nádejnejšie a perspektívnejšie ako palivá 1. generácie, pretože majú výhodnejšiu bilanciu skleníkových plynov. Napr. bioetanol z celulózy v komplexnom posúdení produkuje o 75 % menej CO₂ ako fosílna palivo, etanol z obilia alebo cukru iba o asi 60 %. BTL (*biomass to liquid*) technológie na produkciu dieselového paliva až 90 % menej, kým súčasné FAME iba 75 %.
- využívajú širšie spektrum zdrojov biomasy, najmä odpadovej, a nekonkurujú výrobe potravín.
- vyžadujú menej pôdy.

- v zásade by mohli byť lacné, najmä pri nízkej cene vstupnej biomasy. Mali by mať vyššiu kvalitu ako biopalivá 1. generácie.
- nevyžadujú si zmenu infraštruktúry distribúcie palív.

Nevýhody, výhrady a problémy:

- súčasná cena je vysoká, vyššia ako pre fosílna palivá a pre palivá 1. generácie.
- ešte nie je možná ich veľkokapacitná výroba, pretože si vyžaduje vybudovanie a odskúšanie technológií na demonštračných jednotkách.
- problematická je najmä logistika prepravy surovín.

Ako zdroje slúžia najmä lignocelulózové suroviny ako sú drevo a odpady z lesa, energetické plodiny, poľnohospodárske a komunálne odpady, organický odpad, nové zdroje surovín ako sú rôzne druhy tráv a rastlín, riasy, geneticky modifikované rastliny.

3. Smernica 2009/28/EC o obnoviteľných zdrojoch energie

Európsky parlament v apríli 2009 publikoval Smernicu 2009/28/ES o stratégii EÚ v oblasti biopalív. Potvrďuje v ňom cieľ dosiahnuť v roku 2020 podiel palív z obnoviteľných zdrojov na úrovni 10 % z celkového objemu palív pre dopravu (resp. ich energetického ekvivalentu) bez masívneho odlesňovania a bez problémov súvisiacich s nedostatočnou produkciou potravín. Zníži sa tým závislosť EÚ na dovoze ropy, dosiahne sa nepotravinárske využitie prebytočnej poľnohospodárskej produkcie, rozvoj vidieka spolu s novými pracovnými príležitosťami a zároveň sa znížia emisie skleníkových plynov.

Smernica 2009/28/ES kladie dôraz na kritériá udržateľného rozvoja obnoviteľných zdrojov energie, kde patria aj biopalivá. Podiel biozložiek v motorových palivách bude komplexne posudzovaný a objektivizovaný na základe jeho príspevku k tvorbe skleníkových plynov analýzou ich celého životného cyklu (*life cycle analysis*, LCA) od prípravy pôdy až po použitie v doprave. Takto sa upraví často používané zjednodušené vyjadrenie

účinkov biopalív. Biopalivá musia vyprodukovať minimálne o 35 % menej emisií, ako keby boli použité fosílna palivá. V roku 2015 to bude o 45 % menej, v roku 2017 o 50 % menej a v ďalších rokoch o 60 % menej. Produkcia biopalív bude musieť rešpektovať aj ďalšie environmentálne kritériá, ako je ochrana biodiverzity a pôdy s vysokým obsahom zachyteného uhlíka (mokrade, lesy). Cieľ 10 % je záväzný a počíta s komercializáciou výroby biopalív 2. generácie. V roku 2020 bude pochádzať 20 % spotrebovanej energie z obnoviteľných zdrojov. Zvyšuje sa podiel biozložky v motorovej naftě z pôvodných 5 % obj. na 7 % obj. od r. 2011 (v Nemecku už od r. 2010) s perspektívou ďalšieho zvýšenia na 10 % od r. 2014.

Navrhovaná legislatíva by mala prispieť k vytvoreniu stabilného prostredia pre investorov v sektore obnoviteľných zdrojov energie a otvoriť v krajinách EÚ možnosti pre vytvorenie okolo milióna nových pracovných miest.

4. Odpadové suroviny na výrobu biopalív druhej generácie

Opotrebované fritovacie oleje a tuky (UFO)

Ako už bolo spomínané, vážnym handicapom biopalív 1. generácie je ich vysoká cena, ktorá u FAME predstavuje až 80 % celkových nákladov. Biopalivá bez dotčných opatrení by neboli schopné konkurencie voči fosílnym palivám. Uvádza sa, že konkurencieschopnosť biopalív sa začína uplatňovať v prípade FAME pri cene ropy asi 60 € za barel a v prípade etanolu z cukrovej repy pri cene ropy asi 90 € za barel. Orientácia na lacné zdroje olejov a tukov, ako sú nejedlé oleje, kyslé oleje, opotrebované oleje/tuky môže byť riešením.

Opotrebované fritovacie oleje a tuky (*used frying oils*, UFO) sa vyskytujú vo veľkých množstvách pri príprave

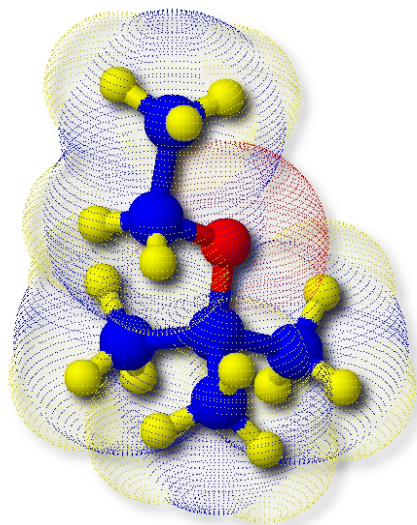
jedál alebo polotovarov fritovaním v priemyselnom mernadle. Vyprážanie je z hľadiska pracovnej teploty najviac namáhaným kulinárskym procesom, pri ktorom sa tuk zohrieva za prístupu vzduchu, svetla a prítomnosti vody na teplotu 160 až 200 °C pomerne dlhý čas. Niekoľkonásobné použitie toho istého tuku pri kontinuálnom alebo opakovanom vyprášaní je nutné z ekonomických dôvodov. V podnikoch spoločného stravovania sa vypráža v jednej olejovej násade aj niekoľko dní, v domácnostiach sa fritovací tuk vymieňa až po niekoľkých týždňoch. Počas toho môžu v tuku prebiehať hydrolytické, oxidačné, krakovacie a polymerizačné reakcie. Po úprave UFO, najmä po odstránení tuhých nečistôt (zvyšky potravín), znížení kyslosti a sušení, sa vykoná

klasická transesterifikácia a finálna úprava surových FAME rovnako ako v prípade čerstvých olejov. Doterajšie skúsenosti z výroby FAME z UFO však ukazujú, že chemické zmeny, ktoré prebiehajú v rastlinných olejoch a živočíšnych tukoch počas vyprážania, sú natoľko rozsiahle, že v niektorých prípadoch obmedzujú až zne-možňujú palivárske využitie UFO na FAME. V UFO sa nachádzajú produkty oxidačných, hydratačných, rozkladných a polymerizačných procesov. UFO sú tak označené svojou predhistóriou a obvyklé postupy prípravy FAME z UFO nevedú vždy k štandardným FAME. Aj napriek vysokej konverzii TAG na metylestery, FAME z UFO vykazujú často nedostatočný obsah metylestero-v, zvýšenú viskozitu, zníženú oxidačnú stabilitu, zvýšenú hodnotu uhlíkového zvyšku (CCT) a pod.

Množstvá UFO sú relatívne veľké a vyžadujú systé-mové riešenie. Odhad potenciálneho množstva UFO zo zberu je napr. v Nemecku 300 000 t/r, v Japonsku 400 000 t/r, v Írsku 10 000 t/r a v Rakúsku 37 000 t/r. Pre kalkulácie môže byť užitočný údaj o výskyte UFO v množstve 5 kg na obyvateľa za rok. Cena UFO je výrazne nižšia ako cena čerstvých olejov/tukov. UFO sa získavajú od producentov spravidla bezplatne, a tak nákladovou položkou je iba preprava a úprava.

Etanol ako zložka kvapalných palív pre dopravu

Druhým typickým reprezentantom kvapalných biopa-lív 1. generácie je bioetanol – etanol pripravený bio-technologickými postupmi (alkoholickým kvasením) z jednoduchých cukrov. Surovinou pre jeho výrobu sú cukrová repa, cukrová trstina, zemiaky, obilniny, struko-viny, kukurica a pod. Zmes po kvasení sa čistí destiláciou resp. rektifikáciou a výsledkom je etanol (EtOH) s obsahom asi 96 % a asi 4 % vody (azeotropická zmes) s malým množstvom ďalších látok. Pre palivárske účely je potrebné vodu odstrániť napr. azeotropickou destiláciou, adsorpciou na molekulových sitách alebo pervapo-ráciou (*odparovaním cez membránu pri tlakovom spá-de*). Etanol má výborné antidetonačné vlastnosti a pou-žíva sa ako palivo alebo jeho zložka s benzínom v záži-hových (iskrových) motoroch priamo alebo vo forme ETBE (etyl-*t*-butyléter).



Keďže v súčasnosti prevláda záujem o dieselové pa-livo, je snaha pridávať bezvodý etanol v nízkej koncent-rácii do 5 % obj. aj do fosilnej nafty a toto zmesné pali-vo použiť vo vznetových motoroch. Prítomnosť etanolu zhoršuje cetánové číslo, mazivosť, znižuje energetický obsah a najmä bod vzplanutia. Prvé dva parametre je možné upraviť a vylepšiť prídavkom napr. FAME, bod vzplanutia však ostáva nízky, typický pre horľaviny 1. triedy (nafta je horľavina 3. triedy).

Etanol je perspektívnym kvapalným biopalivom 2. generácie, kedy východiskovou surovinou pre jeho výrobu bude lignocelulóza. Etanol vyrábaný biotechno-logickými postupmi z rôznych celulóзовých zdrojov biomasy, ako poľnohospodárske a lesnícke zvyšky a odpady, odpadový papier, rýchlo rastúce dreviny a po-dobne, je všeobecne uznávaný ako jedinečné udržateľ-né kvapalné palivo pre dopravu s účinnými economic-kými, environmentálnymi, a strategickými parametrami, avšak výrobné náklady musia byť konkurencieschopné voči fosílnym palivám, ak majú byť tieto parametre reali-zované.

Bioplyn

Bioplyn sa dá vyrábať aj anaeróbnou fermentáciou vlhkých organických odpadov z poľnohospodárstva, vý-roby potravín a čistiarní odpadových vôd. Produktom fermentácie je zmes metánu, oxidu uhličitého a sírovo-díka. V EÚ sa ročne produkuje 230 miliónov GJ bioply-nu. Využíva sa najmä na výrobu tepla a /alebo kogene-račnú výrobu tepla a elektriny. Bioplyn pre použitie na pohon spaľovacích motorov sa musí vyčistiť, vysušiť a skomprimovať. Ak sa plyn vyčistí na kvalitatívnu úro-veň zemného plynu, je možné ho ako SNG (*synthetic natural gas*) pripojiť do siete distribútora zemného ply-nu.

Zemný plyn sa dopravuje jednoduchšie, obsahuje 25 % vodíka, a je to teda veľmi čisté palivo. Má väčšiu energetickú hustotu ako LPG a väčšiu tepelnú účinnosť. Dobré sa zmiešava so vzduchom, čím zabezpečuje dobrú štartovateľnosť za studena, má nulové prchavé emisie, nižší obsah síry ako benzín a emisie uhlíkov-íkov sú netoxické a nereaktívne. SNG je exkluzívnym riešením pre mestskú autobusovú dopravu. Jeho mínu-som je fakt, že je ho treba až 1 000 l na získanie rovna-kej energie ako z 1 l motorovej nafty. Napriek tomu, že sa stláča, auto na tento pohon potrebuje päťnásobne väčšiu palivovú nádrž ako je nádrž na motorovú naftu.

Triacylglyceroly ako dieselové palivo

Aj samotné rastlinné oleje a živočíšne tuky môžu byť za istých okolností palivom pre dieselové motory. Ich bezprostrednému využitiu bráni ich vysoká viskozita, ktorá je 10 až 20 krát vyššia v porovnaní s naftou. Tento problém je možné vyriešiť zvýšením teploty nastrekova-ných TAG do valca, kedy je viskozita TAG už porovna-teľná s viskozitou nafty. Systémový prístup však pred-stavuje až tzv. *dual fuel regime*. V tomto prípade ide o vytvorenie elektronicky riadeného dvojpalivového sys-tému nafta-olej/tuk a ohrevu oleja kvôli zníženiu jeho viskozity. Bez zmeny motora palivová sústava vozidla je tu modifikovaná a obsahuje ohrievač paliva a zdvojenú

palivovú nádrž na rastlinný olej a na fosílnu naftu s možnosťou prepínania medzi naftou a olejom, pričom toto je riadené mikroprocesorom. Motor štartuje na naftu a beží na ňu niekoľko minút, kým sa rastlinný olej nezohreje a nezníži sa jeho viskozita. Motor sa potom prepne na druhú nádrž a beží na olej. Záver prevádzky je opäť na naftu. Optimálny chod na to-ktoré palivo počas prevádzky zabezpečuje automaticky riadiaci systém. Dobrá atomizácia paliva vo valci sa dosahuje vysokými vstrekovacími tlakmi až 200 MPa. Takto môžu byť použité repkový, slnečnicový, sójový a palmový olej, zo živočíšnych tukov, bravčová masť a kurací tuk, ale tiež aj menej tradičné a v našich krajinách exotické oleje ako je napr. olej jatropha. Využívanie tejto skupiny prírodných a obnoviteľných produktov prináša ďalšiu diverzifikáciu zdrojov kvapalných palív pre dopravu, v tomto prípade v jednoduchej a ľahko dostupnej forme za predpokladu prestavaného vozidla s upraveným palivovým systémom.

V SR sa dvojpališové systémy s palivom repkový olej a fosílna nafta využívajú od roku 1997. Repkový olej spĺňa normu DIN 51605. Počet prestavaných vozidiel a agrotechniky na prevádzku s rastlinným olejom sa prudko zvýšil v roku 2006. V rokoch 2007 a 2008 sa takto upravilo na Slovensku viac ako 250 vozidiel. V deviatich sledovaných autoparkoch sa sústredilo spolu 171 vozidiel (Mercedes Benz, Iveco a DAF). Tieto v priebehu 24 mesiacov absolvovali spolu 29 120 000 kilometrov a spotrebovali 9 450 000 litrov repkového oleja. Bežné poruchy, ktoré sa vyskytli počas prevádzky vozidiel, nemali zásadný vplyv na celkové priaznivé hodnotenie rastlinného oleja ako paliva. Názory obsluhy (vodičov) vyznievali v plnej miere v prospech rastlinného oleja predovšetkým pre tichší a pokojnejší chod motora a zlepšenie jeho výkonových charakteristík. V súčasnosti, pri zmenenej daňovej politike, rastlinný olej teraz nachádza väčšie uplatnenie v kogeneračných jednotkách na výrobu elektrickej a tepelnej energie.

5. Vybrané technológie výroby biopalív 2. generácie z odpadových surovín

Krakovanie odpadových TAG

Tepelné krakovanie rastlinných olejov a živočíšnych tukov ako zdrojov prírodných triacylglycerolov (TAG) v prítomnosti katalyzátora predstavuje alternatívnu formu výroby kvapalných palív na báze obnoviteľných surovín. Krakovanie TAG nie je natoľko využívané ako transesterifikácia TAG metanolom na FAME, môže mať však v porovnaní s transesterifikáciou niekoľko výhod, najmä nižšie prevádzkové náklady, kompatibilitu s infraštruktúrou, motormi a palivárskymi normami a flexibilitou voči zdrojom oleja/tuku.

Opotrebované fritovacie oleje (UFO) môžu byť úspešne využité ako zdroj palív pre vznetové motory po krakovaní pri teplotách 350 – 440 °C v prítomnosti zeolitových katalyzátorov, najmä NaY a klinoptylolitu. Výťažnosť upraveného kvapalného kondenzátu je okolo 80 %. Zložky krakovaného repkového oleja (RO) a UFO v prípade rovnakých podmienok krakovania sú rovnaké, v produkte sú zastúpené s rôznym podielom podľa acylového profilu použitých TAG. Zmesné palivá NM + 7 % kondenzát UFO a NM + 7 % kondenzát RO spĺňajú pri testoch podľa EN 590 sledované parametre ako palivá pre dieselové motory.

Hydrodeoxygenácia odpadových triacylglycerolov (TAG) a biooleja

Jednou z možností zvýšenia výroby motorovej nafty je využitie odpadových a prebytkových triacylglycerolov rastlinného a živočíšneho pôvodu – rastlinných olejov a živočíšnych tukov katalytickou elimináciou kyslíka. Výhodou procesu je využitie známych hydrorafinačných katalyzátorov a výborný emisný profil produktov, nevýhodou sú vysoké investičné náklady. Túto nevýhodu je možné odstrániť spojením hydrogenačného odsírenia plynového oleja a hydrodeoxygenácie TAG.

V centre záujmu je tzv. rýchla pyrolýza (*fast pyrolysis*) biomasy s masívnou podporou grantov EU pre ob-

lasť kvapalných biopalív. Bioolej z rýchlej pyrolýzy rastlinných odpadov sa produkuje bez prístupu vzduchu pri atmosférickom tlaku pri relatívne nízkych teplotách 450 až 550 °C pri vysokých rýchlostiach ohrevu 10^3 až 10^4 K/s a krátkej dobe pobytu pár a plynov v reaktore okolo 1 s po krakovaní na krátkoreťazcové molekuly a po ich prudkom schladení a skondenovaní. Rýchla pyrolýza ako efektívna konverzia biomasy s vysokým výťažkom kvapalného produktu 70 až 80 % s vysokým podielom paliva voči vstupu sa považuje za rozumnú a sľubnú technológiu, schopnú konkurencie s fosílnymi palivami, prípadne aj ich náhrady.

Bioolej získaný pyrolýzou odpadovej biomasy je možné napríklad premeniť na zložku motorovej nafty hydrogenačnou rafináciou na hydrokrakovacom katalyzátore NiW/Al₂O₃ + zeolit pri teplotách 360 – 380 °C a tlaku vodíka 5,5 MPa.

Aj talový olej po zmiešaní napr. s plynovým olejom a po hydrorafinácii pri miernych podmienkach poskytuje kvalitné dieselové palivo. Surový talový olej je vedľajší produkt z výroby papiera z borovicového dreva sulfátovým spôsobom. Priemerný výťažok je 20 – 30 kg talového oleja na tonu dreva. Obsahuje voľné masťné kyseliny 30 – 50 % hm. (najmä olejovú a linolovú), živočíšne kyseliny 40 – 60 % (kyselinu abietovú a pimarovú) a nezmydeliteľné látky 10 – 15 % hm., ktoré obsahujú steroly (2 – 4 % hm.), masťné alkoholy, fenoly a uhľovodíky. Voľné masťné kyseliny a živočíšne kyseliny sa dajú separovať vákuovou rektifikáciou. Destilačný zvyšok je talová smola (*tall peach*), ktorá sa využíva energeticky, alebo na izoláciu sterolov. Frakcia voľných masťných kyselín sa esterifikáciou metanolom dá transformovať na FAME použiteľné do motorových palív. Spoločnou hydrogenačnou rafináciou atmosférického plynového oleja a talového oleja na hydrokrakovacom katalyzátore NiW/Al₂O₃ + zeolit pri teplotách 360 – 380 °C a tlaku vodíka 5,5 MPa je možné talový olej premeniť na zložku motorovej nafty.