



Agronomická
fakulta



Kapalná biopaliva

Mendelova
univerzita
v Brně



Mendelova
univerzita
v Brně



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Cíle

- Seznámit studenty s problematikou produkce kapalných biopaliv – bionaftou a bioetanolem.

Klíčová slova

- Bioetanol, bionafta, produkce, vlastnosti

1. Úvod

Obecně biopaliva jsou definována jako kapalná paliva, plynná paliva či tuhá paliva, která jsou vyrobena z biomasy. Mezi biopaliva se tedy může řadit celá škála paliv jako například etanol, metanol, bionafta, bionafta připravená pomocí Fischer-Tropschovy metody, metan případně i vodík. Přičemž mezi nejčastěji diskutovaná paliva patří především bionafta a bioetanol, tedy kapalná biopaliva.

Biopaliva ve světě v současné době hrají poměrně velkou roli. Zajímavá situace je především v rozvojových zemích, které pomocí biopaliv hledají cestu ke snížení závislosti na dovozu ropy ze zahraničí, případně snížení emisí CO₂ a v neposlední řadě také splnění cílů rozvoje venkova. Mezi rokem 1980 a 2005, celosvětová produkce biopaliv vzrostla ze 4,4 na 50,1 milionu tun.

1. Úvod

Předpokládá se, že do roku 2050 může být na celém světě vyrobeno takové množství biopaliv, které se rovná ekvivalentu energie 300 až $450 \cdot 10^{12}$ GJ. Přičemž v roce 2007 primární spotřeba energie pro dopravu činila $100 \cdot 10^{12}$ GJ.

Příkladem masivního rozvoje kapalných biopaliv v dopravě je Brazílie, kde vláda učinila kroky k velké podpoře tohoto obnovitelného zdroje energie. Pro účely výroby biopaliv je zde užita cukrová třtina, pomocí níž je vyráběn bioethanol. V roce 2004 byl v této zemi 14% podíl tohoto paliva na trhu a v roce 2007 to bylo již 20 %.

1. Úvod

V roce 2006 70 % nových automobilů prodaných v Brazílii bylo vybaveno technologií flex-fuel, která umožňuje spalovat čistý etanol a nebo směs konvenčního paliva a etanolu.

Kapalná biopaliva jsou také nedílnou součástí dopravy a zemědělské výroby v každé členské zemi Evropské unie. Je to hlavně důsledek nařízení Evropského parlamentu a směrnice Rady 2003/30/ES. Tato směrnice přikazuje v oblasti dopravy do roku 2020 nahradit 20 % tradičních pohonných hmot alternativními palivy.

1. Úvod

Z tohoto důvodu by jednotlivé členské státy měly zajistit, aby na trh bylo uvedeno minimální procento obnovitelných pohonných hmot. Česká republika, podobně jako ostatní státy Evropské Unie, na to zareagovala mícháním biopaliv s palivy konvenčními. Například nafta obsahuje 6 % objemových bionafty a benzín obsahuje 4,1 % objemových bioetanolu. V následující tabulce jsou uvedeny podíly biopaliv v jednotlivých státech Evropské unie.

	Celkový podíl	Biopaliva v mot. naftě	Bioethanol v mot. benzínech
Rakousko	6,25 % e.o.	min 6,3 % e.o.	min. 3,4 % e.o.
Belgie	4 % V/V	4 % V/V	-
Bulharsko	5,75 % V/V	6 % V/V	4,1 % V/V
Česká republika	4,22 % e.o.	6 % V/V	-
Kypr	2,5 % e.o.	-	-
Dánsko	5,75 % e.o.	-	-
Estonsko	5,75 % e.o.	-	-
Finsko	6 % e.o.	-	-
Francie	7 % e.o.	7 % e.o.	7 % e.o.
Německo	6,25 % e.o.	min. 4,4 % e.o.	min. 2,8 % e.o.
Řecko	6,5 % e.o.	-	-
Maďarsko	4,8 % e.o.	min. 4,8 % V/V	min 4,8 % V/V
Irsko	4 % e.o.	-	-
Itálie	4,5 % e.o.	-	-
Lotyšsko	5,75 % e.o.	5 % V/V	5 % V/V
Litva	5,75 % V/V	-	-
Holandsko	5,25 % e.o.	min. 3,5 % e.o.	min. 3,5 % e.o.
Norsko	5 % V/V	5 % V/V	5 % V/V
Polsko	6,65 % e.o.	-	-
Portugalsko	5 % e.o.	6,75 % V/V	-
Rumunsko	5,75 % e.o.	5 % e.o.	5 % e.o.
Slovensko	5,75 % e.o.	min. 5,2 % V/V	min. 3,2 % V/V
Slovinsko	6 % e.o.	-	-
Španělsko	6,5 % e.o.	7 % e.o.	min. 4,1 % e.o.
Švédsko	-	5 % V/V	6,5 % V/V
Velká Británie	4,5 % e.o.	-	-

*Podíl biopaliv
v jednotlivých
státech EU*

1. Úvod

Nicméně v současné době je velmi diskutována otázka, do jaké míry produkce biopaliv ovlivňuje cenu potravin, vliv rozlehlých monokulturních zemědělských ploch (kde se pěstují plodiny vhodné na výrobu biopaliv) na ekosystém a v neposlední řadě i energetická náročnost produkce a výroby biopaliv. V závislosti na tomto faktu se mnoho výzkumných institucí věnuje vývoji biopaliv druhé generace, které jsou vyráběny z odpadní biomasy.

1. Úvod

Procesy biopaliv druhé generace se liší od první generace:

- komplexním zpracováním nástřiku biomasy,
- využitím „nepotravinářských“ víceletých rostlin (dřevní biomasa, rychlerostoucí dřeviny a traviny) a lignocelulózových zbytků a odpadů (dřevní štěpka z proklestu a zbytky úrody, nadbytečná sláma ze zemědělství).

1. Úvod

Nový trend výzkumu směřuje k valorizaci vedlejších produktů ze zpracování biomasy. Příkladem může být využití glycerolu při výrobě bionafty. Navrhované projekty vycházejí z představy konvenční ropné rafinérie, kde ropa je výchozí surovinou pro výrobu širokého spektra paliv, mazacích olejů, dehtů a petrochemikálií. Vizí je biorafinérie, kde bude biomasa zpracovávána pomocí různých druhů mikroorganismů a pomocí dalších rozkladných procesů na různé výrobky. Odpadní vody budou znovu využívány v biorafinérii. Zbytky biomasy budou následně vráceny do přírody jako organický materiál.

1. Úvod

Při přípravě biopaliv 1. generace se uplatňují hlavně procesy fyzikálně-chemické povahy, přičemž chemické děje probíhaly za velmi mírných okrajových podmínek (nízké teploty a tlaky). Pro paliva 2. generace jsou charakteristické následující, především chemické přeměny, jakými jsou:

- tepelné krakování,
- výroba syntézního plynu – zplyňování,
- katalytické krakování,
- Fischer-Tropschova syntéza,
- pyrolýza a karbonizace,
- hydrogenace a dehydrogenace,
- katalytický reforming,
- hydrorafinace a hydrokrakování,
- parní reforming,
- dekarboxylace.

1. Úvod

Při přípravě biopaliv 1. generace se uplatňují hlavně procesy fyzikálně-chemické povahy, přičemž chemické děje probíhaly za velmi mírných okrajových podmínek (nízké teploty a tlaky). Pro paliva 2. generace jsou charakteristické následující, především chemické přeměny, jakými jsou:

- tepelné krakování,
- výroba syntézního plynu – zplyňování,
- katalytické krakování,
- Fischer-Tropschova syntéza,
- pyrolýza a karbonizace,
- hydrogenace a dehydrogenace,
- katalytický reforming,
- hydrorafinace a hydrokrakování,
- parní reforming,
- dekarboxylace.

Biosložka	Specifické biopalivo	Biomasa-surovina	Technologický proces
Bioetanol	Etanol z celulózy	Ligno-celulózové materiály	Enzymatická hydrolýza a fermentace
Syntetické biosložky	Syntetické uhlovodíky (BTL, FT)	Ligno-celulózové materiály	Zplyňování a syntéza
	Biometanol		
	Vyšší alkoholy		
	Dimethyléter		
Bionafta	Etanol a metyltetrahydrofuran		
	Syntetická nafta (NExBTL, H-Bio,)	Rostlinné oleje, živočišné tuky	Hydrogenační rafinace
	Syntetická nafta z krakování	Ligno-celulózové materiály	Katalytické krakování
Metan	Syntetický zemní plyn	Ligno-celulózové materiály	Zplyňování a syntéza
Biovodík	Vodík	Ligno-celulózové materiály	Zplyňování a syntéza Biologické procesy

Klasifikace biopaliv druhé generace

1. Úvod

V následující tabulce jsou uvedeny příklady odpadů, které lze využít při výrobě biopaliv druhé generace. V další tabulce jsou potom uvedeny příklady mezinárodních projektů, které již v současnosti zpracovávají odpad za účelem výroby biopaliv druhé generace.

Typ odpadu	Typ biopaliva
Zbytky ze zemědělské výroby	
Sláma	Methanol ² , Ethanol ^{1,2}
Obilné slupky	Methanol ² , Ethanol ^{1,2} , FT-Diesel ²
Rostlinné zbytky	Methanol ² , Ethanol ² , FT-Diesel ²
Zelený odpad	
Odřezky trávy	Ethanol ^{1,2}
Seno	Methanol ² , Ethanol ^{1,2} , FT-Diesel ²
Zbytky dřeva	
Neupravený dřevní odpad	Methanol ² , Ethanol ² , FT-Diesel ²
Dřevo pocházející z údržby zeleně	Methanol ² , Ethanol ² , FT-Diesel ²
Odřezky	Methanol ² , Ethanol ² , FT-Diesel ²
Zbytky z těžby dřeva	Methanol ² , Ethanol ² , FT-Diesel ²
Smíšený odpad	
Zbytky ze zpracování potravin	Ethanol ¹
Organický odpad	Methanol ² , Ethanol ^{1,2} , FT-Diesel ²
Odpadní tuk nebo olej	Biodiesel ³

¹ anaerobní fermentace, ² zplyňování a syntéza, ³ transesterifikace

Příklady odpadů, jež lze zpracovat za účelem výroby biopaliva

Firma/projekt	Země	Zpracovávaný materiál	Typ biopaliva
Enerkem	Kanada	Tříděný biologický odpad, odpadní dřevo	Etanol
St1 Biofuels Oy	Finsko	Potravinářské zbytky	Etanol
Aquafinca Saint Peter Fish	Honduras	Rybí olej z průmyslu zpracování ryb	Bionafta
Ineos Bio	USA/Velká Británie	Odpad a zbytky z procesu zplyňování	Etanol

Příklady mezinárodních projektů v průmyslovém měřítku

1. Úvod

V budoucnosti se také na světovém trhu očekává rapidní expanze biopaliv připravených z řas, tzv. biopaliva 3. generace. Do této oblasti se soustřeďuje vysoký zájem a investice ropných firem.

V celém světě narůstá urgentní požadavek na vstupní suroviny pro udržitelnou výrobu alternativních paliv, které nekonkurují výrobě potravin.

V porovnání s jinými surovinami řasy představují perspektivní zdroj pro FAME (fatty acid methyl ester), bioetanol a letecká paliva bez ohrožení potravinových zdrojů, deštných pralesů a nebo orné půdy.

1. Úvod

Řasy jsou nejrychleji rostoucí rostliny na světě a jsou vysoce produktivní (viz následující tabulka). Stejně jako ostatní rostliny používají řasy fotosyntézu. Energie se skladuje v buňkách ve formě lipidů (zdroj oleje) a sacharidů. Řasy (v literatuře též uváděné jako algae) je možné konvertovat na FAME, bioetanol, bioolej a letecká paliva. V současnosti se v oblasti využití řas řeší na univerzitách a v laboratořích desítky výzkumně-vývojových projektů. V komerční sféře probíhají pilotní testy a demonstrační projekty.

Rostlina	Produkce oleje (litr na hektar)
Sója	380 – 475
Řepka	1 140 – 1 420
Dávivec	1 660 – 2 370
Palma	6 200
Řasy	47 000 – 95 000

Produkce olejů různými rostlinami

1. Úvod

Poloprovozní jednotky již přeměňují řasy na biooleje, které mohou být následně rafinované na biodiesel, biobenzín, letecká paliva apod. V České republice jsou podniky, které se zabývají výrobou biopaliv začleněny do Sdružení pro výrobu bionafty. Mezi tyto podniky například patří: AGRICOS s.r.o. Stod., AGROCHEM a.s. Lanškroun, AGROPODNIK a.s. Jihlava, Farmet a.s. Česká Skalice, Glycona s.r.o. Otrokovice, OLEO CHEMICAL a.s. Liberec atd.

1. Úvod

Na Slovensku mezi největší výrobce patří společnosti, které združuje Biopalivový holding. Mezi největší společnosti, které jsou součástí holdnigu patří například společnost MEROCO, a.s. nebo Polnoservis, a.s. a Enviral, a.s. Momentálně se na Slovensku ročně vyprodukuje 130 tisíc m³ bioetanolu a 100 tisíc tun biodieselu. Na výrobu uvedeného množství biopaliv se spotřebuje 204 tisíc tun řepkového semena, 120 tisíc tun oleje a 300 tisíc tun kukuřice. Přičemž do současnosti se do výroby biopaliv investovali finanční prostředky v objemu 140 miliónů EUR a přímo nebo nepřímo tento průmysl poskytuje asi 1500 pracovních míst.

1. Úvod

Na Slovensku mezi největší výrobce patří společnosti, které združuje Biopalivový holding. Mezi největší společnosti, které jsou součástí holdnigu patří například společnost MEROCO, a.s. nebo Polnoservis, a.s. a Enviral, a.s. Momentálně se na Slovensku ročně vyprodukuje 130 tisíc m³ bioetanolu a 100 tisíc tun biodieselu. Na výrobu uvedeného množství biopaliv se spotřebuje 204 tisíc tun řepkového semena, 120 tisíc tun oleje a 300 tisíc tun kukuřice. Přičemž do současnosti se do výroby biopaliv investovali finanční prostředky v objemu 140 miliónů EUR a přímo nebo nepřímo tento průmysl poskytuje asi 1500 pracovních míst.

2. Bionafta

Bionaftou rozumíme obnovitelné palivo pro vznětové motory, které je odvozeno z živočišných nebo rostlinných olejů. Jedná se například o řepkový olej, sojový olej, slunečnicový olej, palmový olej, použité oleje z kuchyní, hovězí tuk, tuk z ovcí a drůbeže. Bionafta je kapalina s jasnou, jantarově žlutou barvou s viskozitou podobnou naftě. Bod vzplanutí je nižší u bionafty než u nafty. Na rozdíl od nafty je také bionafta relativně snadno biologicky odbouratelná. Při spalování bionafty také oproti klasické naftě dochází k redukci některých škodlivých emisí.

2. Bionafta

Základní vlastnosti bionafty jsou uvedeny v následující tabulce. Technicky vzato je bionafta je palivo určené pro vznětové motory, které se skládá z monoalkylesterů s dlouhým řetězcem mastných kyselin získaných z živočišných tuků nebo rostlinných olejů a splňující požadavky technických norem.

Z chemického hlediska se bionafta označuje jako monoalkylester kyseliny (zejména se jedná o methyl- nebo ethyl-ester) s dlouhým řetězcem mastných kyselin odvozených od přírodních lipidů až po transesterifikaci. Bionafta se obvykle vyrábí reakcí rostlinného oleje nebo živočišného tuku s methanolem nebo ethanolem v přítomnosti katalyzátoru, čímž se získá methyl- nebo ethylester (bionafta) a glycerin.

2. Bionafta

Základní vlastnosti bionafty jsou uvedeny v následující tabulce. Technicky vzato je bionafta je palivo určené pro vznětové motory, které se skládá z monoalkylesterů s dlouhým řetězcem mastných kyselin získaných z živočišných tuků nebo rostlinných olejů a splňující požadavky technických norem.

Z chemického hlediska se bionafta označuje jako monoalkylester kyseliny (zejména se jedná o methyl- nebo ethyl-ester) s dlouhým řetězcem mastných kyselin odvozených od přírodních lipidů až po transesterifikaci. Bionafta se obvykle vyrábí reakcí rostlinného oleje nebo živočišného tuku s methanolem nebo ethanolem v přítomnosti katalyzátoru, čímž se získá methyl- nebo ethylester (bionafta) a glycerin.

Vlastnost	Jednotka	Hodnota
Dynamická viskozita	Pa·s	0,005 – 0,007 při 30 °C
Hustota	kg·m ⁻³	860–900 při 20 °C
Bod varu	°C	200
Bod vzplanutí	°C	155–180
Tlak nasycených par	mm Hg	< 5 při 22 °C
Rozpustnost ve vodě	-	Nerozpustný
Vůně	-	Mýdlový zápach
Biodegradabilita	-	Stupeň biodegradability je vyšší jak u nafty
Reaktivita	-	Stabilní, ale silně reaguje se silnými oxidačními činidly

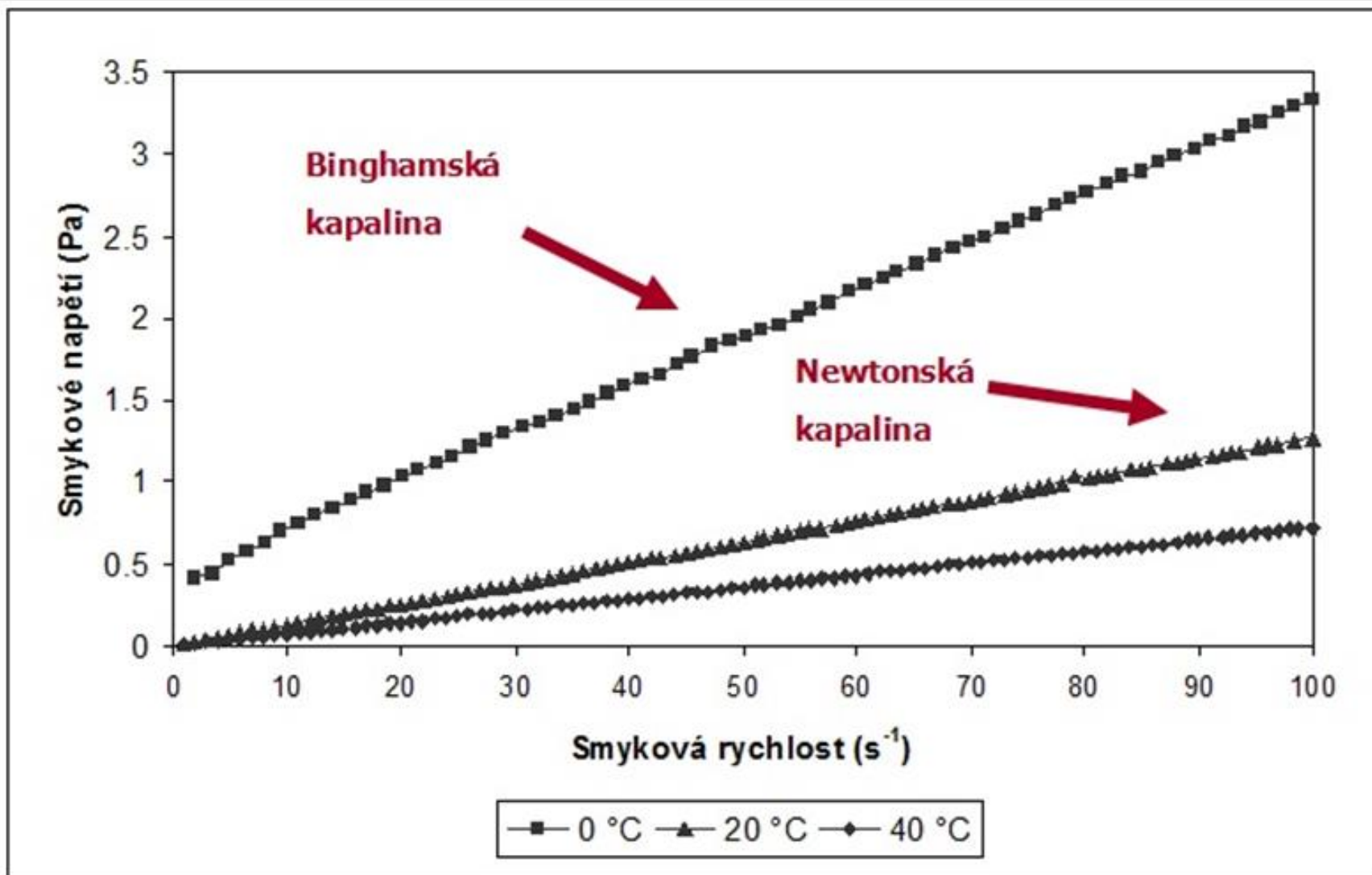
Obecné vlastnosti bionafty

2. Bionafta

Cílem procesu transesterifikace je snížení viskozity a obsahu kyslíku v rostlinném oleji. V tomto procesu se nechá alkohol (např. methanol, ethanol, butanol) reagovat s rostlinným olejem (mastné kyseliny) v přítomnosti alkalického katalyzátoru (např. KOH, NaOH) za současného vzniku glycerolu a bionafty. Tyto kapaliny jsou nemísitelné a tak snadno od sebe oddělitelné. Obecně platí, že methanol je pro transesterifikaci výhodnější než-li ethanol, a to především díky menší finanční náročnosti. Obecně platí, že při spalování bionafty spalovací motor vykazuje nižší výkon, což má za následek vyšší spotřebu spalovacího motoru.

2. Bionafta

Nicméně co se týká obsahu síry v palivu, případně bodu vzplanutí, obsahu aromatických látek, případně biologické rozložitelnosti, bionafta vykazuje lepší vlastnosti než klasická nafta. Na druhou stranu nevýhoda bionafty je při nižších teplotách, kdy se viskozita bionafty prudce zvyšuje a mohou se měnit i reologické vlastnosti kapaliny. Reologické vlastnosti metylesteru řepkového oleje jsou uvedeny na následujícím obrázku, který popisuje závislost smykového napětí na smykové rychlosti. Experiment byl proveden na Mendelově univerzitě, v laboratoři Ústavu zemědělské, potravinářské a environmentální techniky.



Reogram metylesteru řepkového oleje

2. Bionafta

Hodnoty dynamické viskozity běžné nafty bez příměsí biosložek a hodnoty dynamické viskozity klasické nafty jsou uvedeny v následující tabulce. Odtud je patrné, že nárůst dynamické viskozity se snižující se teplotou je velmi výrazný.

Vzorek	Dynamická viskozita			
	<u>-10 °C</u>	<u>10 °C</u>	<u>30 °C</u>	<u>50 °C</u>
	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]
Metylester řepkového oleje	1.59	0.025	0.0117	0.00735
Bionafta	0.0612	0.012	0.00682	0.00438
Nafta bez příměsí biosložky	0.00635	0.00341	0.00232	0.00137

Dynamická viskozita různých druhů paliv

2. Bionafta

Výroba bionafty spočívá v zásadě ve třech krocích

- výroba surového oleje,
- rafinace surového oleje,
- esterifikace oleje

2. Bionafta

2.1 Výroba surového oleje

Výroba surového rostlinného oleje ze semen olejnin je dvoustupňový proces a běžně se používají dva základní technologické postupy, a to lisování semen systémem předlisování – dolisování a systémem lisování – extrakce organickým rozpouštědlem.

Olejová semena přímo sklizená z pole není možné (nebo jen velmi omezeně) ihned zpracovat lisováním a následně extrakcí. Nejdříve musí dojít k fázi přípravy. Cílem přípravy je oslabení buněk obsahující olej a vytvarování materiálu do formy, která tyto olejové buňky zpřístupní, aby se dosáhlo požadovaného výtěžku při relativně nízkých nákladech na výrobu.

2. Bionafta

2.1 Výroba surového oleje

Prvním krokem přípravy je čištění semen od nečistot a neznámého materiálu. Následný krok spočívá ve výrobě vloček tvaru, který je výhodný pro získávání oleje. Vyčištěná semena projdou tzv. předkondicionací, kde se semena zahřátím na optimální teplotu připraví na vločkování. Vločkováním se dosáhne oslabení stěn buněk a snížení viskozity oleje. Tento proces ulehčuje vytěsnění oleje ze struktury semene. Následně vločky projdou kondicionací, kde se jejich teplota zvýší na optimum pro lisování. Při lisování se vylisuje olej a pevný zbytek zvaný výlisek. Mechanické nečistoty, které přejdou do oleje se odváží společně s olejem – následuje čištění oleje. Olej s pevnými částmi se číří.

2. Bionafta

2.1 Výroba surového oleje

Tento proces spočívá v oddělování pevných částic a následné výrobě oleje čistého, který je však třeba ještě sušit. Oddělené pevné částice se vrací do hlavního materiálového toku před lis. Výlisek z řepkových semen je na výstupu z lisu křehký a drobivý. Je třeba ho chladit vzduchem v chladiči výlisků.

Extrakce je kontinuální technologický proces, kde se za pomoci rozpouštědla (hexanu) získává z výlisků zbytek oleje.

2. Bionafta

2.1 Výroba surového oleje

Vyextrahované výlisky se odstraněním oleje mění na šrot, z kterého se následně vytěsňuje hexan, dále se suší a chladí. Takto upravený šrot je přepravován do skladu šrotu. Hexan obsažený v oleji je separován v odparce. Vyroběný surový olej se suší, následně je shromažďovaný v nádrži. Hexan použitý v procesu extrakce se regeneruje a vrací se zpět do procesu.

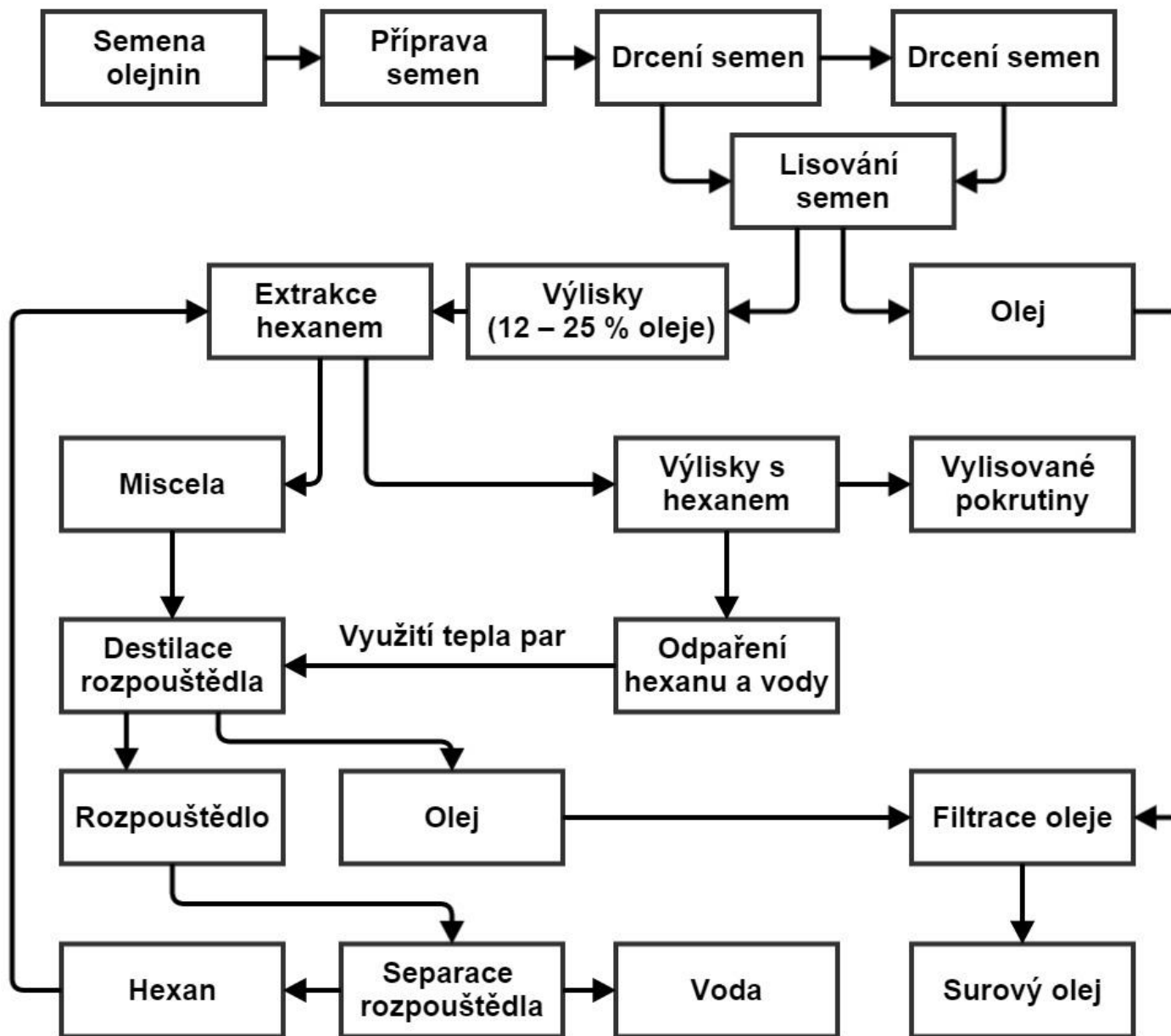


Schéma technologie výroby řepkového oleje – systém předlisování – extrakce

2. Bionafta

2.1 Výroba surového oleje

I při technologickém procesu předlisování – dolisování (viz následující obrázky) probíhá příprava semen (čištění, loupání, kondicionování), drcení, případně vločkování semen, vlastní lisování, následné čištění oleje filtrací anebo odstředivou separací a úpravou výlisků. Lisování, které probíhá ve dvou krocích se uskutečňuje systémem předlisování – dolisování ve šroubových lisech, přičemž se lisovaná semena mohou tepelně předupravit anebo se lisují bez předcházejícího ohřevu, tzv. studené lisování. Po vylisování semen olejin při použití této technologie zůstává ve výliscích asi 6 až 12 % oleje, což odpovídá výtěžnosti okolo 80 %. Uvedená technologie se většinou využívá při nižší výrobní produkci

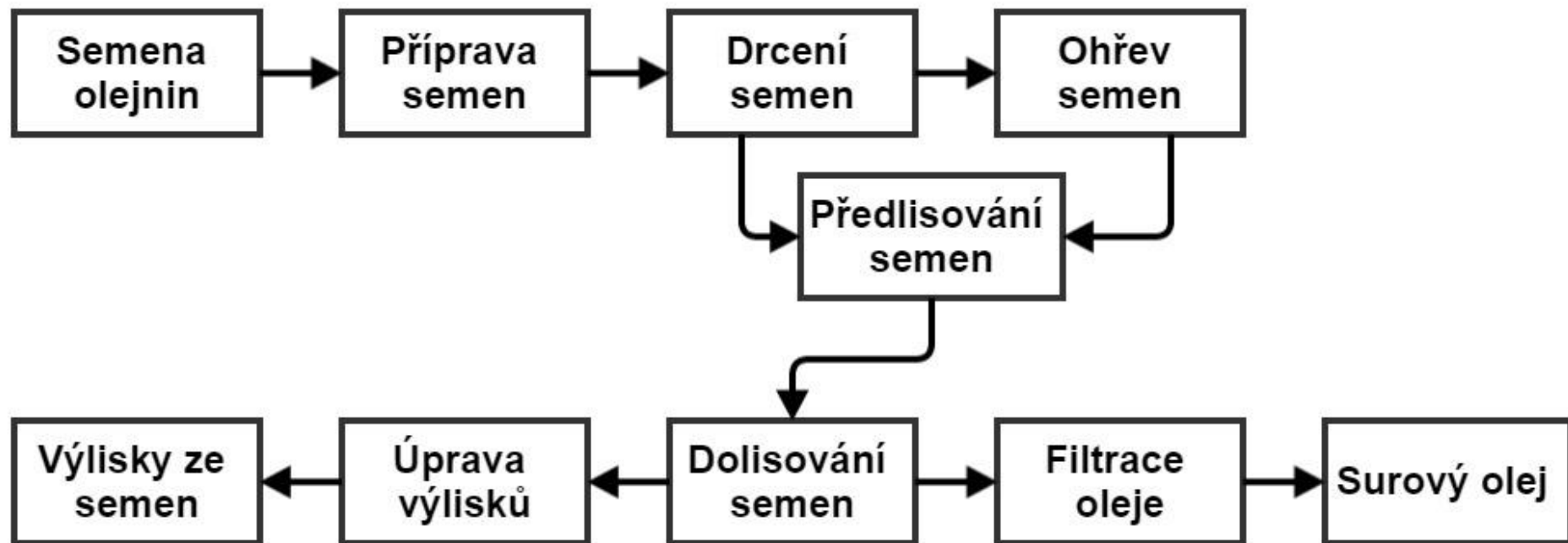


Schéma technologie výroby řepkového oleje - systém předlisování – dolisování

2. Bionafta

2.1 Výroba surového oleje

Vedlejším výrobkem zpracování semen olejnin jsou výlisky, které se vyznačují vysokým obsahem bílkovin (30 až 45 %), z tohoto důvodu se využívají jako krmivo pro hospodářská zvířata. Vzhledem k tomu, že se rostlinné oleje nepoužívají jen pro potravinářské účely, není odbyt výlisků vyvážený. S rostoucí spotřebou olejnin na výrobu biopaliv se vytváří přebytek produkce výlisků, a proto je potřebné pro tuto surovinu hledat jiné využití, například jako palivo za účelem přímého spalování, anebo jako surovinu pro výrobu pelet nebo briket.

2. Bionafta

2.2 Rafinace surového oleje

Protože vylisované surové oleje nejsou vhodné pro okamžité použití a to z důvodu, že obsahují řadu komponent netukového charakteru, musí následovat další úpravy vedoucí k odstranění těchto doprovodných, nežádoucích a v olejích nerozpustných látek. Mezi nerozpustné látky patří hlavně mechanické nečistoty, minerální látky, částice semen, buněčných tkání, bílkovin, sacharidů a také voda (cca 1 %), způsobující vysrážení původně rozpustných složek v oleji. Rozpustné složky v oleji zastupují mastné kyseliny, fosfolipidy, dusíkaté sloučeniny, jejich komplexy se sacharidy, lipochromy, alkoholy, uhlovodíky a dále potom tokoferoly, steroly, vitamíny A, D, E, K a vosky.

2. Bionafta

2.2 Rafinace surového oleje

Technologické operace, pomocí nichž dochází k zušlechťování olejů, tzn. že jsou z olejů postupně odstraňované doprovodné látky, se nazývá rafinace. Rafinace olejů se skládá z následujících kroků:

- odslizení (H_3PO_4 , kyselina citrónová), odstránění slizů, fosfolipidů (např. pro výrobu MEŘO sa vyžaduje, aby obsah fosfolipidů v oleji byl pod 10 ppm fosforu),
- neutralizace volných kyselin hydroxidem sodným (NaOH),
- sušení (ohřátí při nižším tlaku),
- filtrace (odstránění pevných látek),
- bělení (přídavek hlínky), odstránění barevných látek,
- dezodorizace (vákuová destilace, stripování vodní parou).

2. Bionafta

2.2 Rafinace surového oleje

Sušení a filtrace olejů:

Po neutralizaci může následovat sušení. Mimo zbytkové vody se v tomto technologickém procesu z olejů odstraňují i velmi jemné tuhé částice. Olej nejdříve prochází přes hrubý filtr a následně vstupuje do ohřívací pece, kde se ohřívá na teplotu 70 až 80 °C. Po ohřátí je v sušicí komoře rozstříkován na destilační výplň, přes kterou v opačném směru prochází suchý filtrovaný vzduch. Zde dochází k intenzivnímu sušení oleje, přičemž vzniklé páry se přes filtr ze sušicí komory odvádějí.

V dalším kroku je olej výtlačným čerpadlem dopraven k filtračním zařízením, kde podstupuje dvojstupňovou filtraci. Filtry jsou schopné z oleje odstraňovat částice větší než 1 μm . Schéma technologického procesu sušení a filtrace olejů je uvedené na následujícím obrázku.

2. Bionafta

2.2 Rafinace surového oleje

Sušení a filtrace olejů:

Po neutralizaci může následovat sušení. Mimo zbytkové vody se v tomto technologickém procesu z olejů odstraňují i velmi jemné tuhé částice. Olej nejdříve prochází přes hrubý filtr a následně vstupuje do ohřívací pece, kde se ohřívá na teplotu 70 až 80 °C. Po ohřátí je v sušící komoře rozstříkován na destilační výplň, přes kterou v opačném směru prochází suchý filtrovaný vzduch. Zde dochází k intenzivnímu sušení oleje, přičemž vzniklé páry se přes filtr ze sušící komory odvádějí.

V dalším kroku je olej výtlačným čerpadlem dopraven k filtračním zařízením, kde podstupuje dvojstupňovou filtraci. Filtry jsou schopné z oleje odstraňovat částice větší než 1 μm . Schéma technologického procesu sušení a filtrace olejů je uvedené na následujícím obrázku.

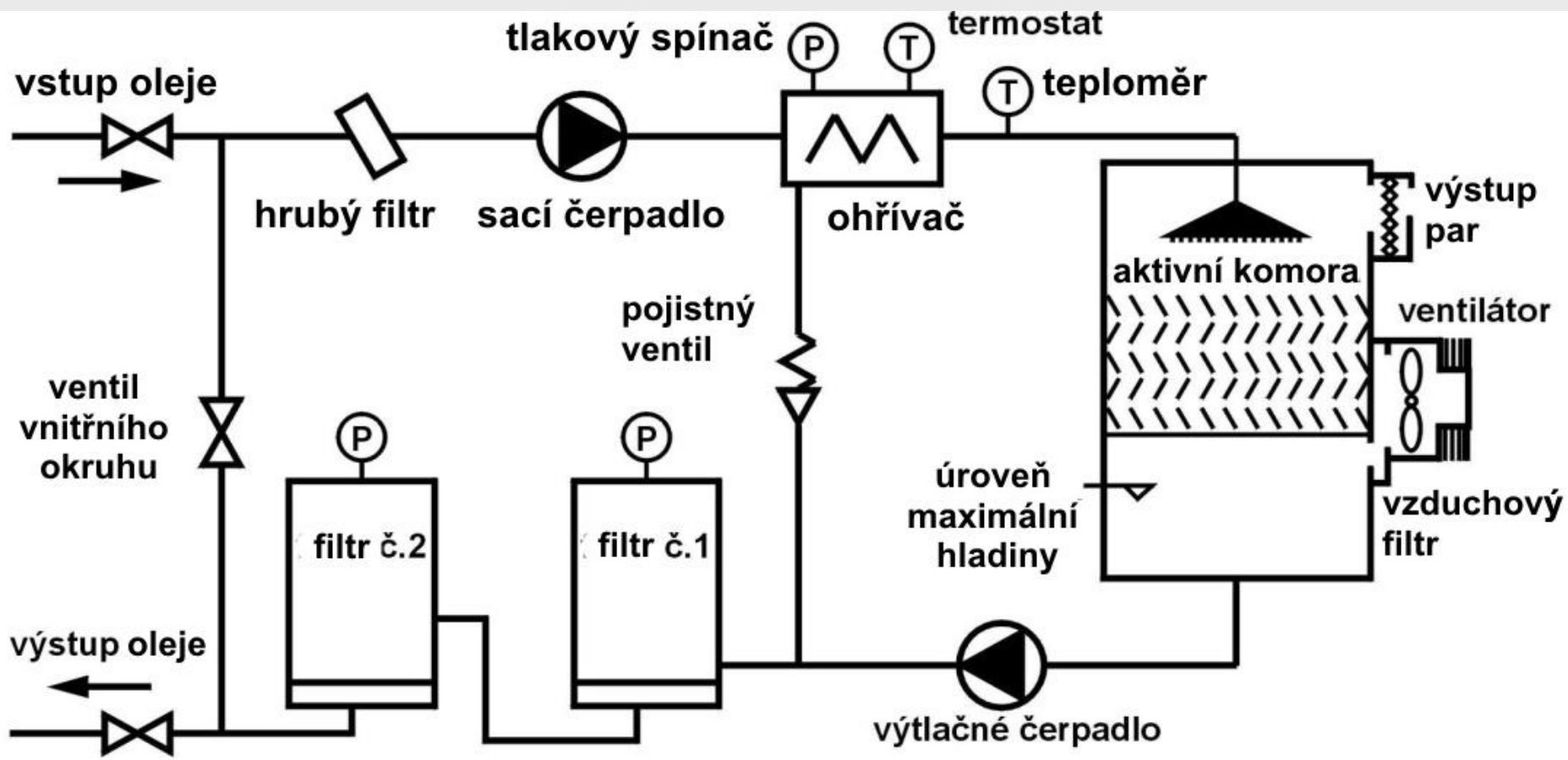


Schéma sušení a filtrace oleje

2. Bionafta

2.3 Esterifikace olejů

Aby bylo možné rostlinné oleje použít přímo v běžných motorech, je nutné je upravit rafinačním procesem nazývaným esterifikace. Jedná se o nejpoužívanější způsob snižování viskozity olejů ze semen olejných rostlin pomocí jednoduchých alkoholů. Při výrobě metylesteru řepkového oleje (MEŘO) se mísí metanol s hydroxidem sodným a následně s olejem vylisovaným ze semen řepky olejné. Esterifikací se z olejů získávají metylestery při současném uvolňování glycerolu.

Metylestery mastných kyselin se mohou vyrábět přímou esterifikací mastných kyselin metanolem anebo preesterifikací přírodních olejů a tuků metanolem, což je základní technologický postup výroby MEŘO.

2. Bionafta

2.3 Esterifikace olejů

Technologie výroby metylesteru rostlinných olejů preesterifikací je schématicky uvedený na následujícím obrázku. Surový řepkový olej se čerpadlem, které je regulované frekvenčním měničem, přečerpává přes deskový výměník tepla do zásobní nádrže. Ve výměníku tepla se olej předehřívá prostřednictvím metylesteru vystupujícího z technologického procesu preesterifikace, přičemž vystupující metylester tím, že předá teplo oleji se ve výměníku tepla ochladí. Přečerpaný olej se v zásobníku dohřívá na požadovanou teplotu esterifikační reakce a následně se přivádí do reaktoru úpravy oleje, kde se promíchává se směsí glycerolu a roztoku hydroxidu draselného (KOH), který se připravuje z hydroxidu draselného a vody. Reakcí s roztokem hydroxidu sodného se v oleji snižuje obsah fosforu a mastných kyselin.

2. Bionafta

2.3 Esterifikace olejů

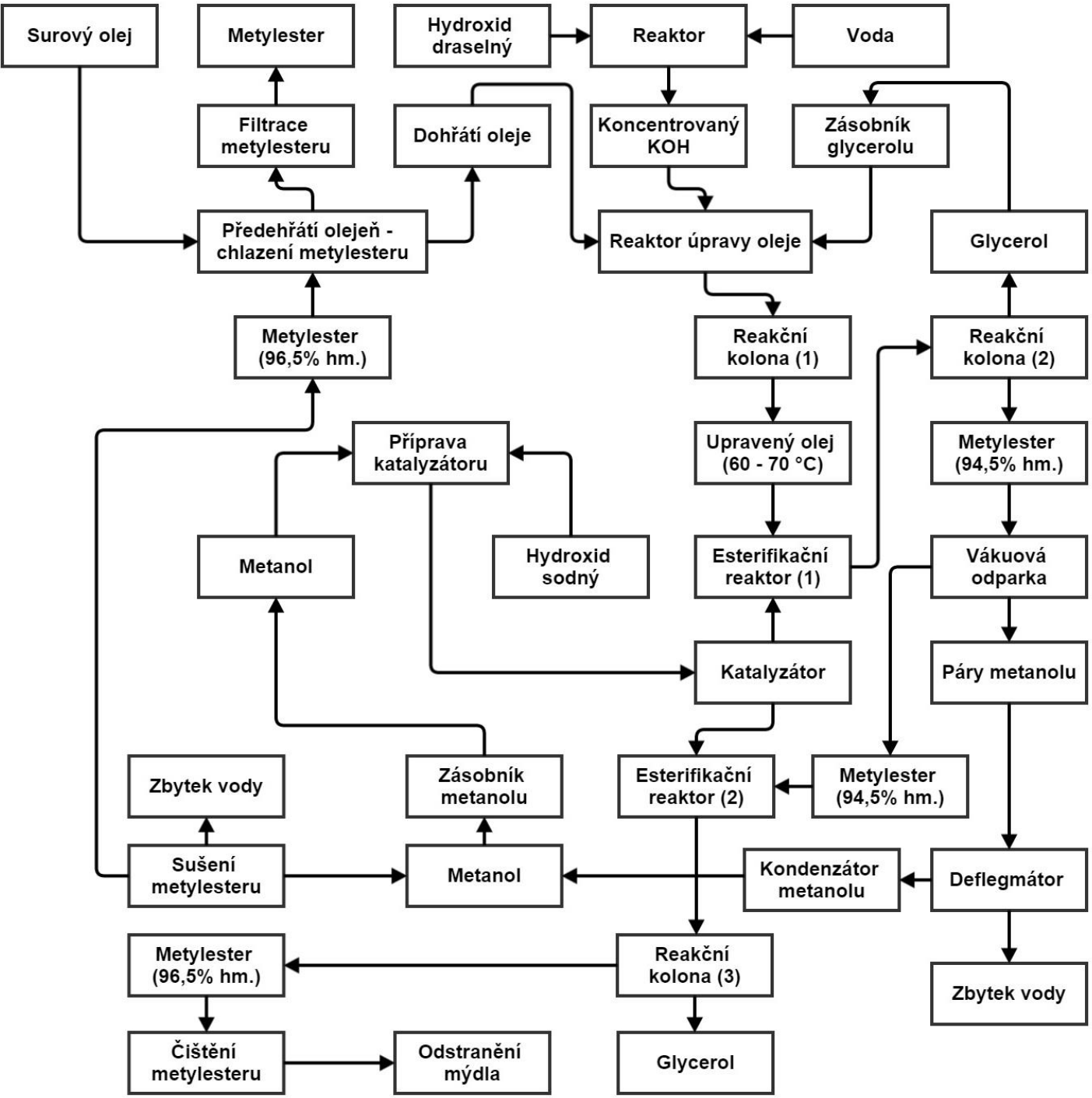
Po ukončení reakce se obsah reaktoru (olej, glycerol a roztok KOH) přečerpá do reakční kolony, kde postupně doreaguje. Upravený olej je následně přes protiproudý výměník tepla (teplota 60 až 70 °C) přečerpán do odměrné nádrže, odkud se v požadovaném množství napouští do turbulentního esterifikačního reaktoru. Zde se přidává potřebné množství katalyzátoru, který se připravuje z hydroxidu sodného a metanolu, a začíná probíhat reakce.

Reakce probíhá za trvalého míchání při atmosférickém tlaku, protože esterifikační reaktor je přes vymrazovací jednotku odvětrávaný do atmosféry. V tomto stupni preesterifikace probíhají v turbulentním reaktoru reakce s hodnotou konverze oleje na metylester okolo 93 hmotnostních procent, přičemž teplota směsi je udržovaná na úrovni 60 až 70 °C.

2. Bionafta

2.3 Esterifikace olejů

Po ukončení reakce je obsah reaktoru přečerpáný do reakční kolony, kde první stupeň preesterifikace kontinuálně pokračuje. Neustálý kontakt reaktantů je zabezpečovaný přečerpáváním reakční směsi a gravitačním oddělováním metylesteru od fáze glycerolu. V reakční koloně se hodnota konverze oleje na metylester zvyšuje asi o jedno hmotnostní procento.



*Schéma
technologického
procesu
preesterifikace olejů*

2. Bionafta

2.3 Esterifikace olejů

Protože celá preesterifikace probíhá za přebytku metanolu, který v nákladech na výrobu metylesteru tvoří významnou položku, musí se metylester v dalším kroku zbavit přebytečného metanolu. Tento proces probíhá za zvýšené teploty a sníženého tlaku nástřikem metylesteru do vákuové odparky. Zde dochází k odparu metanolu s malým obsahem vody z metylesteru. Páry metanolu a vody přechází do deflegmátoru, kde nastává kondenzace zbytků vody tak, aby metanol mohl být zpět použitelný do reakce. Po zkondenzování vody přechází páry metanolu do trubkového chladiče, kde kondenzují. Po kontrole kvality je metanol vrácen zpět do zásobníku metanolu, odkud je opět používán na přípravu katalyzátoru pro proces preesterifikace.

2. Bionafta

2.3 Esterifikace olejů

Vzhledem k tomu, že se rovnováha reakční směsi v prvním stupni preesterifikace nemůže posunout ve směru zvýšení koncentrace MEŘO na víc jak 94,5 hmotnostních procent, zůstává zde nezreagovaný olej v koncentraci 4 až 5 hmotnostních procent. Pro zvýšení stupně využitelnosti reakce je potřebné celý postup preesterifikace zopakovat. Technologický proces druhého stupně preesterifikace probíhá za stejných podmínek a ve stejných zařízeních jako první stupeň preesterifikace, jen reakční látky reagují v jiných poměrech.

2. Bionafta

2.3 Esterifikace olejů

Po ukončení prvního stupně preesterifikace vytvořený glycerol odtéká z reakční kolony do zásobníku glycerolu a metylester do odměrné nádrže, odkud je v požadovaném množství dávkovaný do esterifikačního reaktoru, kde probíhá druhý stupeň esterifikace. Po ukončení reakce je směs přečerpána do reakční kolony, v které dochází k oddělování druhého stupně glycerolu od metylesteru. Hodnota surového MEŘO po druhém stupni preesterifikace dosahuje přibližně 96,5 hmotnostních procent.

2. Bionafta

2.3 Esterifikace olejů

MEŘO získaný předcházejícími technologiemi je v podstatě úplně oddělený od glycerolu a nezreagovaného rostlinného oleje, ale obsahuje malé množství alkalických mýdel, vznikajících sekundárními reakcemi v důsledku přítomnosti volných mastných kyselin v rostlinném oleji. Tato mýdla je potřebné z MEŘO odstranit, protože mají negativní vliv na nízkoteplotní vlastnosti metylesteru a také negativně ovlivňují průběh konečné filtrace. Čištění metylesteru od mýdel se uskutečňuje extrakcí teplé vody za přítomnosti deemulgátoru. Extrakce probíhá ve dvou až třech fázích v reakčních zařízeních, která se velmi podobají zařízením prvního a druhého stupně preesterifikace, a to při mírně zvýšených teplotách.

2. Bionafta

2.3 Esterifikace olejů

Z důvodu, že obsah metanolu a vody má negativní vliv pro základní použití MEŘO jako paliva pro naftové motory, je jejich odstranění nevyhnutelné. Odstranění malých koncentrací metanolu a vody opět probíhá ve vákuové odparce. Pracovní teplota se pohybuje v rozsahu 80 až 110 °C, což představuje teploty, které jsou nad teplotou varu lehkých odpařitelných složek, ale výrazně pod teplotou varu MEŘO při zvoleném nízkém tlaku. Po odpaření jsou páry metanolu a vody odváděny do kondenzátoru, přičemž metanol je dále oddělován od odpadního destilátu vody. Po technologickém procese sušení dosahuje hodnota konverze oleje na metylester asi 98 procent hmotnostních.

2. Bionafta

2.3 Esterifikace olejů

Z důvodu, že obsah metanolu a vody má negativní vliv pro základní použití MEŘO jako paliva pro naftové motory, je jejich odstranění nevyhnutelné. Odstranění malých koncentrací metanolu a vody opět probíhá ve vákuové odparce. Pracovní teplota se pohybuje v rozsahu 80 až 110 °C, což představuje teploty, které jsou nad teplotou varu lehkých odpařitelných složek, ale výrazně pod teplotou varu MEŘO při zvoleném nízkém tlaku. Po odpaření jsou páry metanolu a vody odváděny do kondenzátoru, přičemž metanol je dále oddělován od odpadního destilátu vody. Po technologickém procese sušení dosahuje hodnota konverze oleje na metylester asi 98 procent hmotnostních.

2. Bionafta

2.3 Esterifikace olejů

Vysušený metylester se následně podrobuje konečné filtraci, která probíhá ve speciálních filtračních zařízeních zabezpečujících vysoký stupeň čistoty. Speciálně připravené vložky z mikrovláken se vyměňují na základě pozorování diferenciálního tlaku na sání a výtlačku čerpadla, a to asi cca 1 až 2 krát za měsíc. Před filtrací je potřebné zabezpečit aditivaci MEŘO, a to v závislosti na tom, jakou normu je potřeba dodržet.

Po filtraci se MEŘO přibližně skládá z cca 98 % metylesterů mastných kyselin řepkového oleje, do 1 % monotriglyceridů, diglyceridů a triglyceridů, do 0,3 % volných mastných kyselin, do 0,3 % metanolu a do 0,02 % volného glycerolu. Zbytek tvoří nezmýdelnitelné látky.

2. Bionafta

2.3 Esterifikace olejů

Porovnání některých vlastností metylesterů z různých rostlinných olejů v porovnání s motorovou naftou uvádí následující tabulka. Většina parametrů je závislá na použité technologii a dodržení výrobních postupů. Některé parametry jsou však dané použitou surovinou a technologicky je není možné ovlivnit.

Metylestery rostlinných olejů	Hustota (16 °C)	Viskozita (40 °C)	Energetický obsah	Cetanové číslo	Jódové číslo
	[kg·m ⁻³]	[mm ² ·s ⁻¹]	[MJ·dm ⁻³]	-	-
Palmový	874	4,40	32,4	63 - 70	52
Řepkový	882	4,20	32,8	51 - 60	114
Slunečnicový	885	4,00	32,8	61,2	129
Lnový	891	3,70	33,0	52,5	2,1
Motorová nafta	835	2,31	35,5	> 48	-

Vybrané vlastnosti metylesterů z různých rostlinných olejů v porovnání s motorovou naftou

2. Bionafta

2.3 Esterifikace olejů

Jedná se hlavně o jódové číslo, které je dané obsahem nenasycených kyselin a které se u slunečnicového oleje pohybuje v rozsahu hodnot 125 až 136, což se promítne do snížené oxidační stability metylesteru, ale na druhou stranu mírně zlepší jeho filtrovatelnost. Jódové číslo palmového oleje při hodnotách 44 až 54 naopak zvyšuje oxidační stabilitu. Taktéž vyšší obsah nasycených mastných kyselin zhoršuje filtrovatelnost, protože se zvyšuje bod tání, hlavně u esterů kyselin palmového oleje.

2. Bionafta

2.3 Esterifikace olejů

Metylester řepky olejné dosahuje výhřevnost $37 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, což je 1,15 krát menší hodnota, jak u motorové nafty ($42,7 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$), v důsledku toho se zvyšuje spotřeba. Metylestery vykazují horší odolnost vůči změnám při skladování hlavně v přítomnosti vody, proto se doporučuje zkrátit dobu skladování. V následující tabulce je uvedené porovnání energetických obsahů stejného množství různých paliv.

Druh paliva	Energetický obsah [%]
Motorová nafta	100
Řepkový olej	97
Metylester řepkového oleje (MEŘO)	92
Benzín	91
Etanol	58
Metanol	44

Porovnání energetických obsahů stejného množství různých paliv

2. Bionafta

2.3 Esterifikace olejů

Na výrobu metylesterů se používají také rostlinné oleje a tuky, které vznikají při různých operacích v potravinářském průmyslu, hlavně ze smažících procesů, tzv. filtrovací oleje. Jde o produkty různého složení v závislosti na použitých olejích, případně tucích a mimo rostlinných olejů mohou obsahovat hydrogenované oleje a živočišné tuky, které mají vysoký obsah nasycených kyselin.

3. Bioetanol

Historicky vznik etanolu spadá do průmyslu výroby nápojů pomocí fermentace. V současné době se produkce etanolu výrazně zvyšuje a to především díky výrobě paliv. Celosvětově nejvíce etanolu se vyrábí z cukrové třtiny a kukuřice. Pro kvašení cukrů na etanol se používají speciální kvasinky. V případě použití sacharidů (např. použití kukuřice) je zapotřebí nejdříve u sacharidů provést chemickou konverzi na cukr. Po fermentaci je obsah etanolu v materiálu přibližně 10 %. Tato skutečnost vede k poměrně náročné separaci etanolu od zbytku materiálu, která je i energeticky náročná.

3. Bioetanol

Typickým reprezentantem tohoto procesu je destilace. Po destilaci ale může vzniknout azeotropní směs, kde je nutné dále ethanol oddělit speciálními postupy (např. pomocí molekulárního síta, azeotropní destilací, sušení vápnem atd.). Díky těmto energetickým či materiálově náročným postupům pozornost producentů směřuje ke snižování nákladů výroby, která spočívá v kultivaci jiných kmenů kvasinek, případně zdokonalování separačních metod.

Čistý bioetanol lze použít přímo v autech, a to se speciálně upraveným motorem nebo případně ve směsi s benzínem. Nicméně pro mísení s benzínem je třeba zajistit bezvodý ethanol. Obvykle v tomto případě není potřeba žádných speciálních modifikací motorů, nicméně je nutné podotknout, že je třeba se řídit pokyny výrobce automobilů (například kvůli uplatňování reklamace).

3. Bioetanol

Výroba etanolu z obnovitelných zdrojů surovin je v současné době dražší než výroba syntézního etanolu nebo metanolu ze zemního plynu. Obecně lze také říci, že výroba ethanolu z cukrové třtiny je výrazně levnější než-li výroba etanolu z obilí nebo cukrové řepy. Z tohoto důvodu se v zemích jako je Brazílie a Indie, kde se cukrová třtina vyrábí ve značných objemech, výroba etanolu stává stále více nákladově efektivní alternativou k ropným palivům.

V České republice je v současné době běžně na čerpacích stanicích k dostání palivo E85, což je směs ethanolu (85 %) a benzínu (15 %). Výhoda tohoto paliva oproti bionaftě je bezproblémové chování v zimních měsících, nevýhoda poté nižší výhřevnost, a to jak ve srovnání s bionaftu, tak i s klasickým benzínem. Pro porovnání hodnot dynamické viskozity pro bionaftu a palivo E85 jsou uvedeny v následující tabulce.

Vzorek	Dynamická viskozita			
	-10 °C	10 °C	30 °C	50 °C
	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]
Bionafta	0,0612	0,012	0,00682	0,00438
E85	0,00382	0,00236	0,00133	0,000707

*Hodnoty dynamických viskozit pro pro
palivo E85 a bionaftu*

	2010 v tunách	2011 v tunách	2012 v tunách	Index 2011/2012
Výroba	94523	54412	102195	1,878
Dovoz	10361	35696	5184	0,145
Vývoz	36556	7378	16644	2,266
Hrubá spotřeba	69037	78961	89592	1,135
Dovoz bio-ETBE	15351	13969	10970	0,785
Spotřeba E85	801	5450	15523	2,845

*Bilance bioethanolu v ČR v letech 2010 až
2012 (ETBE = ethyl tert-butyl ether)*

3. Bioetanol

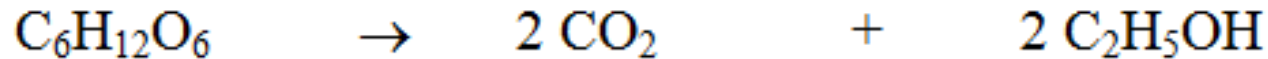
3.1 Technologie výroby bioetanolu

V zásadě lze vyrobit bioetanol z plodin obsahující cukr (cukrová řepa, cukrová třtina apod.) nebo škroby (obiloviny). V současné době probíhá intenzivní výzkum získávání bioethanolu z lignocelulóзовé biomasy.

3. Bioetanol

3.1 Technologie výroby bioetanolu

Následuje kvašení ve fermentoru, při kterém jsou vzniklé sacharidy konvertovány kvasinkami na bioetanol a oxid uhličitý:

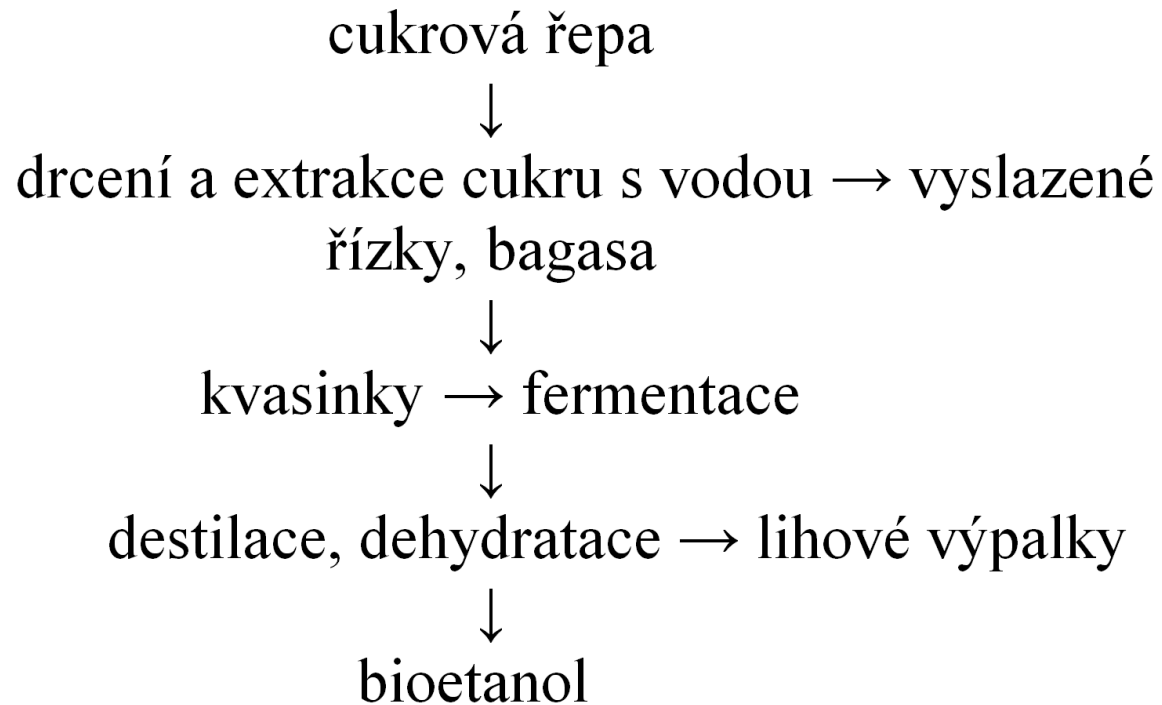


Další fází výroby bioetanolu je proces destilace, při které dochází k oddělení destilátu (ethanolu) a destilačního zbytku. Následující rafinace je zaměřena na odstranění vedlejších produktů fermentace, které mohou nepříznivě působit na součásti palivového systému automobilů.

3. Bioetanol

3.1 Technologie výroby bioetanolu

Výsledkem rafinace je tzv. rafinovaný bioetanol, který obsahuje max. 95,5 % hmotnosti ethanolu a zbytek je tvořen vodou. To je dáno tím, že ethanol s vodou vytváří azeotropní směs, kterou nelze již klasickými destilačními postupy oddělit. Protože obsah vody je základním kvalitativním znakem palivového bioetanolu, je nutné použít dalších metod k jeho odvodnění. V současné době se nejčastěji používají molekulární síta (zeolity). Postup výroby bioetanolu z řepy nebo třtiny je schematicky znázorněn na následujícím obrázku.



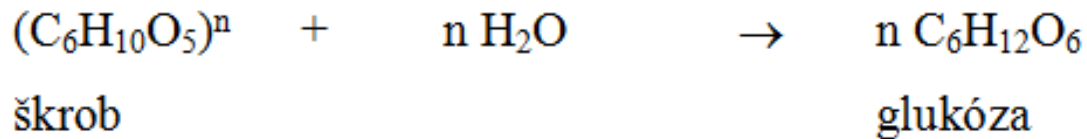
*Blokové schéma výroby
bioetanolu z biomasy obsahující
jednoduché cukry*

3. Bioetanol

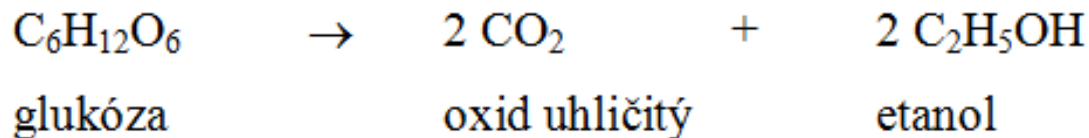
3.1 Technologie výroby bioetanolu

Postup výroby bioetanolu z plodin obsahující škroby

Ze škrobnatých surovin, zejména zrnin a brambor, se škrob nejdříve zmazovává a poté řízeným chemickým procesem za přítomnosti enzymů v souladu s následující rovnicí vzniká glukóza:



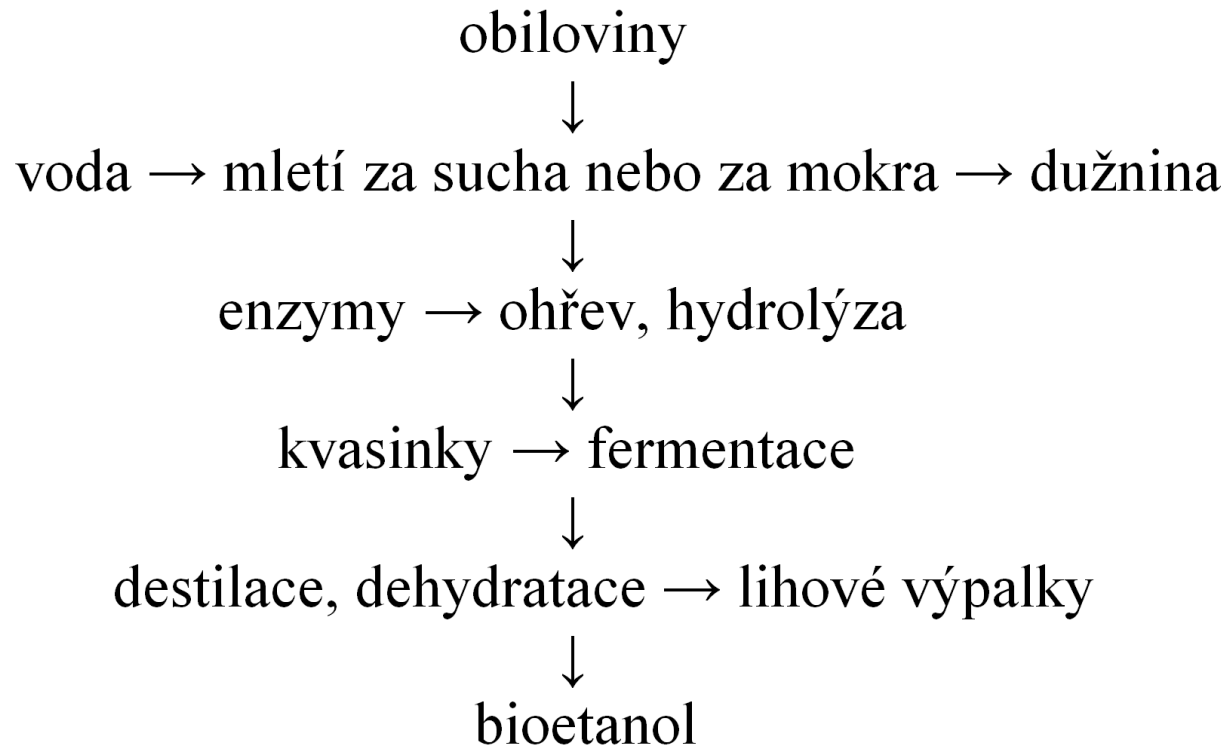
Pro výrobu alkoholu z glukózy má majoritní chemická rovnice tvar:



3. Bioetanol

3.1 Technologie výroby bioetanolu

Následuje kvašení ve fermentoru, které probíhá za obdobných podmínek jako v případě výroby bioetanolu ze sacharidů. Také konečné úpravy surového bioetanolu (destilace, dehydratace) jsou shodné. Postup výroby bioetanolu z biomasy obsahující škrob je schematicky znázorněn na následujícím obrázku.



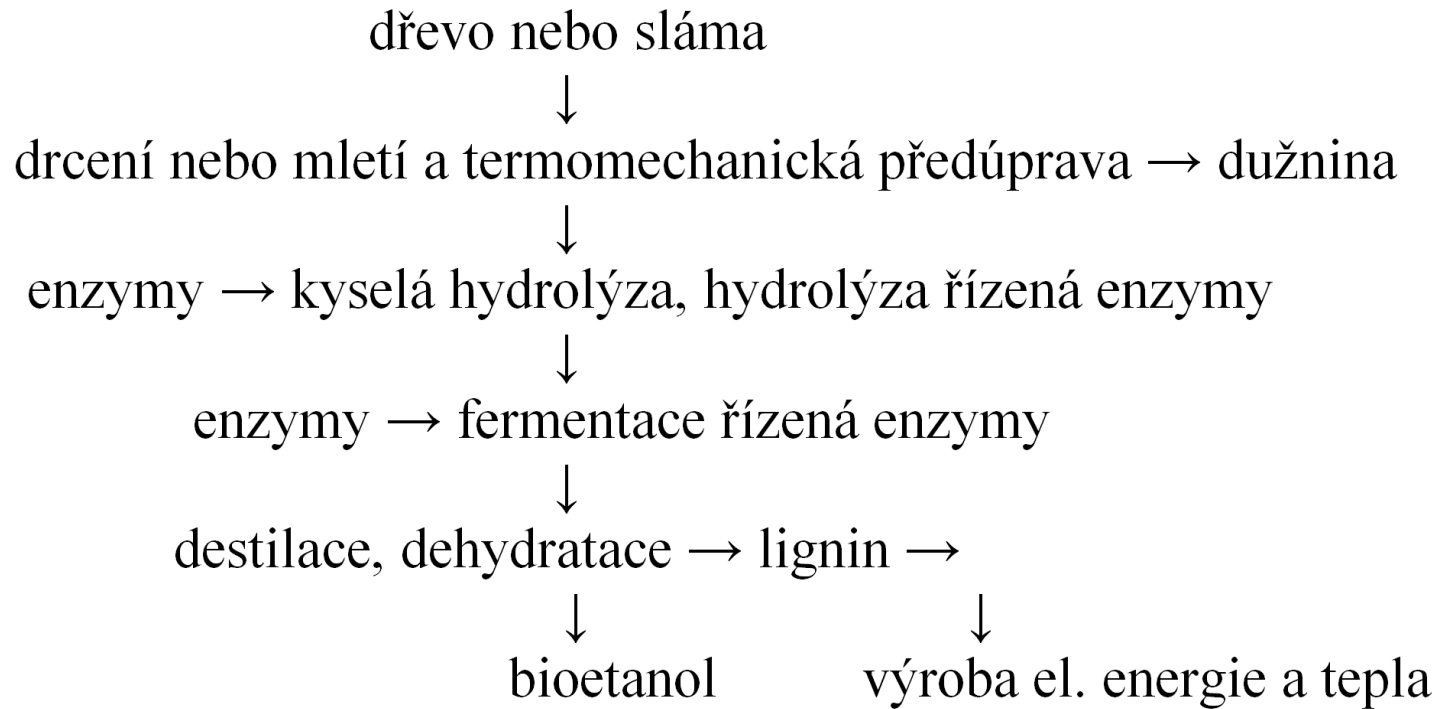
Blokové schéma výroby bioetanolu z biomasy obsahující škrob

3. Bioetanol

3.1 Technologie výroby bioetanolu

Postup výroby bioetanolu z lignocelulózové biomasy:

Technologie výroby bioetanolu z lignocelulózové biomasy je poměrně komplikovaná. V současné době je předmětem intenzivní výzkumné činnosti a její komerční využití se předpokládá v horizontu 10–15 let. Proces konverze lignocelulózové biomasy na bioetanol je nejčastěji zahajován hydrolýzou lignocelulózové biomasy na jednoduché fermentovatelné cukry, která je mnohem obtížnější než hydrolýza škrobu u biomasy pro biopaliva I. generace. Nejperspektivnější je kyselá hydrolýza a hydrolýza pomocí enzymů. Postup výroby bioetanolu z lignocelulózové biomasy je schematicky znázorněn na následujícím obrázku.



*Blokové schéma výroby bioetanolu z
lignocelulózové biomasy*



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



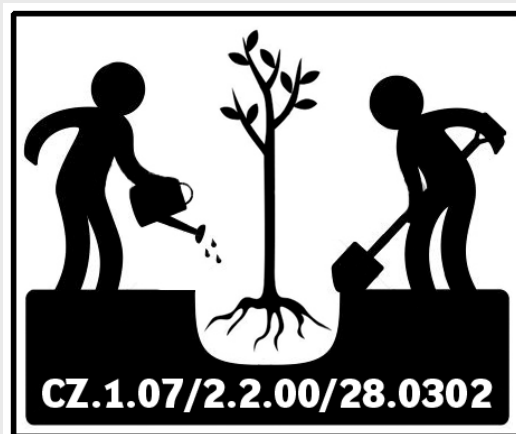
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

Mendelova
univerzita
v Brně

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Tato publikace je spolufinancována z Evropského sociálního fondu a státního rozpočtu České republiky.

Byla vydána za podpory projektu OP VK CZ.1.07/2.2.00/28.0302 Inovace studijních programů AF a ZF MENDELU směřující k vytvoření mezioborové integrace.