

Wojciech Dąbrowski, Włodzimierz Bednarski

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

e-mail: wojciech.dabrowski@uwm.edu.pl

EKOLOGICZNE ASPEKTY PRODUKCJI ORAZ STOSOWANIA BIODIESLA

Streszczenie: Biodiesel postrzegany jest jako ekologiczny substytut oleju napędowego, jednak pełna ocena wpływu produkcji i stosowania biodiesla na środowisko naturalne powinna być uwarunkowana bilansem zysków i strat uwzględniającym poszczególne etapy cyklu produkcyjnego. Na podstawie dostępnej literatury przedstawiono potencjalne korzyści oraz wyzwania stojące przed zrównoważoną produkcją biodiesla. W pracy porównano ekologiczny efekt zmiany rodzaju i jakości substratów oraz wpływu sposobu syntezy bioestrów na różne kategorie zagrożeń dla środowiska. Pod względem właściwości i charakterystyki spalania biodiesel stanowi alternatywę oleju napędowego. Zrównoważona produkcja bioestrów powinna opierać się na procesach enzymatycznych, a zamiast rafinowanych olejów roślinnych należy zastosować oleje i tłuszcze odpadowe, w przyszłości także olej z glonów.

Słowa kluczowe: biodiesel, środowisko, emisja CO₂, LCA, kataliza enzymatyczna.

1. Wstęp

Obecnie dostępne źródła energii podzielone zostały na trzy kategorie: paliwa kopalne, źródła odnawialne oraz energię nuklearną [Panwar i in. 2011]. Paliwa kopalne są głównym źródłem energii oraz podstawą funkcjonowania współczesnego przemysłu i transportu. Ropa naftowa, węgiel brunatny oraz gaz ziemny stanowią łącznie 81,1% udziału w produkcji energii pierwotnej [Key World... 2012]. Do odnawialnych źródeł zalicza się energię wiatru, energię promieniowania słonecznego, energię aerotermalną, geotermalną i hydrotermalną, energię oceanów, hydroenergię, energię pozyskiwaną z biomasy, gazu pochodzącego z wysypisk śmieci, oczyszczalni ścieków i źródeł biologicznych [Dyrektywa Parlamentu... 2009]. Ograniczone zasoby konwencjonalnych paliw, groźba kryzysu energetycznego oraz negatywny wpływ produktów spalania kopalin na zdrowie człowieka i środowisko naturalne zwróciły uwagę na alternatywne źródła energii [Borugadda, Goud 2012]. Technologie oparte na wykorzystaniu odnawialnych surowców uważane są za przyjazne środowisku, a wobec wzrastających cen ropy naftowej stają się ekonomicznie atrakcyjne [Gołaszewski 2009]. Alternatywne źródła energii zaspokajają obecnie 16,6% światowe-

go zapotrzebowania energetycznego, a ich udział będzie systematycznie wzrastał (tab. 1) [Panwar i in. 2011].

Tabela 1. Przewidywany plan światowej produkcji energii ze źródeł odnawialnych

Wyszczególnienie	2001	2010	2020	2030	2040
Ogólne zapotrzebowanie na energię	10 038	10 439	11 425	12 352	13 310
Biomasa	1 080	1 313	1 791	2 483	3 271
Hydroenergia	32,2	245	358	447	547
Energia geotermalna	43,2	86,0	186	333	493
Energia wiatru	4,7	44	266	542	688
Inne (energia słoneczna; morska – fal, pływów; inne)	4,4	17,5	93,4	464	1352
Ogółem odnawialne źródła energii	1 365,5	1 745,5	2 964,4	4 289	6 351
Udział (%) w całkowitej produkcji energii	13,6	16,6	23,6	34,7	47,7

Wartości podano w milionach ton ekwiwalentów ropy naftowej.

Źródło: [Panwar i in. 2011].

Biomasa stanowi największe źródło surowców odnawialnych wykorzystywanych w produkcji energii alternatywnej (tab. 1). Biopaliwa, czyli ciekłe lub gazowe paliwa dla transportu produkowane z biomasy, są obecnie w powszechnym użyciu i w coraz większym stopniu zastępują paliwa kopalne. Dyrektywy UE wymuszają na państwach członkowskich stosowanie biopaliw, a nadal wiele krajów na świecie dotuje ich produkcję [Timilsina i in. 2011]. Do biopaliw zalicza się przede wszystkim bioetanol i biodiesel, a także biometanol, biogaz, biowodór, czyste oleje roślinne, biopaliwa syntetyczne powstałe z biomasy, etery: biodimetylowy, bio-ETBE (eter etylo-tert-butyłowy), bio-MTBE (eter metylo-tert-butyłowy) [Dyrektywa Parlamentu... 2009].

Światowy sektor transportowy jest obecnie zaopatrywany w 3% przez biopaliwa (w 75% przez bioetanol), a do 2035 r. udział ten ma wynosić 8% [World Energy Outlook 2010]. Wzrost światowego zapotrzebowania na biopaliwa przedstawiono w tab. 2.

Biopaliwa stanowią alternatywę rozwiązania problemu zwiększającego się zapotrzebowania na paliwa płynne, a ich stosowanie może przyczynić się do łagodzenia efektu cieplarnianego.

Emisja gazów cieplarnianych (CO₂, metan, halogeny, tlenki azotu) wzrosła w ciągu ostatnich 200 lat o 31%. Obecny poziom CO₂ w atmosferze wynosi 391 ppm i zwiększa się o 2 ppm w skali roku, oddalając się od bezpieczniejszej granicy 350 ppm

Tabela 2. Światowe zapotrzebowanie na biopaliwa w transporcie drogowym

	2004		2030	
	zapotrzebowanie (Mt _{ekw} [*])	udział (%)	zapotrzebowanie (Mt _{ekw} [*])	udział (%)
Kraje OECD	8,9	0,9	84,2	7,2
Unia Europejska	2,0	0,7	35,6	11,8
USA	6,8	1,3	42,9	7,3
Brazylia	6,4	13,7	23,0	30,2
Kraje rozwijające się, w tym:	6,5	1,5	62,0	6,9
Chiny	0,0	0,0	13,0	4,5
Indie	0,0	0,0	4,5	8,0
Inne kraje azjatyckie	0,1	0,0	21,5	4,6
Świat	15,5	1,0	146,7	6,8

*milion ton ekwiwalentów ropy naftowej

Źródło: [Renewables in... 2007].

[<http://co2now.org/>]. Spalanie paliw w produkcji energii oraz przez przemysł wytwórczy odpowiada za 60% całkowitej emisji gazów cieplarnianych w Europie: 19% przypada na sektor transportowy, następnie 10% na rolnictwo, 8% na inne procesy przemysłowe oraz 3% powstaje w wyniku utylizacji odpadów [Eurostat Pocket-book 2010]. W skali globalnej produkcja nośników energii stanowi 84% emisji CO₂ oraz 64% całkowitej ilości gazów cieplarnianych. Zmusza to do fundamentalnych zmian w podejściu do produkcji i wykorzystania energii. Ponad 75 państw określiło cele narodowe w obniżeniu emisji CO₂ do atmosfery do 2020 r., m.in. kraje UE o 30% w stosunku do 1990 r., Japonia o 25% (1990), Kanada 20% (2006), USA 17% (2005). Istotny wkład w realizację tych planów stanowi produkcja i wykorzystanie biopaliw [World Energy Outlook 2009].

Całkowita ocena efektu oddziaływania biopaliw na środowisko naturalne oprócz określenia właściwości chemicznych i użytkowych dotyczy również ich pośredniego oddziaływania na otoczenie przez analizę etapów produkcji, wykorzystania zasobów naturalnych (poła uprawne, woda) oraz ilości i możliwości utylizacji ewentualnych odpadów.

Celem pracy jest literaturowy przegląd wyników dotychczasowych badań dotyczących ekologicznych aspektów produkcji biodiesla z wykorzystaniem dostępnych substratów i alternatywnych procesów syntezy bioestrów.

2. Biodiesel jako ekologiczny zamiennik oleju napędowego

Biodiesel definiowany jako monoalkilowe estry długołańcuchowych kwasów tłuszczowych otrzymywany jest zwykle w reakcji transestryfikacji olejów roślinnych lub tłuszczów zwierzęcych z niskocząsteczkowym alkoholem, najczęściej metanolem

[Abbaszaadeh i in. 2012]. Stanowi on alternatywne paliwo do silników diesla o parametrach fizykochemicznych zbliżonych do oleju napędowego i jest stosowany jako domieszka (B2, B5, B20) lub w czystej postaci (B100) [Candeia i in. 2009; Demirbas 2009; Knothe 2005].

Biodiesel, podobnie jak wyjściowe komponenty (olej roślinny, tłuszcz zwierzęcy, bioetanol), jest w pełni biodegradowalny. Po 28 dniach bioestry rozłożone są w środowisku w 88%, rafinowany olej rzepakowy w 78%, podczas gdy benzyna 91-oktanowa jedynie w 28% [Demirbas 2009b]. Bioestry charakteryzują się wysoką temperaturą zapłonu oraz niską lotnością, co sprawia, że są bezpieczne i tanie podczas przechowywania i transportu [Knothe 2005].

Największą zaletą stosowania biodiesla w porównaniu z olejem napędowym jest zmniejszona emisja zanieczyszczeń podczas spalania. Według EPA (*Environmental Protection Agency*), biodiesel jest pierwszym i jedynym alternatywnym paliwem o wykonanej pełnej ocenie emisji spalin i potencjalnych skutków dla zdrowia człowieka [*A comprehensive analysis...* 2002]. Unikatywne właściwości uwarunkowane są brakiem siarki oraz występowaniem atomu tlenu w strukturze chemicznej bioestrów, co polepsza proces spalania. Nieznacznie zawyżona jest natomiast emisja tlenków azotu (tab. 3) [Maia i in. 2011; Demirbas 2009a].

Tabela 3. Procentowy udział zanieczyszczeń podczas spalania biopaliwa w porównaniu z olejem napędowym

Typ emisji	B100 (100% bioestrów)	B20 (20% bioestrów, 80% ON)
Węglowodory	-67	-20
Tlenek węgla (CO)	-48	-12
Cząstki stałe	-47	-12
NO _x	+10	+2 do -2
Siarczany	-100	-20
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	-80	-13

Źródło: [*A comprehensive analysis...* 2002].

Zwykle przywoływanym przykładem korzystnej właściwości biopaliw jest ich neutralny udział w zwiększaniu stężenia CO₂ w atmosferze. Spalanie paliw kopalnych uwalnia dwutlenek węgla, który przez miliony lat przechowywany był pod postacią ropy naftowej, węgla i gazu ziemnego. Stosowanie biodiesla zakłada natomiast zamknięty obieg węgla w przyrodzie, ponieważ uwalniany CO₂ jest ponownie asymilowany przez biomasę, zamykając cykl [Lin i in. 2011]. W praktyce realizacja takiego procesu jest kłopotliwa i wymaga spełnienia kilku warunków, m.in. stosowania wyłącznie bioetanolu do syntezy bioestrów [Maia i in. 2011]. Dodatkowo

spalanie każdej tony oleju napędowego powoduje emisję 2,8 tony CO₂ do atmosfery, podczas gdy spalanie biodiesla 2,4 tony CO₂/tonę bioestrów [Nanaki i in. 2012].

Estry metylowe kwasów tłuszczowych na skalę przemysłową otrzymywane są metodami chemicznymi z wykorzystaniem kwasów lub zasad jako katalizatorów reakcji transacylacji [Helwani i in. 2009]. W celu spełnienia rygorystycznych norm jakościowych wymagane jest oczyszczenie produktu z mydeł i katalizatora, a także ze składników mieszaniny reakcyjnej: glicerolu, metanolu, wolnych kwasów tłuszczowych, oraz di- i monoacylogliceroli. Wiąże się to z nadmiernym zużyciem wody (1:2, woda:estry) oraz koniecznością recyklingu ścieków [Berrios, Skelton 2008]. Do przeprowadzenia syntezy chemicznej stosuje się wyłącznie substraty oczyszczone (pozbawione kwasów tłuszczowych i wody) oraz nadmiar alkoholu. Wadą procesów chemicznych jest duża energochłonność oraz narażenie środowiska naturalnego na działanie stężonych kwasów, zasad oraz toksycznego metanolu [Helwani i in. 2009].

Zastąpienie konwencjonalnych metod chemicznych przez procesy enzymatyczne sprawia, że reakcja syntezy biodiesla jest bezpieczna dla środowiska. Kataliza enzymatyczna realizowana jest w warunkach łagodnych, tj. temperaturze 20-60°C, pod normalnym ciśnieniem. Immobilizacja enzymów pozwala na ich wielokrotne wykorzystanie. Specyficzność lipaz umożliwia syntezę wyłącznie bioestrów i zmniejsza ilość związków ubocznych praktycznie do glicerolu. Produkt końcowy jest czysty, nie wymaga neutralizacji oraz nie zawiera cząsteczek katalizatora. Wyeliminowana jest konieczność zużywania dużych ilości wody podczas separacji i oczyszczania bioestrów [Robles-Medina i in. 2009; Szczęsna-Antczak i in. 2009]. Kataliza enzymatyczna umożliwia produkcję bioestrów z nieodwodnionego bioetanolu (95%), który w porównaniu z syntetycznie otrzymywanym metanolem jest surowcem odnawialnym [Koda i in. 2010].

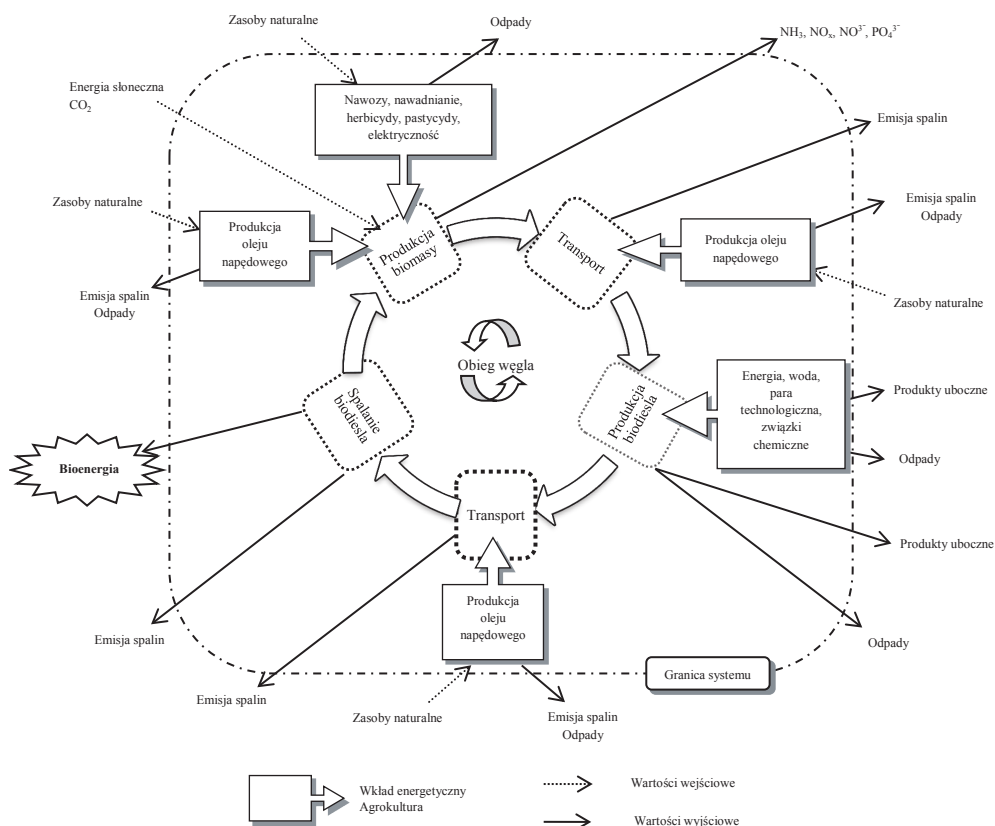
Alternatywą wobec rafinowanych olejów roślinnych niezbędnych w chemicznej syntezie estrów alkilowych kwasów tłuszczowych są oleiste odpady przemysłu spożywczego i oleochemicznego, tj. oleje posmażalnicze [Chen i in. 2009], tłuszcze zwierzęce [Taher i in. 2011], sopstoki [Haas 2005], porafinacyjne kwasy tłuszczowe [Watanabe i in. 2007] i inne. Kataliza enzymatyczna nie wymaga stosowania olejów oczyszczonych, co w znacznym stopniu obniża koszty prowadzenia reakcji [Dizge i in. 2009; Gui i in. 2008]. Olej posmażalniczy i tłuszcz kanałowy po uboju drobiu to odpady produkowane w dużych ilościach, jednak słabo zagospodarowane [Charpe, Rathod 2011]. W Polsce otrzymuje się około 22 tys. ton/rok tłuszczu kanałowego [Lubiewski i in. 2011] oraz zbiera się około 6 tys. ton/rok oleju posmażalniczego, co w przeliczeniu na jednego mieszkańca wynosi 0,16 kg oleju/rok [Golimowska 2012]. Przykładem prawidłowego systemu gospodarki użytym olejem w UE jest Austria, gdzie zbiera się około 5 kg/os./rok. Oznacza to, że większość zużytego oleju jest odprowadzana do kanalizacji i oczyszczalni ścieków, jak również nielegalnie wylewana do rzek [Golimowska 2012].

Wykorzystanie enzymów jako katalizatorów reakcji syntezy estrów alkilowych kwasów tłuszczowych odznacza się więc mniejszym zużyciem energii, zminimalizowaną ilością odpadów, rozszerzeniem zakresu dostępnych substratów oraz racjonalnym zagospodarowaniem i przekształcaniem odpadów na cele energetyczne.

3. Ocena ekologicznych skutków produkcji i stosowania biodiesla

3.1. LCA jako narzędzie analizy zmian środowiska naturalnego

Użytecznym narzędziem do określenia ogólnego efektu oddziaływania biopaliw na środowisko i zasoby naturalne jest analiza cyklu życia (*Life Cycle Assessment*, LCA) (rys. 1) [Burgess, Brennan 2001]. Metoda ta w sposób ilościowy pozwala ocenić ekologiczne aspekty poszczególnych etapów życia produktu i technologii jego wytwarzania, tj. od pozyskania i przetwarzania surowca przez proces produkcyjny,



Rys. 1. Graficzna interpretacja analizy cyklu życia biodiesla

Źródło: na podstawie [Hou i in. 2011].

dystrybucję, ostateczne użytkowanie i utylizację odpadów. Technika LCA jest głównie wykorzystywana do porównywania wpływu na środowisko dwóch lub więcej alternatywnych procesów zapewniających takie same korzyści [Holm, Cowan 2008].

3.2. Badania nad emisją gazów cieplarnianych

Nanaki i in. [2012] porównali wpływ stosowania benzyny, oleju napędowego oraz biodiesla jako paliw transportowych w Grecji [Nanaki i in. 2012]. Wyniki analizy LCA wykazały, że użytkowanie biodiesla w porównaniu z paliwami kopalnymi jest najkorzystniejsze w aspekcie zmniejszania ogólnego efektu cieplarnianego, emisji CO₂, związków kancerogennych oraz zużycia kopaliny. Autorzy wskazali, że stosowanie nawozów bogatych w azot i fosfor w produkcji biomasy przeznaczonej na cele biopaliwowe jest przyczyną eutrofizacji i zakwaszenia środowiska. Natomiast spalanie biodiesla zwiększa emisję PM10 (cząstek stałych o wielkości 10 μm lub mniejszej) i tlenków azotu (NO_x) [Nanaki i in. 2012].

Yee i in. [2007] dokonali oceny poziomu emisji gazów cieplarnianych na podstawie bilansu CO₂ podczas cyklu produkcyjnego biodiesla z oleju palmowego i rzepakowego [Yee i in. 2007]. Analiza LCA dotyczyła etapu uprawy roślin, pozyskiwania oleju, syntezy bioestrów oraz ich spalania (tab. 4).

Tabela 4. Porównanie emisji CO₂ w produkcji i spalaniu biodiesla z oleju palmowego i oleju rzepakowego

Parametr	Z atmosfery		Do atmosfery	
	kg CO ₂ / tona biodiesla			
	biodiesel z oleju rzepakowego	biodiesel z oleju palmowego	biodiesel z oleju rzepakowego	biodiesel z oleju palmowego
1	2	3	4	5
<i>Uprawa roślin</i>				
Asymilacja CO ₂	441 752,10	5 462 257,45		
Oddychanie komórkowe			264 776,88	3 273 961,76
Nawozy NPK			990,84	211 996,97
Transport			474,95	11 630,88
<i>Przetwarzanie pozostałości biomasy</i>				
Spalanie biomasy			1 240,75	117 234,33
Elektryczność			242,52	702,65
Podgrzewanie			378,10	358,16
<i>Produkcja substratów do syntezy biodiesla</i>				
Olej roślinny			1 445,98	39 392,72
Metanol			232,91	232,95
NaOH			5,63	5,63

1	2	3	4	5
Elektryczność			60,71	2 087,26
Podgrzewanie			199,01	199,01
Spalanie biodiesla			1 614,00	1 614,00
Razem	441 752,10	5 462 257,45	271 662,29	3 665 289,12
Końcowy bilans CO ₂			-38,5%	-32,9%

Źródło: [Yee i in. 2007].

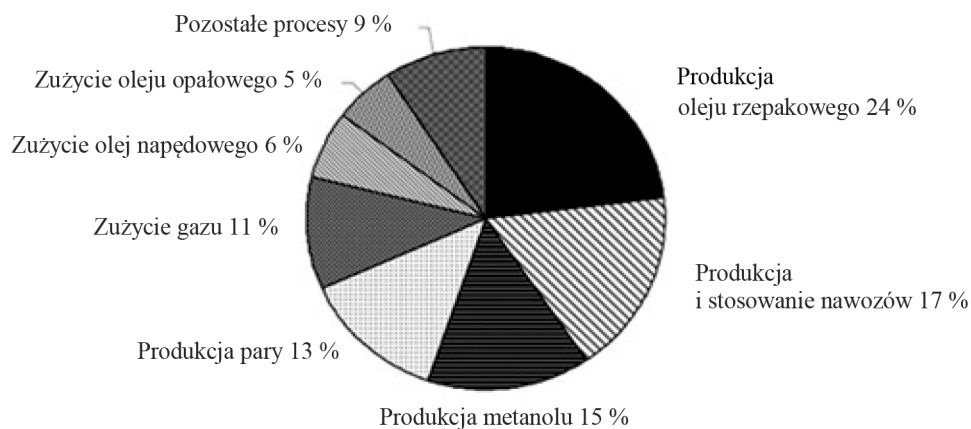
Analizując bilans energetyczny, stwierdzono dodatni zysk energetyczny netto dla uzyskanych bioestrów, przy współczynniku efektywności energetycznej wynoszącym 3,53 i 1,44, odpowiednio dla biodiesla z oleju palmowego i rzepakowego. Nadal kwestią sporną jest zagadnienie zrównoważonej produkcji biodiesla z oleju palmowego z powodu konsekwencji wycinania lasów tropikalnych pod plantacje palm [Yee i in. 2007].

W celu dokonania pełnej analizy LCA dotyczącej emisji gazów cieplarnianych należy szczególnie uwzględnić uwalnianie tlenków azotu (NO_x). Wzrost emisji NO_x dla B20 wynosi 2-4% oraz 10% dla B100 [Graboski, McCormick 1998]. Podtlenek azotu (tlenek azotu (I), N₂O) powstaje także jako produkt uboczny stałego stosowania nawozów azotowych w uprawie roślin i 296 razy bardziej oddziałuje na wzrost globalnego ocieplenia w porównaniu do tej samej ilości CO₂ [Crutzen i in. 2007]. Crutzen i in. [2007] wskazują, że bilans korzyści pomiędzy zredukowaną ilością CO₂ w wyniku produkcji biodiesla a uwolnionym N₂O może być ujemny, co spowoduje większy efekt cieplarniany niż podczas stosowania paliw kopalnych [Crutzen i in. 2007].

3.3. Rodzaj i pochodzenie surowca a skutek ekologiczny

Wpływ biodiesla na środowisko naturalne uwarunkowany jest w dużym stopniu rodzajem oleju stosowanego w syntezie bioestrów (rys. 2).

Sanz Requena i in. [2011] porównali proces produkcji oleju słonecznikowego, rzepakowego i sojowego na potrzeby biopaliwowe [Sanz Requena i in. 2011]. Autorzy wskazali na negatywne skutki stosowania procesów suszenia i przetwarzania nasion oraz ekstrakcji oleju. Informują również, że produkcja nasion zwiększa emisję kancerogenów (arseniku, kadmu, izotopu radonu ²²²Rn i PM 2,5), ekotoksyczność (zużycie nawozów, pestycydów, herbicydów i uwolnienie cynku) oraz wykorzystanie terenu. Procesy ekstrakcji zwiększają emisję węglowodorów alifatycznych i cyklicznych, metanu oraz bromotrifluorometanu niszczącego warstwę ozonową. Oba etapy generują CO₂, tlenki azotu i inne gazy cieplarniane pochodzące ze spalania paliw kopalnych, prowadząc do zmiany klimatu. Na podstawie szczegółowej analizy wybranych zagrożeń dla środowiska stwierdzono bardzo negatywny wpływ ekstrakcji oleju rzepakowego na emisję zanieczyszczeń organicznych; produkcji oleju



Rys. 2. Stopień szkodliwości (%) procesów jednostkowych w produkcji biodiesla na środowisko naturalne

Źródło: [Harding i in. 2007].

sojowego na tworzenie kancerogenów oraz zakwaszenie i eutrofizację środowiska; produkcji oleju słonecznikowego na wykorzystanie terenu pod uprawę. Z drugiej strony wykazano, że produkcja oleju rzepakowego i słonecznikowego pozytywnie wpływa na zapobieganie ociepleniu klimatu. Po analizie uzyskanych wyników oraz uwzględnieniu etapu syntezy bioestrów i utylizacji odpadów autorzy wskazują, że spośród analizowanych substratów olej rzepakowy oraz olej sojowy mogą posłużyć jako substraty w zrównoważonej produkcji biodiesla [Sanz Requena i in. 2011].

Efekt produkcji biopaliw określający potencjalne korzyści dla klimatu i ekosystemów przeprowadzony na podstawie rolnictwa fińskiego prezentują badania Lankoski i Ollikainen [2011]. W analizie LCA pod uwagę brano emisję gazów cieplarnianych, eliminację fosforu i azotu ze środowiska oraz oddziaływanie na ekosystemy. Badania uzupełniono o wpływ obecnej polityki biopaliwowej i jej planów. Stwierdzono, że produkcja biopaliw z pszenicy, jęczmienia i rzepaku w ramach obecnych przepisów, praktyk rolniczych i technologii wytwarzania przynosi większą szkodę dla ekosystemów niż korzyści dla klimatu [Lankoski, Ollikainen 2011].

Zużyte oleje roślinne i tłuszczowe odpady pochodzenia zwierzęcego umożliwiają zastąpienie olejów jadalnych oraz zminimalizowanie negatywnych skutków dodatkowej uprawy roślin oraz procesu ekstrakcji olejów.

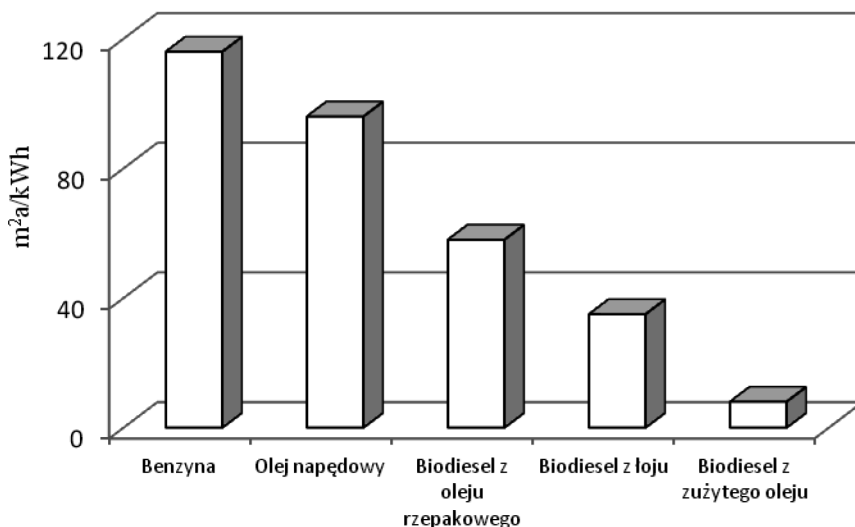
W badaniach Varanda i in. [2011] porównano produkcję biodiesla z oleju palmowego i zużytego oleju spożywczego z zastosowaniem różnych katalizatorów (NaOH, KOH, H₂SO₄) oraz alkoholi (metanol, etanol) [Varanda i in. 2011]. Analiza LCA nie obejmowała budowy instalacji, dystrybucji i spalania bioestrów. Badania wykazały, że stosowanie rafinowanego oleju roślinnego charakteryzuje się największym negatywnym oddziaływaniem na środowisko, natomiast estryfikacja zużytych

olejów jadalnych zmniejsza ogólny niekorzystny efekt syntezy biodiesla o blisko 80%. W przypadku stosowania oleju roślinnego najmniej szkodliwy ogólny efekt odnotowano wobec katalizy z wodorotlenkiem sodu poprzedzonej wstępną obróbką surowca z kwasem siarkowym (VI). Zastąpienie metanolu etanolem pozytywnie oddziaływało głównie na powłokę ozonową, jednak negatywnie na wykorzystanie paliw konwencjonalnych [Varanda i in. 2011]. Harding i in. [2007] wbrew swoim oczekiwaniom zaprezentowali, że zmiana alkoholu tylko nieznacznie obniżyła emisję gazów cieplarnianych (o 1,4%), pomimo że etanol pozyskiwany był z trzciny cukrowej [Harding i in. 2007]. Zastosowanie etanolu skutkowało wzrostem zakwaszenia i toksyczności wody pitnej oraz niekorzystnym wpływem na zdrowia człowieka. Obniżyło natomiast negatywne oddziaływanie na warstwę ozonową i eksploatację zasobów abiotycznych (terenu, wody itp.), odpowiednio o 12,5 i 27,3% [Harding i in. 2007].

Zagospodarowanie odpadów oleistych bogatych w wolne kwasy tłuszczowe, tj. zużytego oleju jadalnego, łoju wołowego, tłuszczu drobiowego oraz osadów ściekowych, zostało oszacowane pod względem zrównoważonej produkcji biodiesla II generacji przez Dufour i Iribarren [2012]. Zastosowanie zużytego oleju roślinnego charakteryzowało się najkorzystniejszym oddziaływaniem na środowisko. Porównanie biopaliw II oraz I generacji (z oleju rzepakowego i sojowego) dowiodło, że bioestry z surowców odpadowych wykazują lepszy ogólny profil ekologiczny. Niemniej jednak powinny zostać wprowadzone usprawnienia mające na celu obniżenie zapotrzebowania na energię podczas wstępnej obróbki analizowanych odpadów. W szczególności dotyczy to etapu wytapiania tłuszczów zwierzęcych, który podwyższa o ponad 30% negatywny wpływ na środowisko, w tym na ocieplenie klimatu, zakwaszenie, warstwę ozonową oraz fotochemiczne utlenianie [Dufour, Iribarren 2012]. Od 1 stycznia 2018 r. ograniczenie emisji gazów cieplarnianych w całym procesie produkcji biopaliw i biopłynów powinno wynosić co najmniej 60% [Dyrektywa Parlamentu... 2009]. Redukcja emisji gazów cieplarnianych w produkcji biodiesla z oleju roślinnego, łoju wołowego, tłuszczu drobiowego, osadów ściekowych, oleju sojowego i oleju rzepakowego wyniosła odpowiednio 80, 72, 72, 75, 69 i 24%. Oznacza to, że synteza bioestrów z oleju rzepakowego nie spełnia wspomnianego kryterium [Dufour, Iribarren 2012].

Stoeglehner i Narodoslavsky [2009] również wskazali, że tzw. ślad ekologiczny produkcji biodiesla zależy od rodzaju użytego surowca (rys. 3) [Stoeglehner, Narodoslavsky 2009].

Olejodajne mikroalgi są jednym z obiecujących źródeł użytecznych triacylogliceroli w produkcji biodiesla. Uważa się, że mikroorganizmy te stanowią potencjalne rozwiązanie problemu niewystarczającej ilości oleju roślinnego przeznaczonego na cele biopaliwowe [Singh, Gu 2010; Dąbrowski, Bednarski 2012]. Campbell i in. [2011], analizując produkcję biodiesla z oleju z alg, wskazali, że zapewnia ona mniejszą emisję gazów cieplarnianych niż w przypadku produkcji oleju napędowego czy biodiesla z oleju rzepakowego [Campbell i in. 2011]. Według Hou i in.



Rys. 3. Porównanie śladu ekologicznego paliw kopalnych oraz biodiesla otrzymanego z różnych substratów

Źródło: [Stoeglehner, Narodoslavsky 2009].

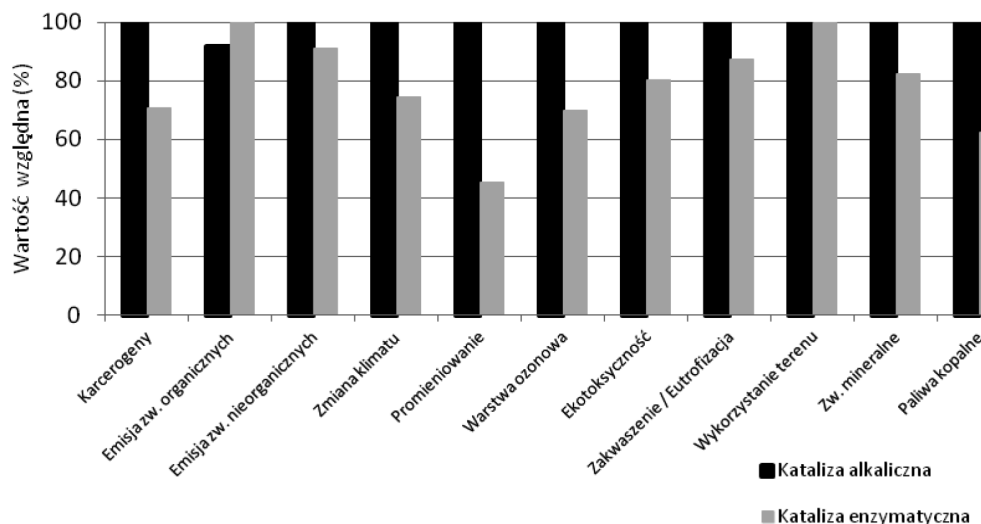
[2011] olej z alg jest lepszym substratem w stosunku do oleju sojowego, ponieważ jego pozyskiwanie nie wymaga intensywnych metod uprawy jak w przypadku roślin oleistych [Hou i in. 2011]. Zrównoważona produkcja oleju z alg i biodiesla będzie jednak zależeć m.in. od właściwego recyklingu zużytej wody, zmniejszenia zużycia nawozów, a przede wszystkim energii w procesie suszenia i ekstrakcji biomasy, stanowiącej 90% ogólnego wkładu energetycznego [Lardon i in. 2009].

3.4. Porównanie katalizy chemicznej i enzymatycznej

Raman i in. [2011] zbadali wpływ produkcji biodiesla w środowisku wodorotlenku sodu, roztworze „wolnych” lub immobilizowanych preparatów lipaz jako katalizatorów reakcji transestryfikacji oleju palmowego i metanolu [Raman i in. 2011]. Założono trzy wielkości produkcji (1, 5 i 10 ton biodiesla) oraz ponowne użycie immobilizowanego enzymu dla każdej tony wytworzonych bioestrów. Wykazano, że stopień oddziaływania na środowisko wśród 11 analizowanych kategorii zagrożeń zależał od zdolności biokatalizatora do ponownego wykorzystania w kolejnych cyklach reakcji. Najmniej korzystny efekt produkcji bioestrów odnotowano wobec jednorazowego stosowania enzymu immobilizowanego (9 z 11 kategorii), następnie nieimmobilizowanej lipazy (3 z 11) i wodorotlenku sodu (2 z 11). Wraz ze wzrostem zdolności produkcyjnych i liczbą kolejnych powtórzeń reakcji negatywny wpływ stosowania enzymu immobilizowanego malał wobec wszystkich kategorii oraz wo-

bec pozostałych dwóch katalizatorów. Z kolei produkcja 10 ton biodiesla w roztworze preparatu enzymatycznego wykazała największy negatywny wpływ na środowisko naturalne [Raman i in. 2011].

Harding i in. [2007], porównując katalizę enzymatyczną i chemiczną, stwierdzili, że zastosowanie immobilizowanego enzymu korzystniej wpływa na ekologiczną ocenę procesu we wszystkich analizowanych kategoriach. Globalne ocieplenie, ogólne zakwaszenie środowiska oraz fotochemiczne utlenianie uległo zmniejszeniu o 5%, podczas gdy wyznaczniki toksyczności o więcej niż połowę [Harding i in. 2007]. Podobne wyniki uzyskali Pogaku i in. (2012), jednak wyjątek stanowiła emisja związków organicznych na skutek uwalniania większych ilości metanolu do powietrza (rys. 4) [Pogaku i in. 2012].



Rys. 4. Porównanie wartości wybranych wyróżników oddziaływania na środowisko dla katalizy enzymatycznej i alkalicznej

Źródło: [Pogaku i in. 2012].

4. Negatywne skutki nadmiernego wykorzystania zasobów naturalnych

Rozwój sektora produkcji biodiesla wymaga przede wszystkim terenów pod uprawę roślin oleistych. Obecnie około 14 milionów hektarów ziemi jest wykorzystywane na produkcję biopaliw, co stanowi 1% światowych ziem uprawnych. Do 2030 r. plantacje palm i *J. curcas* w południowej Azji zastąpią ogromne obszary lasów tropikalnych oraz torfowisk [Jayed i in. 2009]. Lasy tropikalne stanowią największy na świecie pochłaniacz CO₂, podczas gdy torfowiska są rezerwuarem dwutlenku węgla

oraz metanu, który 23 razy bardziej pogłębia efekt cieplarniany niż CO₂ [Lin i in. 2011; *Dyrektywa Parlamentu...* 2009]. Zniszczenie obu ekosystemów skutkować będzie nagłym uwolnieniem ogromnych ilości gazów cieplarnianych. Inne ekologiczne aspekty wylesiania to: zanik bioróżnorodności, wyginięcie rodzimych gatunków roślin i zwierząt, zmiany klimatu oraz susze na skutek zmiany obiegu wody w ciągu roku [Lin i in. 2011; Zhou, Thomson 2009].

Jakość, ilość i dostępność wody jest kluczowa ze względu na rosnącą populację ludzką, rozwój przemysłu i rolnictwa. Zasoby wodne są coraz bardziej eksploatowane ze względu na zmianę klimatu, a także produkcję biopaliw i zmiany technik rolniczych, szczególnie w krajach rozwijających się [Jeswani, Azapagic 2011; Harto i in. 2010]. Cały cykl produkcji biodiesla charakteryzuje się wysokim zużyciem wody (tab. 5).

Tabela 5. Plany zużycia wody w produkcji biodiesla z oleju sojowego (galony wody zużytej/galon biodiesla)

Zużycie wody	Niskie	Średnie	Wysokie
Położenie geograficzne	0,18	0,5	0,8
Nawadnianie upraw	11	120	286
Potrzeby gospodarstwa	1,2	11	30
Budowa instalacji	0,03	0,05	0,06
Produkcja biodiesla	1	1	1
Dystrybucja i marketing	0,65	1,3	2,7
Razem	14	133	321

Źródło: [Harto i in. 2010].

W hodowli olejodajnych alg wymaganych jest 3726 kg wody słodkiej do produkcji 1 kg biodiesla. Zastosowanie wody morskiej lub odzyskanej po namnożeniu biomasy glonów zmniejsza zużycie wody słodkiej o 90%. Mimo to nadal jest ona używana w dużej ilości (około 400 kg/kg biodiesla) [Yang i in. 2011].

5. Podsumowanie

Udział odnawialnych surowców w światowej produkcji energii pierwotnej jest coraz większy. Biopaliwa postrzegane są jako ekologiczny substytut paliw kopalnych, a ich wykorzystanie w transporcie, z racji naturalnego pochodzenia, ma oferować wiele korzyści dla środowiska i gospodarki. Ekologiczne właściwości estrów alkilowych kwasów tłuszczowych w stosunku do oleju napędowego uzasadniają ich zastosowanie, jednak do pełnej oceny skutków produkcji biodiesla należy posłużyć się analizą cyklu życia (LCA).

Przegląd literatury wskazuje na główne problemy dotyczące konsekwencji produkcji estrów alkilowych kwasów tłuszczowych jako istotnego etapu, często pomi-

janego przy określaniu ekologicznych skutków wykorzystania biodiesla jako paliwa transportowego. Jak pokazano, rodzaj i pochodzenie surowca oraz sposób prowadzenia syntezy bioestrów wpływa na poszczególne kategorie zagrożeń dla środowiska oraz ogólną ocenę cyklu produkcyjnego.

Biorąc pod uwagę obecne technologie produkcji biodiesla, przypuszcza się, że bilans zysków i strat dla środowiska naturalnego jest ujemny. Mimo to, biodiesel ma szansę stać się paliwem w pełni ekologicznym. Wymaga to jednak zmian w technologii produkcji. Synteza bioestrów powinna opierać się na procesach enzymatycznych, a zamiast rafinowanych olejów roślinnych należy zastosować oleje i tłuszcze odpadowe. W przyszłości proekologicznym substratem może okazać się także olej z glonów.

Literatura

- A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions. Draft technical report*, EPA, 2002.
- Abbaszadeh A., Ghobadian B., Omidkhah M.R., Najafi G., *Current biodiesel production technologies: A comparative review*, „Energy Conversion and Management” 2012, 6, s. 138-148.
- Berrios M., Skelton R.L., *Comparison of purification methods for biodiesel*, „Chemical Engineering Journal” 2008, 144, s. 459-465.
- Borugadda V.B., Goud V.V., *Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities*, „Renewable and Sustainable Energy Reviews” 2012, 16, s. 4763-4784.
- Burgess A.A., Brennan D.J., *Application of life cycle assessment to chemical processes*, „Chemical Engineering Science” 2001, 56, s. 2589-604.
- Campbell P.K., Beer T., Batten D., *Life cycle assessment of biodiesel production from microalgae in ponds*, „Bioresource Technology” 2011, vol. 102, s. 50-56.
- Candeia R.A., Silva M.C.D., Carvalho Filho J.R., Brasilino M.G.A., Bicudo T.C., Santos I.M.G., Souza A.G., *Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel–diesel blends*, „Fuel” 2009, 88, s. 738-743.
- Charpe T.W., Rathod V.K., *Biodiesel production using waste frying oil*, „Waste Management” 2011, 31, s. 85-90.
- Chen Y., Xiao B., Chang J., Fu Y., Lu P., Wang X., *Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor*, „Energy Conversion and Management” 2009, 50, s. 668-673.
- Crutzen P.J., Mosier A.R., Smith K.A., Winiwarter W.N., *N₂O release from agro-biofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuels*, „Atmospheric Chemistry and Physics Discussions” 2007, 7, 4, 191-205.
- Dąbrowski W., Bednarski W., *Perspektywy zastosowania oleju z alg w produkcji biodiesla*, „Nauki Inżynierskie i Technologie” 2012, 4, 7, s. 19-34.
- Demirbas A., *Biofuels securing the planet's future energy needs*, „Energy Conversion and Management” 2009a, 50, 9, s. 2239-2249.
- Demirbas A., *Progress and recent trends in biodiesel fuels*, „Energy Conversion and Management” 2009b, 50, s. 14-34.
- Dize N., Aydiner C., Imer D.Y., Bayramoglu M., Tanriseven A., Keskinler B., *Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer*, „Bioresource Technology” 2009, 100, s. 1983-1991.
- Dufour J., Iribarren D., *Life cycle assessment of biodiesel production from free fatty acid-rich wastes*, „Renewable Energy” 2012, 38, s. 155-162.

- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE, DzU UE L 09.140.16.
- Eurostat Pocketbook. *Energy, transport and environment indicators*, European Union, 2010.
- Golaszewski J., *Renewables and environmental implications*, „Environmental Biotechnology” 2009, 5, 1, s. 11-24.
- Golimowska R., *Druga szansa na tańsze tankowanie*, „Agroenergetyka” 2012, 1, s. 31-32.
- Graboski M.S., McCormick R.L., *Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engine*, „Progress in Energy and Combustion Science” 1998, 24, 2, s. 125-164.
- Gui M.M., Lee K.T., Bhatia S., *Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock*, „Energy” 2008, 33, s. 1646-1653.
- Haas M.J., *Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock*, „Fuel Processing Technology” 2005, 86, s. 1087-1096.
- Harding K.G., Dennis J.S., von Blottnitz H., Harrison S.T.L., *A life-cycle comparison between inorganic and biological catalysis for the production of biodiesel*, „Journal of Cleaner Production” 2007, 16, s. 1368-1378.
- Harto C., Meyers R., Williams E., *Life cycle water use of low-carbon transport fuels*, „Energy Policy” 2010, 38, s. 4933-4944.
- Helwani Z., Othman M.R., Aziz N., Fernando W.J.N., Kim J., *Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review*, „Fuel Processing Technology” 2009, 90, s. 1502-1514.
- Holm H.C., Cowan D., *The evolution of enzymatic interesterification in the oils and fats industry*, „European Journal of Lipid Science and Technology” 2008, 110, s. 679-691.
- Hou J., Zhang P., Yuan X., Zheng Y., *Life cycle assesment of biodiesel from soybean, jatropaha, and microalgae in China condititions*, „Renewable and Sustainable Energy Reviews” 2011, 15, s. 5081-5091.
- <http://co2now.org/>; (6.12.2012).
- Jayed M.H., Masjuki H.H., Saidur R., Kalam M.A., Jahirul M.I., *Environmental aspects and challenges of oilseed produced biodiesel in Southeast Asia*, „Renewable and Sustainable Energy Reviews” 2009, 13, s. 2452-2462.
- Jeswani H.K., Azapagic A., *Water footprint: methodologies and a case study for assessing the impacts of water use*, „Journal of Cleaner Production” 2011, 19, s. 1288-1299.
- Key World Energy Statistics*, OECD/IEA, 2012.
- Knothe G., *Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters*, „Fuel Processing Technology” 2005, 86, s. 1059-1070.
- Koda R., Numata T., Hama S., Tamalampudi S., Nakashima K., Tanaka T., Ogino C., Fukuda H., Kondo A., *Ethanolysis of rapeseed oil to produce biodiesel fuel catalyzed by Fusarium heterosporum lipase-expressing fungus immobilized whole-cell biocatalysts*, „Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic” 2010, 66, s. 101-104.
- Lankoski J., Ollikainen M., *Biofuel policies and the environment: Do climate benefits warrant increased production from biofuel feedstocks?*, „Ecological Economics” 2011, 70, s. 676-687.
- Lardon L., Helias A., Sialve B., Steyer J.-P., Bernard O., *Life-cycle assessment of biodiesel production from microalgae*, „Journal of Environmental Science and Technology” 2009, 43, s. 6475-6481.
- Lin L., Cunshan Z., Vittayapadung S., Xiangqian S., Mingdong D., *Opportunities and challenges for biodiesel fuel*, „Applied Energy” 2011, 88, s. 1020-1031.
- Lubiewski Z., Boczar P., Błażejczyk-Majka L., Śmigielska H., Lewandowicz G., *Thuszcz kanałowy jako potencjalny surowiec do produkcji biodiesla (estrów metylowych kwasów tłuszczowych)*, „Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu” 2011, 206, s. 244-253.

- Maia E.C.R., Borsato D., Moreira I., Spacino K.R., Rodrigues P.R.P., Gallina A.L., *Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants*, „Fuel Processing Technology” 2011, 92, s. 1750-1755.
- Nanaki E.A., Koroneos C.J., *Comparative LCA of the use of biodiesel, diesel and gasoline for transportation*, „Journal of Cleaner Production” 2012, 20, s. 14-19.
- Panwar N.L., Kaushik S.C., Kothari S., *Role of renewable energy sources in environmental protection: A review*, „Renewable and Sustainable Energy Reviews” 2011, 15, s. 1513-1524.
- Pogaku R., Subash S., Rahmath A., *LCA studies for alkaline and enzyme catalyzed biodiesel production from palm oil*, „Advances in Biological Chemistry” 2012, 2, s. 341-352.
- Raman J.K., Ting V.F.W., Pogaku R., *Life cycle assessment of biodiesel production using alkali, soluble and immobilized enzyme catalyst processes*, „Biomass and Bioenergy” 2011, 35, s. 4221-4229.
- Renewables in global energy supply. An IEA fact sheet*, IEA, 2007.
- Robles-Medina A., Gonzales-Moreno P.A., Esteban-Cerdan L., Molina-Grima E., *Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production*, „Biotechnology Advances” 2009, 27, s. 398-408.
- Sanz Requena J.F., Guimaraes A.C., Quirós Alpera S., Relea Gangas E., Hernandez-Navarro S., Navas Gracia L.M., Martin-Gil J., Fresneda Cuesta H., *Life Cycle Assessment (LCA) of the biofuel production process from sunflower oil, rapeseed oil and soybean oil*, „Fuel Processing Technology” 2011, 92, s. 190-199.
- Singh J., Gu S., *Commercialization potential of microalgae for biofuels production*, „Renewable and Sustainable Energy Reviews” 2010, 14, s. 2596-2610.
- Stoeglehner G., Narodoslawsky M., *How sustainable are biofuels? Answers and further questions arising from an ecological footprint perspective*. „Bioresource Technology” 2009, 100, s. 3825-3830.
- Szczęśna-Antczak M., Kubiak A., Antczak T., Bielecki S., *Enzymatic biodiesel synthesis – Key factors affecting efficiency of the process*, „Renewable Energy” 2009, 34, s. 1185-1194.
- Taher H., Al-Zuhair S., Al-Marzouqui A., Hashim I., *Extracted fat from lamb meat by supercritical CO₂ as feedstock for biodiesel production*, „Biochemical Engineering Journal” 2011, 55, s. 23-31.
- Timilsina G.R., Csordás S., Mevel S., *When does a carbon tax on fossil fuels stimulate biofuels?*, „Ecological Economics” 2011, 70, s. 2400-2415.
- Varanda M.G., Pinto G., Martins F., *Life cycle analysis of biodiesel production*, „Fuel Processing Technology” 2011, 92, s. 1087-1094.
- Watanabe Y., Pinsirodom P., Nagao T., Yamauchi A., Kobayashi T., Nishida Y., Takagi Y., Shimada Y., *Conversion of acid oil by-produced in vegetable oil refining to biodiesel fuel by immobilized *Candida antarctica* lipase*, „Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic” 2007, 44, s. 99-105.
- World Energy Outlook*, OECD/IEA, 2009.
- World Energy Outlook*, OECD/IEA, 2010.
- Yang J., Xu M., Zhang X., Hu Q., Sommerfeld M., Chen Y., *Life-cycle analysis on biodiesel production from microalgae: Water footprint and nutrients balance*, „Bioresource Technology” 2011, 102, s. 159-165.
- Yee K.F., Tan K.T., Abdullah A.Z., Lee K.T., *Life cycle assessment of palm biodiesel: Revealing facts and benefits for sustainability*, „Applied Energy” 2009, 86, s. 189-196.
- Zhou A., Thomson E., *The development of biofuels in Asia*, „Applied Energy” 2009, 86, s. 11-20.

ECOLOGICAL ASPECTS OF THE PRODUCTION AND USE OF BIODIESEL

Summary. Biodiesel is seen as an eco-friendly substitute for diesel fuel because of its natural origin and environmental benefits. However, the assessment of the impact of the biodiesel production and the use of natural resources should be determined by the profit and loss balance which takes into account different stages of the production cycle. Based on the available literature the potential benefits and challenges for the sustainable production of biodiesel are presented. This paper compares the ecological effect of changing a type and quality of substrates as well as a method of the synthesis of bioesters on different impact categories on the environment. In terms of properties and the combustion characteristic biodiesel is an alternative for diesel fuel. The sustainable production of bioesters should be based on enzymatic processes and instead of refined vegetable oils waste oils and fats should be used, in the future also algae oil.

Keywords: biodiesel, environment, CO₂ emission, LCA, enzymatic catalysis.