

UNIwersytet
TECHNOLOGICZNO-PRZYRODNICZY
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY



WYDZIAŁ TECHNOLOGII
I INŻYNIERII CHEMICZNEJ



ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Mariusz Sulewski

BADANIA TRANSESTRYFIKACJI
OLEJÓW ROŚLINNYCH
METODĄ OKRESOWĄ
W ASPEKCIE WYKORZYSTANIA
WARSTWY GLICERYNOWEJ

PROMOTOR

DR HAB. WŁODZIMIERZ URBANIAK, PROF. UAM

BYDGOSZCZ
2016

Praca powstała przy wsparciu projektu
„Realizacja II etapu Regionalnego Centrum Innowacyjności”
współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego
w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego
Województwa Kujawsko-Pomorskiego na lata 2007-2013

Pragnę serdecznie podziękować promotorowi
dr. hab. Włodzimierzowi Urbaniakowi, prof. UAM
za życzliwą opiekę oraz pomoc w przygotowaniu
niniejszej rozprawy doktorskiej.
Dziękuję również **prof. dr. hab. Jerzemu Gacy**
oraz wszystkim,
którzy przyczynili się do powstania tej pracy.

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie	7
1.1. Biomasa jako odnawialne źródło energii	7
1.1.1. Paliwa stałe	10
1.1.2. Biopaliwa gazowe	19
1.1.3. Biopaliwa ciekłe	21
1.2. Biodiesel – estry metylowe kwasów tłuszczowych	34
1.2.1. Reakcja transestryfikacji	34
1.2.3. Właściwości biodiesla	39
1.2.4. Technologie otrzymywania	51
1.3. Warstwa glicerynowa – produkt uboczny	53
1.3.1. Gliceryna	55
1.3.2. Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie fazy glicerynowej	60
1.3.3. Zagospodarowanie	64
2. Cel Pracy	70
3. Część doświadczalna	72
3.1. Metody analityczne	72
3.2. kinetyka reakcji transestryfikacji	82
3.3. Dobór katalizatora	85
3.4. Proces jedno- a dwustopniowy	91
3.5. Wpływ jakości oleju	97
3.6. Optymalizacja separacji gliceryny	106
3.7. Fermentacja metanowa	115
4. Podsumowanie	120
Abstract	124
Literatura	126

1. WPROWADZENIE

1.1. BIOMASA JAKO ODNAWIALNE ŹRÓDŁO ENERGII

Biorąc pod uwagę ciągły wzrost zapotrzebowania na energię oraz możliwość wyczerpywania się tradycyjnych źródeł energii takich jak węgiel kamienny czy brunatny oraz ropa naftowa, od wielu lat dąży się do poszukiwania alternatywnych (odnawialnych) źródeł energii. W światowej i europejskiej energetyce istnieje tendencja do zwiększenia udziału energii ze źródeł odnawialnych. Kolejnym powodem, dla którego promuje się odnawialne źródła energii jest walka z nadmierną emisją CO₂ i powodowanym przez nią efektem cieplarnianym.

Do odnawialnych źródeł energii zaliczane są przede wszystkim:

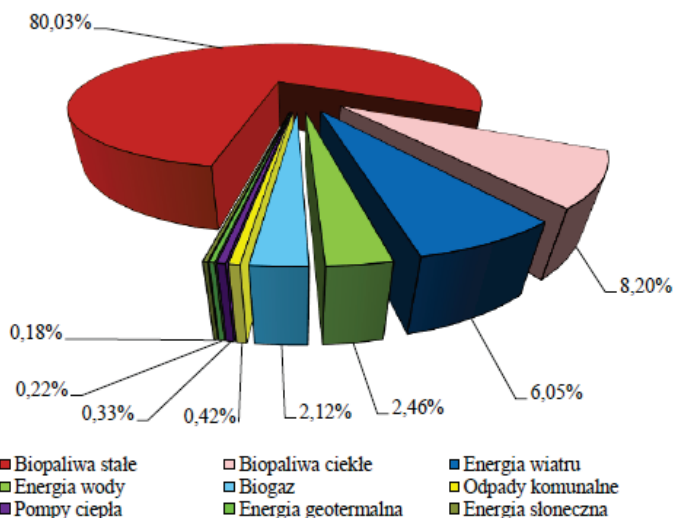
- Biomasa,
- Energetyka wodna,
- Energetyka wiatrowa,
- Źródła geotermalne,
- Energia słoneczna.

Najbardziej wykorzystywanym i jednocześnie najstarszym odnawialnym źródłem energii jest energia kinetyczna wody. W 2014 roku stanowiła źródło 69% energii ze wszystkich odnawialnych źródeł. Kolejne źródła to energia wiatru (13%), biomasa i biopaliwa (5,6%), energia słoneczna (3,3%) oraz energia geotermalna (1,4%). Analiza trendów wskazuje, że do 2020 roku udział energii odnawialnej przekroczy 20% całkowitej produkcji energii [1].

W Polsce wśród odnawialnych źródeł energii dominującą rolę według danych statystycznych za 2013 rok pełni biomasa [2]. Blisko 80% energii odnawialnej pochodzi ze spalania biopaliw stałych, natomiast ponad 8% stanowią biopaliwa ciekłe służące przede wszystkim do zasilania silników spalinowych.

Stosowanie biomasy jako surowca energetycznego nie jest niczym nowym. Od niepamiętnych czasów ludzie używali jako paliwa surowców pochodzenia biologicznego (przede wszystkim drewna jako biomasy pochodzenia roślinnego). W miarę rozwoju cywilizacyjnego pojawiały się również inne paliwa produkowane z biomasy, takie jak powszechnie stosowany jeszcze w pierwszej połowie dwudziestego wieku holzgas - gaz drzewny. W miarę coraz intensywniejszej eksploatacji kopalnych źródeł energii takich jak węgiel kamienny i brunatny, ropa naftowa czy gaz ziemny; zainteresowanie biomasą jako źródłem energii istotnie zmalało. Ograniczone zasoby paliw kopalnych, a w konsekwencji widmo kryzysu energetycznego, wzrost zanieczyszczenia atmosfery produktami spalania paliw kopalnych, a także również wolne moce produkcyjne w rolnictwie spowodowały, że od ponad dwudziestu lat obserwuje się powrót do koncepcji wykorzystania biomasy jako surowca energetycznego.

Byłoby jednak nielogiczne, a także nieuzasadnione ekonomicznie, gdyby powrót ten oznaczał zastosowanie biomasy w taki sposób, jak czyniono to 100 i więcej lat temu.



Rys. 1. Struktura odnawialnych źródeł energii w Polsce

Dąży się więc do udoskonalania technologii wytwarzania, obróbki i spalania biomasy, aby osiągnąć optymalny efekt ekologiczny i ekonomiczny. Na przełomie dwudziestego pierwszego wieku w wielu krajach prowadzono, i nadal prowadzi się, prace nad możliwością szerszego wykorzystania biomasy i innych surowców odnawialnych do produkcji energii (zarówno cieplnej jak i elektrycznej) oraz zasilania silników. Udoskonalono i wynaleziono wiele technologii przetwarzania biomasy oraz badano nowe surowce mogące służyć jako paliwa.

Paliwa z biomasy są produktami organicznymi, które w procesie fotosyntezy zakumulowały energię słoneczną. Do tak zdefiniowanych paliw można by także zaliczyć węgiel kamienny, czy ropę – również one powstały z roślin, a więc z biomasy. Jednak z powodu bardzo długiego czasu potrzebnego do naturalnego procesu przetwarzania szczątków roślinnych do postaci węgla lub ropy, paliwa te uznaje się za **nieodnawialne**.

Produkty powstałe w sposób naturalny w wyniku fotosyntezy takie jak drewno, zrębki, słoma, odpady przemysłu drzewnego itp. zaliczamy do **paliw odnawialnych**. Mogą to także być produkty fotosyntezy poddane obróbce chemicznej, biochemicznej lub procesom fizycznym. Jako przykłady można tu wymienić: alkohol (z fermentacji biologicznej), osady ściekowe, gaz wysypiskowy, brykiety drzewne, papier itp. Paliwa te mogą stosowane w postaci stałej, ciekłej lub gazowej.

Istotnym parametrem dla określenia i porównania energetyczności różnych paliw jest **wartość opałowa**. Energia uzyskiwana jest w procesie spalania paliwa. Zatem związana jest z ciepłem reakcji spalania stosowanego surowca w przeliczeniu na jednostkę masy tego surowca. Wielkość tę nazywa się **ciepłem spalania**, jednak część tej energii zostanie pochłonięta na odparowanie wody lub innych zbędnych w paliwie substancji, a także podgrzanie paliwa do temperatury spalania. W ten sposób dochodzimy do pojęcia **wartości opałowej**, która jest ciepłem spalania pomniejszonym o ciepło potrzebne na odparowanie wody z jednostki masy paliwa. Jest to parametr najlepiej charakteryzujący rzeczywistą energię, jaką możemy uzyskać z danej substancji. Jeśli założymy idealne warunki spalania i brak strat energetycznych, wartość opałowa jest najlepszym parametrem porównawczym dla różnych paliw.

$$Q = Q_s - Q_p \quad (1)$$

gdzie:

Q – wartość opałowa MJ/kg,

Q_s – ciepło spalania 1 kg paliwa,

Q_p – ciepło odparowania wody zawartej w 1kg paliwa.

Dokładne oszacowanie wartości opałowej wymaga przeprowadzenia badań laboratoryjnych. Istnieją jednak przybliżone metody obliczania wartości opałowej dla paliw o znanym składzie chemicznym. Możemy skorzystać ze wzorów Mendelejewa (2) lub Dulonga, pozwalających na wyliczenie wartości opałowej z dokładnością od 5 do 10% w porównaniu z wartościami otrzymanymi w drodze badań kalorymetrycznych.

$$Q = 33\,940\,C + 125\,700\,H + 10\,900\,(S-O) - 2\,500(9H + W) \quad (2)$$

gdzie:

C, H, S, O – udziały pierwiastków w badanym paliwie [%],

W – udział wilgoci [%].

Przykładowe wartości opałowe dla różnych surowców energetycznych przedstawione zostały w tabeli 1.

Wśród licznych paliw odnawialnych pochodzących z biomasy możemy wyróżnić paliwa stałe, ciekłe i gazowe. Podział ten jest o tyle istotny, że determinuje on zastosowanie określonej technologii spalania zależnej od formy użytego surowca. O ile kocioł opalany olejem opałowym stosunkowo łatwo można przystosować do spalania oleju roślinnego czy jego pochodnych, to zmiana na paliwo stałe np. drewno łączy się z całkowitą zmianą stosowanej aparatury oraz technologii.

Tabela 1. Wartość opałowa różnych surowców energetycznych [3]

Wyszczególnienie	Zawartość		wilgotność	wartość opałowa
	C	H	%	MJ/kg
Węgiel	68	4,5	2 - 10	25,0
Olej	86	12	--	41
Gaz ziemny	69,5	23,5	--	48,7
Słoma	46	5	10 – 20	17
Drewno	50	6	10 – 20	19
Osad ściekowy	55	7	25 - 35	14

1.1.1. Paliwa stałe

1.1.1.1. Drewno

Wśród podstawowych biopaliw stałych należy wymienić drewno, które charakteryzuje się stosunkowo dużą wartością opałową. Należy jednak zaznaczyć, że wartości opałowe zależą od gatunku drewna, a nawet dla tego samego gatunku drewna nie są stałe i mogą się różnić w zależności od wieku drzewa, warunków siedliskowych, wilgotności, czy zawartości żywicy, czego przykłady zawiera tabela 2 [4].

Czynnikiem, który determinuje zastosowanie drewna w małych kotłowniach i gospodarstwach jest fakt, że spalanie drewna, w odróżnieniu od paliw ciekłych czy gazowych nie wymaga zakupu skomplikowanych urządzeń. Prosty piec z paleniskiem rusztowym w połączeniu z wymiennikiem ciepła wystarcza do spalania drewna. Urządzenia te ze względu na uniwersalną konstrukcję mogą służyć także do spalania innych paliw stałych. Powoduje to, że powszechnie stosuje się współspalanie drewna w połączeniu np. z węglem kamiennym. Dodatkową zaletą jest także możliwość spalania drewna w postaci odpadów (np. z zakładów stolarskich). Produkowane są specjalne piece przystosowane do efektywnego energetycznie spalania trocin, czy wiórów.

Od niepamiętnych czasów drewno dla celów energetycznych pozyskiwano z terenów leśnych. Obecnie uznaje się, że wykorzystanie drewna z terenów

leśnych nie jest właściwym podejściem do problemu energii odnawialnej ze względu na długi czas odtwarzania biomasy. Coraz częściej stosuje się specjalne plantacje drzew lub krzewów zakładane z myślą o pozyskiwaniu biomasy dla celów energetycznych. Dlatego też na odrębne omówienie zasługują tzw. rośliny energetyczne.

Tabela 2. Wartości opałowe różnych gatunków drewna

Rodzaj drewna	gęstość	Wartość opałowa kJ/kg przy wilgotności	
	kg/dm ³	0 %	15 %
Brzoza		20 110	16 730
Buk	0,70	20 100	16 710
Dąb	0,77	17 760	14 720
Jesion	0,71	18 420	15 280
Topola czarna	0,45	17 920	14 850
Jodła sezonowana		19 343	16 065
Jodła świeża		18 820	15 622
Modrzew		19 984	16 610
Sosna	0,46	18 577	15 417
Świerk	0,38	19 163	15 915
Wierzba		19 360	-
średnio		18 419	15 612

W naszym klimacie wśród tego typu roślin zdecydowany prym wiodzie wierzba energetyczna (*Salix Viminalis*). Gatunek ten ma wiele zalet takich jak: stosunkowo niskie wymagania glebowe, odporność na choroby i zmiany klimatyczne, duże przyrosty biomasy (w ciągu sezonu osiąga do 3 metrów wysokości). Istotne jest także, że produktywność plantacji wierzby nie słabnie podczas kolejnych sezonów.

Wartość opałowa zrębków pozyskanych z dwuletnich pędów wynosi 19360 kJ/kg suchej masy. Wartość ta nie jest wcale istotnie wyższa od gatunków innych drzew (tabela 2), jednak rekompensowane jest to niezwykle dużym przyrostem masy drzewnej. Z 1 hektara uzyskuje się w ciągu roku około 17 Mg suchej masy, co równoważy energetycznie 10 Mg węgla.

Rozpowszechnienie stosowania zrębków wierzbowych jako opału wiąże się również z innymi wymiernymi korzyściami:

- eksploatacja paliwa tańszego od paliw kopalnych i odnawialnego,
- zagospodarowanie gruntów nie wykorzystywanych rolniczo,
- dodatkowe dochody w gospodarstwach rolnych,
- zwiększenie zatrudnienia bezrobotnych na obszarach wiejskich.

Zalety wierzby zostały już docenione przez europejskich i amerykańskich rolników. W Szwecji w 2001 roku zasadzono 15000 hektarów wierzby na cele energetyczne i w kolejnych latach areał ten zwiększono corocznie o 1000 hektarów. W USA istnieje program zakładania plantacji w promieniu 50 km od elektrowni dotychczas zasilanych węglem, a inwestorzy mogą liczyć na 50% zwrot kosztów inwestycji.

W Polsce prowadzone są działania mające wspierać rozwój plantacji roślin energetycznych. Wojewódzkie Fundusze Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej od lat dofinansowują zadania związane z zakładaniem i prowadzeniem polowych upraw szybko rosnących roślin dla celów energetycznych. Przedmiotem dofinansowania mogą być:

- 1) plantacje dla celów hodowli polowej uprawy energetycznej,
- 2) plantacje pod uprawy energetyczne dla celów rekultywacji terenów zdegradowanych.

Tego rodzaju bodźce ekonomiczne, które w założeniu zwiększają dochodowość plantacji roślin energetycznych powinny zachęcić zarówno rolników indywidualnych jak i przedsiębiorstwa do prowadzenia tego rodzaju upraw. Należy jednocześnie zadbać o dostosowanie istniejących kotłowni i elektrowni do spalania zrębków wierzby energetycznej oraz innych paliw odnawialnych aby uprawiane rośliny energetyczne mogły być efektywnie wykorzystane.

Niezależnie od wierzby warto rozważyć uprawę innych gatunków roślin z przeznaczeniem energetycznym. Jedną z bardziej popularnych roślin uprawianych do celów energetycznych jest odmiana malwy pensylwańskiej. Rozważając założenie plantacji warto także brać pod uwagę roślinę trawiastą o nazwie miskant olbrzymi. Roślina ta pomimo, że w Polsce jest stosunkowo słabo rozpowszechniona, to bardzo wydajna i cechuje się wartością opałową

zbliżoną do wierzby krzewiastej. Produktywność miskanta w ciągu trzech lat od rozpoczęcia uprawy wynosi nawet do 30 ton suchej masy z hektara.

Nie sposób jednak pominąć faktu, że zbiór z takich plantacji wymaga wykorzystania specjalistycznego sprzętu, co w przypadku wykorzystania do tego celu małych arealów może być nieopłacalne.

Inne rośliny, nadające się do upraw energetycznych to m.in.:

- rzepak, słonecznik, len, konopie siewne i inne rośliny oleiste,
- burak cukrowy, trzcina cukrowa,
- rdest sachaliński (*Polygonum sachalinense*),
- mozga trzcinowata (*Phalaris arundinacea*),
- topinambur (tzw. słonecznik bulwiasty) (*Helianthus tuberosus*),
- róża wielokwiatowa (tzw. róża bezkolcowa) (*Rosa multiflora*),
- paulownia puszysta (*Paulownia tomentosa*).

Sam proces spalania paliw stałych z biomasy jest z kolei bardziej złożony niż dla paliw płynnych czy gazowych. Oczywiście jest, że można spalać drewno, słomę, odpady itp. w prostym palenisku, jak robiono to przez setki lat, lecz nie rozwiązuje to problemu efektywnego wykorzystania biomasy. Istotny jest właściwy dobór technologii i warunków spalania, aby maksymalizować zysk energetyczny z jednostki paliwa (aspekt ekonomiczny), przy jednoczesnej minimalizacji emisji toksycznych składników spalin takich jak: dioksyny, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, tlenki siarki i azotu, pyły i wiele innych rodzajów zanieczyszczeń.

W tym celu projektuje się zautomatyzowane kotłownie, w których automatyka utrzymuje optymalne temperatury spalania, steruje dozowaniem paliwa oraz powietrza. Piece te są jednak zoptymalizowane do spalania określonego rodzaju paliwa, a każda zmiana własności paliwa skutkuje koniecznością zmiany ustawień parametrów lub nawet części oprzyrządowania. Niedostosowanie parametrów pracy do stosowanego rodzaju paliwa może skutkować znacznym pogorszeniem wydajności spalania, a w konsekwencji emisję toksycznych produktów niepełnego spalania do atmosfery. Sytuacje takie można często zaobserwować w przydomowych piecach opalanych na ogół węglem. Wrzucenie do paleniska odpadów, tworzyw sztucznych, czy innych materiałów powoduje wyraźny i wyczuwalny nawet bez użycia aparatury analitycznej wzrost zanieczyszczenia powietrza. Oczywiście że spalanie tego typu „paliw” w warunkach zoptymalizowanych dla węgla jest także nieefektywne energetycznie. Odpady takie można spalać w sposób bezpieczny dla środowiska i jednocześnie efektywny, lecz tylko w paleniskach specjalnie do tego przystosowanych (spalarnie odpadów).

Najczęściej stosuje się następujące technologie spalania paliw stałych z biomasy:

- spalanie bezpośrednie,
- współspalanie z paliwami kopalnymi (węglem kamiennym lub brunatnym),
- zagęszczanie biomasy (brykietowanie, granulowanie),

- przetwarzanie na paliwa płynne (bioolej, alkohol drzewny) lub gazowe (biogaz),
- obróbka termiczna (piroliza, zgazowanie, otrzymywanie węgla drzewnego).

Proces spalania, czy współspalania paliw stałych można prowadzić przy wykorzystaniu różnych technologii. W małych przydomowych kotłowniach najczęściej stosuje się tradycyjne piece rusztowe przystosowane do spalania określonego paliwa: drewna, brykietów, trocin czy słomy.

W większych kotłowniach lepszym rozwiązaniem są kotły fluidalne. W kotłach tych cząstki paliwa stałego unoszone są w strumieniu przepływającego powietrza wewnątrz paleniska tworząc zawiesinę. Powoduje to nieporównywalnie lepsze względem palenisk rusztowych wymieszanie paliwa z powietrzem. Sposób ten posiada wiele zalet w porównaniu z piecami rusztowymi [5]:

- możliwość spalania różnego rodzaju paliw o prawie każdej konsystencji i wartości opałowej,
- paleniska fluidalne w kotłach o mocach w zakresie kilku do kilkudziesięciu MW pozwalają na efektywne spalanie biomasy niskiej jakości (wilgotnych, mieszanin odpadowych, itp.) przy zachowaniu emisji zanieczyszczeń na niskim poziomie,
- możliwość zmniejszenia powierzchni ogrzewalnych i całkowitych gabarytów kotła dzięki intensywniejszej wymianie ciepła,
- niższa temperatura spalania pozwala na zmniejszenie emisji tlenków azotu. Emisję NO_x w granicach 200-300 mg/Nm³ można uzyskać bez stosowania dodatkowych urządzeń oczyszczających,
- praca w niższej temperaturze spalania, w zakresie 800-900°C zapobiega zanieczyszczeniu powierzchni kotła,
- dzięki niskotemperaturowemu spalaniu lepsza jest również jakość popiołu, co pozwala na jego przemysłowe wykorzystanie.

Największym ograniczeniem techniki fluidalnej jest wielkość dozowanych cząstek paliwa. Nie powinna ona na ogół przekraczać 10 cm średnicy, z kolei cząstki zbyt rozdrobnione takie jak trociny czy pył drzewny powinny być uprzednio zgranulowane.

Wśród interesujących technik spalania paliw stałych należy wymienić spalanie połączone ze zgazowaniem. Proces prowadzi się w specjalnych dwukomorowych kotłach. W pierwszej komorze paliwo w postaci zrębków lub granulatu spala się w wymuszonym strumieniu powietrza (wentylator). Wysoka temperatura w połączeniu ze strumieniem powietrza powoduje zgazowanie paliwa i tworzenie się gazu drzewnego). Powstający gaz przepływa do drugiej komory, gdzie spalany jest po wymieszaniu z innym strumieniem powietrza. Ciepło wytworzone w obu procesach odbierane jest w wymienniku. Aby proces przebiegał efektywnie paliwo powinno być granulowane i nie zawierać dużo wilgoci. W procesie tym można osiągnąć około 10% lepszą wydajność energetyczną w porównaniu ze spalaniem tradycyjnym [6].

Badania nad stosowaniem biopaliw stałych w większych kotłowniach i optymalizacją procesu spalania spowodowały wprowadzenie na rynek drewna opałowego, słomy, trocin itp. w postaci granulatów (brykietów oraz peletów). Formy te okazały się korzystnie wpływać na kinetykę procesu spalania, a także powodują, że paliwo stosowane w paleniskach cechuje się większą jednorodnością. Ponadto stosowanie tych form paliw zdecydowanie ułatwia automatyzację dozowania paliwa i zapewnia lepszą kontrolę procesu spalania, co przydaje się szczególnie w większych kotłowniach. Nie mniej jednak możliwe jest również spalanie brykietów czy peletów w tradycyjnych piecach z paleniskiem rusztowym. W odróżnieniu od nieprzetworzonego drewna zastosowanie granulatu drzewnego, który zawiera znacznie mniej wilgoci, znacząco zwiększa sprawność procesu, a tym samym obniża emisję szkodliwych gazów do atmosfery oraz popiołów.

Zaletą granulacji jest fakt, że pelety czy brykiety można wyprodukować praktycznie każdej postaci drewna (zrębki, odpady, trociny). Szczególnie użyteczne jest brykietowanie rozdrobnionych materiałów pochodzenia drzewnego (wióry, trociny), gdyż ułatwia to transport i dozowanie takiego paliwa. Produkcja granulatów jest złożona i składa się zasadniczo z kilku etapów. Surowiec najpierw jest osuszany do wilgotności około 12 %. Wstępnie osuszony surowiec jest rozdrabniany do średnicy około 3mm, po czym rozdrobniony materiał jest poddawany granulacji. Proces ten odbywa się w temperaturze powyżej 95 °C. Po jego zakończeniu w celu utrwalenia kształtu pelletów i zapobieżenia migracji wilgoci granulaty poddaje się szybkiemu schłodzeniu. Od schłodzonego produktu odsiewa się drobne części nie odpowiadające normie, które następnie podlegają zawróceniu do ponownego przerobu.

Należy zwrócić uwagę, że przerób drewna na pellety, czy brykiety wymaga dostarczenia energii:

- suszenie 1 MW/t odparowanej wody,
- mielenie 15 kW/t mielonego surowca,
- granulowanie 60 kW/t granulatu.

Produkt otrzymany w procesie granulacji cechuje jednak wyższa wartość energetyczna w porównaniu z surowcem nieprzetworzonym, co wiąże się z mniejszą zawartością wilgoci, a także większą jednorodnością w porównaniu z nieprzetworzonym drewnem. Wiąże się to także z większą kumulacją energii (pellety mają większą gęstość niż zrębki).

1.1.1.2. Słoma

Wartym uwagi i coraz bardziej cenionym biopaliwem stałym jest słoma. Wartość energetyczna słomy porównywalna z wartością energetyczną wielu gatunków drewna powoduje, że może być alternatywnym do drewna odnawialnym źródłem energii.

Wartość opałowa słomy w sposób istotny zależy od gatunku rośliny z jakiej pochodzi oraz analogicznie jak w przypadku drewna od wilgotności i techniki przechowywania. Wartość opałowa słomy suchej średnio wynosi od 16 do 18 MJ/kg, dla słomy świeżej wartość ta nie przekracza 15 MJ/kg.

Należy zauważyć, że słoma jako taka stanowi uboczny produkt upraw w rolnictwie. Wykorzystywana jest ona nie tylko jako źródło energii, ale również do nawożenia pól i jako karma dla zwierząt gospodarczych. Spalanie słomy lub jej wykorzystanie jako nawozu czy karmy jest rzecz jasna wyborem rolnika, lecz należy pamiętać, że przeznaczenie całej słomy na cele energetyczne, spowoduje konieczność dostarczenia glebie cennych substancji w alternatywny sposób, aby nie doprowadzić do jej nadmiernego wyjałowienia.

Lepsze efekty energetyczne daje użycie słomy szarej, którą otrzymuje się poprzez poddanie na pewien czas po ścięciu na działanie warunków atmosferycznych, a następnie wysuszenie. Taka słoma oprócz wyższej wartości energetycznej cechuje się również niższą emisją związków siarki i chloru podczas spalania od słomy świeżo ściętej (tzw. żółtej).

Podobnie jak w przypadku drewna stosowanie większych porcji sprasowanej słomy prowadzić będzie do jej niepełnego spalania, zatem przed wykorzystaniem słomy w palenisku należy ją uprzednio rozdrobnić. Właściwe zoptymalizowanie procesu spalania stanowi w tym przypadku konieczność zarówno ekonomiczną, jak i ekologiczną. Dotychczasowa praktyka stosowania kotłów opalanych słomą wykazuje, że często nie udaje się osiągnąć założonych na etapie projektowania parametrów, co najczęściej jest efektem różnej wilgotności surowca, a w konsekwencji konieczności dokładnego dawkowania paliwa i powietrza w określonych strefach paleniska. Niezachowanie tych proporcji jak wykazała praktyka [7] szczególnie podczas spalania paliwa o podwyższonej wilgotności, często skutkuje „zarastaniem” powierzchni wymiany ciepła zwłaszcza w kotłach wodnorurkowych, a w konsekwencji związanymi z tym zakłóceniami w przepływie spalin i ponadnormatywną emisją zanieczyszczeń oraz pogorszeniem sprawności energetycznej kotłów. Podczas niepełnego spalania słomy dochodzi także do podwyższonej emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), chlorowodoru oraz dioksan, a powszechnie wiadomo, że substancje te są szkodliwe dla zdrowia, a WWA i dioksyny uznawane są za substancje kancerogenne.

Niewątpliwą zaletą stosowania słomy jest lepsza niż w przypadku drewna możliwość zautomatyzowania procesu spalania, lecz wiąże się to również z nakładami inwestycyjnymi na zakup kosztownego osprzętu: urządzeń sterujących procesem, dozowników, rozdrabniaczy itp.

W Polsce od lat istnieją profesjonalne kotłownie dostosowane do spalania słomy, czego przykładem jest inwestycja zrealizowana na terenie Gminy Pruszcz w województwie Kujawsko-Pomorskim. Wybudowana kotłownia jest w pełni zautomatyzowana oraz zaopatrzona w profesjonalny system rozdrabniający i dozujący paliwo do kotła. Budowa układu o mocy ok. 1 MW wyposażony w nadmuch powietrza oraz płynną regulację z automatyczną

płynną zmianą obciążenia kotła w zakresie 20-100% kosztowała blisko 6 milionów złotych, z czego blisko połowa to kwota przeznaczona na budowę kotłowni. Pozostałe koszty to budowa magazynów na słomę oraz zakup dodatkowego osprzętu i prace związane z modernizacją układu ciepłowniczego. Potwierdza to fakt, że koszty dodatkowych urządzeń stanowią znaczny udział w całości inwestycji.

Dostarczanie słomy do kotła może się odbywać poprzez ustawienie dużych balotów na taśmociągu. Następnie paliwo dostaje się do szarpacza słomy (w praktyce niestety możliwe jest w takim układzie wprowadzanie z balotami słomy kamieni czy innych niszczących urządzenia elementów). Po rozdrobieniu za pośrednictwem cyklonu, śluzu podającej oraz przenośnika ślimakowego słoma trafia do paleniska. Cały system sterowany jest komputerowo. Praktyka kotłowni, które przestawiono na słomę wykazała, że 2 tony słomy zastępują 1 tonę węgla kamiennego. W 2001 roku cena 1 Mg słomy wynosiła 80 zł (łącznie z kosztami transportu i robocizny). W tym samym czasie cena tony węgla wahała się w granicach 200 zł. Przeliczając na jednostki energii cena wyprodukowania 1 GJ w kotłowni opalanej słomą wynosiła 8 zł, podczas gdy produkcja 1 GJ energii z węgla kamiennego kosztowała od 14 do 28 zł. Przy uwzględnieniu wszystkich kosztów eksploatacyjnych, cena 1 GJ ze słomy wyniosła 21 zł, podczas gdy z węgla kamiennego 24 zł. Przykład powyższy wskazuje, że zastąpienie węgla paliwem odnawialnym może oprócz zalet ekologicznych przynieść także wymierny efekt ekonomiczny.

Dobrym przykładem przestawienia kotłowni obiektów użyteczności publicznej na słomę w naszym województwie jest omawiana Gmina Pruszcz gdzie przy wsparciu WFOŚiGW podległe gminie kotłownie w przedszkolach, szkołach i ośrodkach zdrowia zostały przestawione na spalanie słomy uzyskując wymierne efekty ekonomiczne.

1.1.1.3. Odpady

W ostatnich latach problem utylizacji odpadów stałych nabrał istotnego znaczenia. Tymczasem znaczne ilości odpadów pochodzących zarówno z produkcji przemysłowej, jak i z gospodarstw domowych zawiera znaczne ilości związków organicznych, których spalanie może być cennym źródłem energii. Wśród odpadów, które najczęściej stosuje się jako paliwa można wymienić:

- odpady komunalne,
- poprodukcyjne odpady przemysłowe,
- odpady polimerowe,
- osady z oczyszczalni ścieków.

Z powyższego zestawienia wynika, że przynajmniej połowa odpadów zawiera związki organiczne, mogące być źródłem energii w procesie spalania. Wykorzystanie energetyczne odpadów, zwłaszcza komunalnych, wymaga jednak odpowiedniej linii technologicznej przeznaczonej do sortowania odpadów.

Przed zastosowaniem odpadów jako paliwa konieczne jest także przeprowadzenie badań wpływu produktów spalania określonych odpadów na środowisko. Konieczność ta związana jest z różnym składem chemicznym odpadów, co w połączeniu z faktem, że różne substancje spalane w różnych warunkach (temperatura, ilość powietrza itp.) mogą być znaczącym źródłem emisji substancji silnie toksycznych lub rakotwórczych takich jak dioksyny, WWA, tlenki siarki lub azotu. Zatem przed dopuszczeniem określonych rodzajów odpadów do spalania należy opracować odpowiednią technologię i zoptymalizować proces w taki sposób, aby zredukować poziomy emisji substancji toksycznych. W przypadku zmiennego składu paliwa konieczne jest także systematyczne monitorowanie emisji spalin do atmosfery oraz ciągła (najlepiej zautomatyzowana) kontrola procesu spalania.

Poniższe zestawienie wskazuje typowy skład odpadów na wysypisku miejskim [8]:

Tabela 3. Skład odpadów na wysypisku komunalnym

Rodzaje odpadów	dolna granica [%]	górna granica [%]
papierowe	33,2	50,7
żywność	18,3	21,2
tworzywa sztuczne	7,8	11,2
metalowe	7,3	10,5
szklane	8,6	10,2
tekstylne	2,0	2,8
drewniane	1,8	2,9
gumowe	0,6	1,0
różne	1,2	1,8

Należy także zauważyć, że wartość energetyczna odpadów jest różna i zależy od źródła ich pochodzenia. W korzystnych przypadkach wartość ta jest

zbliżona nawet do paliw kopalnych (ropy naftowej lub węgla kamiennego). Wykorzystywanie odpadów jako źródła energii cieplnej wymaga uzyskania określonych przepisami pozwoleń oraz podlega kontroli organów ochrony środowiska.

W przypadku spalania odpadów przemysłowych sytuacja nieco się upraszcza, ponieważ na ogół wykorzystuje się większe ilości określonego rodzaju odpadów o znanym składzie i właściwościach fizykochemicznych. Jako że parametry te najczęściej nie ulegają istotnym zmianom, jeżeli pochodzą z tego samego źródła, to upraszcza kontrolę warunków procesu spalania.

1.1.2. Biopaliwa gazowe

Aktualnie paliwa gazowe są szeroko stosowane zarówno do zasilania silników, jak również w procesie wytwarzania energii cieplnej czy elektrycznej. Argumenty które przemawiają za stosowaniem paliw gazowych są podobne jak przy stosowaniu paliw ciekłych, czyli łatwość dozowania i prostsza optymalizacja procesu spalania. Dużym bonusem są argumenty ekonomiczne. Koszt gazu ziemnego, czy propan-butanu jest znacząco niższy od kosztów stosowania odpowiednio oleju opałowego, czy napędowego.

Wymieniane tu jednak najczęściej stosowane gaz ziemny czy mieszanina propanu i butanu, zalicza się do paliw nieodnawialnych. Tymczasem poszukując ekologicznych surowców energetycznych warto więcej uwagi poświęcić produkcji tzw. biogazu.

Typowy skład chemiczny biogazu jest następujący:

- metan CH_4 (52-85%),
- CO_2 (14-40%),
- siarkowodór H_2S (0,08-5,5%),
- wodór H_2 (0-5%),
- tlenek węgla CO (0-2,1%),
- azot N_2 (0,6-7,5%),
- tlen (0,2-0,1%).

Najistotniejszym źródłem energii zawartym w biogazie jest metan – najprostszy węglowodór, który jest również głównym źródłem energii w gazie ziemnym. Metan jest gazem lżejszym od powietrza, nietrującym, bezwonny ale przede wszystkim łatwopalnym.

Produkcja biogazu polega na mezofilnej fermentacji biomasy. Surowcem do produkcji biogazu mogą być:

- odchody zwierzęce, odpady roślinne,
- ścieki, osady ściekowe,
- odpady komunalne (gaz wysypiskowy).

Surowcem do produkcji biogazu najczęściej są organiczne odpady produkcji rolniczej. Szczególne znaczenie ze względu na skład są odchody zwierzęce w postaci gnojowicy lub obornika.

Proces prowadzi się w specjalnych komorach fermentacyjnych. Wydajność procesu fermentacji jest uzależniona od temperatury i składu surowców poddanych procesowi fermentacji. Ze względu na specyfikę procesu ważne jest utrzymywanie prawidłowej temperatury fermentacji, która wynosi 30-35°C dla bakterii mezofilnych lub 50-60°C dla bakterii termofilnych. Utrzymywanie takich temperatur w komorach fermentacyjnych powoduje, że ok. 20% uzyskanego biogazu zużywa się na podtrzymanie procesu. Pozostałe 80% uzyskanego gazu może być wykorzystane jako cenne źródło energii.

Fermentacja metanowa polega na beztlenowym rozkładzie materii organicznej w metan i dwutlenek węgla przy użyciu bakterii. Odbywa się zasadniczo w czterech etapach z wykorzystaniem trzech grup mikroorganizmów, z których każdy wymaga odpowiednich warunków środowiskowych [9].

Etap I - hydroliza, to proces, w którym polarne związki nierozpuszczalne w większości wielkocząsteczkowe związki organiczne (węglowodany, proteiny, lipidy) są przetwarzane przez enzymy hydrolizujące (lipazy, amylazy, proteazy) do postaci rozpuszczalnych monomerów i dimerów (mono i disacharydy, aminokwasy i kwasy). W drugim etapie mamy do czynienia z fazą zakwaszania, podczas której bakterie acydogenne przetwarzają rozpuszczalne w wodzie substancje organiczne, w tym produkty etapu pierwszego, do alkoholi (głównie metanolu i etanolu), aldehydów oraz krótkołańcuchowych kwasów organicznych (C1 – C6), a także ditlenku węgla i wodoru. W tym etapie powstają również substancje odpowiedzialne za intensywny zapach: siarkowodór i amoniak. W skutek powstawania kwasów organicznych obserwuje się znaczne obniżenie odczynu (do pH = 5,5). Obniżenie pH wpływa niekorzystnie na przebieg procesu, ale powstające w końcowych fazach inne produkty buforują odczyn mieszaniny reakcyjnej, co powoduje utrzymanie pH w granicach 6,8-7,4. W fazie III odpowiednie gatunki bakterii rozkładają wyższe kwasy organiczne (głównie C3-C6) do prostszych substancji: kwasu octowego, ditlenku węgla i wodoru, które następnie mogą być przekształcone w metan. Rozkład kwasów tłuszczowych, alkoholi oraz kwasów organicznych powodują uwolnienie wodoru, który działa niekorzystnie na bakterie fazy octanogennej. Konieczna jest więc symbioza z autotroficznymi bakteriami metanowymi zużywającymi wodór. Faza ta decyduje o wydajności produkcji biogazu. Ostatnia faza zwana metanogenezą polega na przetwarzaniu przez bakterie metanowe produktów poprzednich faz: kwasu octowego, ditlenku węgla i wodoru na metan.

Do celów energetycznych nadaje się biogaz jeżeli zawartość metanu wynosi powyżej 40%. Przy mniejszej zawartości metanu może być wykorzystany w innych procesach technologicznych. Średnia wartość opałowa biogazu z odchodów zwierzęcych wynosi 23 MJ/m³ [10]. Wartość ta zależy głównie od zawartości metanu w gazie.

Należy zauważyć, że otrzymywanie biogazu odbywa się z produktów odpadowych, więc korzyść jest podwójna – degradacja odpadów i odnawialna

energia. Koszty wytwarzania biogazu związane są jednak z koniecznością budowy odpowiednich reaktorów fermentacyjnych.

Przykładem wdrożenia biogazowni rolniczej była instalacja na farmie w Duchnowie, która pracowała nieprzerwanie w latach 1993-1995, przy czym produkowany biogaz był wykorzystany jedynie do ogrzewania budynków. W omawianym czasie farma posiadała 1500 sztuk bydła, po 1995 roku z powodów ekonomicznych zawieszono hodowlą zwierząt. Aktualnie, pomimo że na farmie nie ma zwierząt hodowlanych, to produkcja kompostu jest wciąż kontynuowana. Instalacja na farmie obejmowała chlewnię, zbiornik gnojowicy, komory fermentacyjne, stację kompostowania, suszarnię oraz kocioł opalany biogazem.

Coraz częściej wytwórnie biogazu projektuje się przy oczyszczalniach ścieków, aby w procesie fermentacji rozkładać tworzące się osady ściekowe uzyskując jednocześnie biogaz jako alternatywne źródło energii.

Odrębnym aspektem otrzymywania biogazu jest gaz wysypiskowy. Szacuje się, że obecnie na świecie działa ponad 1000 instalacji do zbierania i energetycznego wykorzystania gazu wysypiskowego. Europejskim liderem w tej dziedzinie jest Wielka Brytania, gdzie już do 1998 r. moc zainstalowana na gazie wysypiskowym wynosiła ok. 175 MW energii elektrycznej. W Polsce do połowy lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku działało tylko kilka instalacji do wykorzystania gazu wysypiskowego ale w już do roku 2000 liczba ta zwiększyła się do ponad 20 obiektów. Najczęściej wdrożenia dotyczyły instalacji wytwarzających z biogazu wysypiskowego energię elektryczną. Moc zainstalowana na pojedynczych składowiskach odpadów z reguły nie przekraczała 400 kW. Po zebraniu pierwszych doświadczeń z wykorzystaniem gazu wysypiskowego należy oczekiwać, że w bliskiej przyszłości w Polsce uruchomione zostaną instalacje o większej mocy. Ciekawą alternatywą jest również dostarczanie gazu wysypiskowego do komunalnej sieci gazowej, czy wykorzystanie zebranego gazu jako paliwa do silników pojazdów a także wykorzystywanie gazu w różnego rodzaju procesach technologicznych.

1.1.3. Biopaliwa ciekłe

Zastosowanie paliw ciekłych, głównie ropopochodnych, w celu zasilania silników spalinowych jest od wielu lat podstawowym procesem, ale należy również zauważyć, że coraz częściej są one stosowane także w kotłach do wytwarzania energii cieplnej lub elektrycznej. Paliwa ciekłe posiadają wiele zalet, które dają im przewagę technologiczną nad paliwami stałymi. Najważniejsze z nich to:

- łatwość dozowania,
- lepsza możliwość tworzenia mieszanin z powietrzem,
- bardziej efektywne spalanie,
- łatwiejsza kontrola procesu,

- możliwość pełnej automatyzacji procesu już dla kotłów czy silników o małej mocy.

Przedstawione powyżej zalety powodują, że aktualnie w wielu gospodarstwach i przedsiębiorstwach funkcjonują zainstalowane małe piece służące do ogrzewania pomieszczeń oraz podgrzewania wody użytkowej pracujące przy wykorzystaniu oleju opałowego. Należy przy tym podkreślić, że urządzenia te są w pełni zautomatyzowane i praktycznie bezobsługowe.

Proces spalania paliw ciekłych w kotłach poprzedzony jest rozpyleniem paliwa w strumieniu powietrza, w skutek czego dochodzi do powstania palnej mieszanki o ściśle określonym składzie i dostarczeniu energii inicjującej proces spalania (np. iskra elektryczna). Dalszy proces jest już samorzutny, a kontrola polega na właściwym doborze proporcji mieszanki paliwowo-powietrznej oraz ilości dozowanego paliwa w zależności od zapotrzebowania energetycznego.

Niewątpliwą użyteczną zaletą paliw ciekłych jest możliwość prostego zastosowania ich do zasilania silników spalinowych. Proces ten w silnikach spalinowych przebiega nieco inaczej niż w kotłach energetycznych, gdyż w silnikach energia jest odbierana głównie w postaci pracy, a ciepło stanowi jedynie czynnik dodatkowy. Ze względu na różnorodność rodzajów silników i złożone zagadnienia termodynamiczne, omówieniu sposobów spalania paliwa w silnikach można by poświęcić odrębne prace.

Obecnie najpowszechniej stosowanymi paliwami ciekłymi są produkty fizykochemicznego przerobu ropy naftowej (benzyny i olej napędowy służące do zasilania silników oraz olej opałowy jako paliwo stosowane w kotłach do wytwarzania energii cieplnej). Jednakże z tych samych powodów, dla których pracuje się nad odnawialnymi substytutami paliw stałych pochodzenia kopalnego, również poszukuje się paliw ciekłych pochodzenia biologicznego. Zagadnienie to jest szczególnie istotne ze względu na szerokie zastosowanie paliw ciekłych w motoryzacji i transporcie – dziedzinach, które słusznie są wymieniane jako szczególnie uciążliwe dla środowiska.

Wśród biopaliw, które obecnie stosuje się jako substytuty paliw ropopochodnych lub dodatki do nich najczęściej wymienia się:

- oleje roślinne,
- estry metylowe kwasów tłuszczowych zwane popularnie biodieslem,
- bioetanol oraz etery jako produkty jego chemicznego przerobu,
- spirytus drzewny – biometanol,
- bioolej.

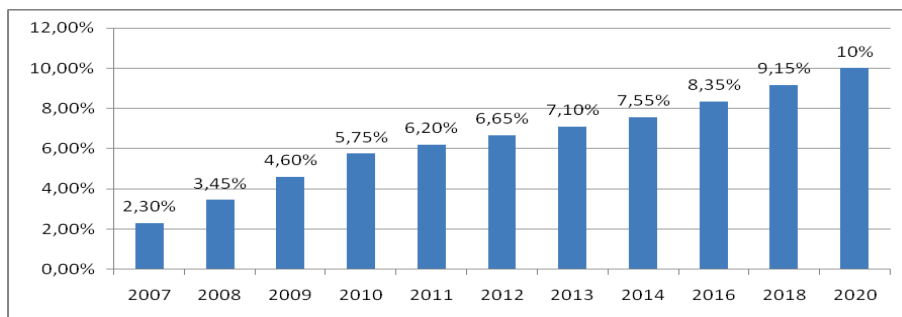
Początek regulacji prawnych dotyczących biopaliw ciekłych w Polsce miał miejsce w 2003 roku poprzez wprowadzenie w życie ustawy o biokomponentach stosowanych w paliwach ciekłych i biopaliwach ciekłych [11]. Ustawa ta stwarzała możliwość funkcjonowania agrorafinerii, które mogły produkować biodiesla na użytek gospodarstw rolnych. Należy w tym miejscu przypomnieć głośną dyskusję, jaka przetoczyła się wówczas przez kraj w związku z obowiązkowym dodatkiem 5% biodiesla do oleju napędowego. Od sierpnia 2006 roku obowiązuje w Polsce Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o

biokomponentach i biopaliwach ciekłych [12], która w sposób jednoznaczny definiuje pojęcie biopaliw. Ustawa ta z pewnymi zmianami (ostatnia nowelizacja w styczniu 2015 roku [13] funkcjonuje do dziś. Za biopaliwa ciekłe w myśl ustawy uznane zostały:

- a) benzyny silnikowe zawierające powyżej 5,0% objętościowo biokomponentów lub powyżej 15,0% objętościowo eterów,
- b) olej napędowy zawierający powyżej 5,0% objętościowo biokomponentów,
- c) ester, bioetanol, biometanol, dimetyloeter oraz czysty olej roślinny – stanowiące samoistne paliwa,
- d) biogaz – gaz pozyskany z biomasy,
- e) biowodór – wodór pozyskiwany z biomasy,
- f) biopaliwa syntetyczne – syntetyczne węglowodory lub mieszanki syntetycznych węglowodorów, wytwarzane z biomasy, stanowiące samoistne paliwa.

Ta sama ustawa określa jakie substancje możemy uznać za biokomponenty: bioetanol, biometanol, ester, dimetyloeter, czysty olej roślinny oraz węglowodory syntetyczne otrzymane z biomasy.

Ustawa oprócz wdrażania w życie rozwiązań zawartych w dyrektywach UE realizuje także zalecenia zawarte w rządowym dokumencie pt. „Polityka energetyczna Polski do 2025r.”. Ustawa wprowadza pojęcie Narodowego Celu Wskaźnikowego – określonego w procentach wartości energetycznej minimalnego udziału biokomponentów, w ogólnej ilości wprowadzanych na rynek paliw i biopaliw ciekłych.



Rys. 2. Ilość biokomponentów wprowadzanych w poszczególnych latach wynika z progów ilościowych zużycia biokomponentów określonych w Dyrektywie [14]

Zestawienie substancji, które już znalazły zastosowanie jako biopaliwa ciekłe, albo nad ich zastosowaniem prowadzone są badania, wraz ze źródłami pochodzenia oraz sposobami otrzymywania przedstawiono w poniższej tabeli [15].

Tabela 4. Źródła biopaliw płynnych i ich zastosowanie

Biopaliwo	Roślina	Proces konwersji	Zastosowanie
Bioetanol	zboża, ziemniaki, pseudozboża, topinambur	hydroliza i fermentacja	dodatek do benzyny
	buraki cukrowe, trzcina cukrowa, słodkie sorgo	fermentacja	
	uprawy energetyczne, słoma, Miscantus, rośliny trawiaste	obróbka wstępna, hydroliza i fermentacja	
Biometanol	uprawy energetyczne, Miscantus	gazyfikacja lub synteza metanolu	
Olej roślinny	rzepak, słonecznik, soja	-	dodatek do oleju napędowego
Biodiesel	rzepak, słonecznik, soja	transestryfikacja	dodatek lub substytut ON
Bioolej	uprawy energetyczne	piroliza	Substytut ON

Dla celów pozyskiwania energii cieplnej poprzez spalanie w kotłach energetycznych możliwe jest zaadoptowanie praktycznie każdego z wyżej wymienionych paliw pod warunkiem zastosowania odpowiednich urządzeń dozujących oraz dysz rozpylających. W praktyce o doborze rodzaju paliwa na etapie projektowania kotłowni decydującą rolę odgrywają głównie względy ekonomiczne, co powoduje, że wciąż dominuje stosowanie ropopochodnego oleju opałowego. Koszt alternatywnego biopaliwa jest z reguły tym wyższy, im wyższy jest jego stopień przetworzenia, nie należy zatem oczekiwać, że estry metylowe oleju rzepakowego będą tańsze od surowego oleju.

W aspekcie zastosowania biopaliw ciekłych do zasilania silników sprawa staje się o wiele bardziej skomplikowana, co wynika to z faktu, że współcześnie stosowane silniki są bardzo skomplikowanymi urządzeniami przystosowanymi fabrycznie do spalania paliw ropopochodnych – odpowiednio benzyny czy oleju napędowego. Paliwa kopalne różnią się wieloma istotnymi parametrami fizykochemicznymi od biopaliw (bioalkoholu, czy olejów roślinnych). Problem ten jest możliwy do rozwiązania na dwa sposoby: albo można zmienić budowę

silników i ich układów zasilających w taki sposób, aby możliwa była praca zarówno na paliwach tradycyjnych, jak i na biopaliwach, albo konieczna jest modyfikacja składu i właściwości naturalnych biopaliw, w taki sposób aby były możliwie zbliżone do paliw ropopochodnych.

Trudność pierwszej z metod polega na tym, że obecnie nie jest możliwe stosowanie w pojazdach silnika tylko na biopaliwo, z powodu małej dostępności czystych biopaliw w handlu. Dlatego też większość prac koncentruje się w kierunku wykorzystania drugiej metody. Skutkiem powyższego jest między innymi stosowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych (biodiesla) lub współspalanie mieszanki biopaliwa z paliwami ropopochodnymi. Dodawanie estrów do oleju napędowego lub alkoholi czy ich pochodnych do benzyny jest w Polsce usankcjonowany prawnie wspomnianą już ustawą o biopaliwach. Z resztą w przypadku benzyn niewiele osób wie, że wraz z pojawieniem się na rynku, benzyna bezołowiowa zawiera domieszkę pochodne bioalkoholi, które zastępując dodatek toksycznego czterotylku ołowiu zwiększa liczbę oktanową benzyn.

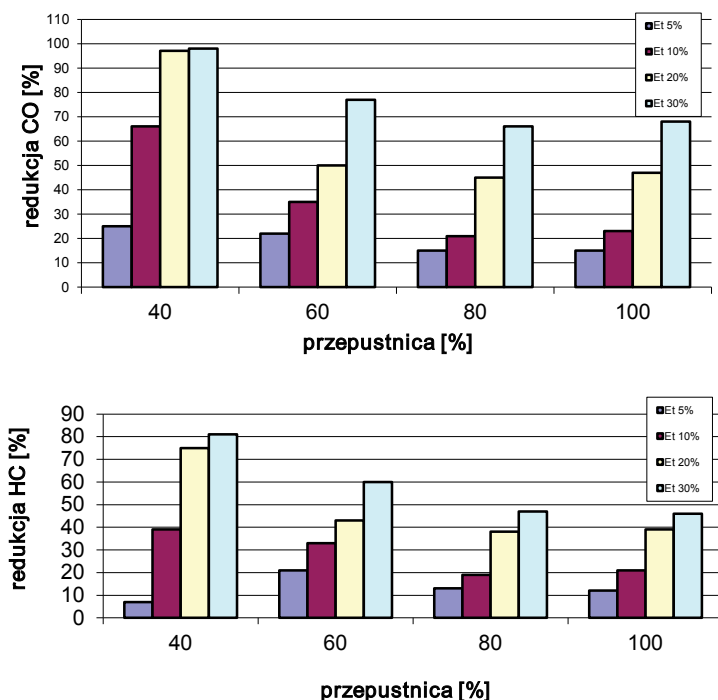
1.2.2.1. Alkohole

Stosowanie etanolu jako paliwa w silnikach spalinowych znane jest już od ponad stu lat. Powszechnie jest również stosowanie metanolu jako wysokooktanowego paliwa do napędzania silników samochodowych, czy motocykli wyścigowych. Aktualnie, gdy coraz intensywniej poszukuje się metod wykorzystania surowców odnawialnych (roślinnych czy zwierzęcych) zwraca się większą uwagę na możliwość wykorzystania alkoholi jako substytutów paliw czy dodatków do paliw dla silników benzynowych. Działania te mają na celu ograniczenie zużycia surowców nieodnawialnych, ale także redukcję emisji zanieczyszczeń do środowiska między innymi poprzez optymalizację procesu spalania.

Stosowanie alkoholi jako dodatków do benzyn wzbudzało i dalej wzbudza liczne kontrowersje. Dyskusja nad tym problemem jest niemal tak długa jak sam pomysł wykorzystania alkoholu jako paliwa. Już w latach 20-tych ubiegłego wieku dowiedziono pozytywny wpływ dodatku etanolu na jakość benzyn. Równolegle dyskutowano czy lepiej jako dodatek przeciwstukowy dodawać tetraetylo ołów czy właśnie alkohole. Wówczas zwyciężyła wersja dodatku ołowiowego, toteż przez blisko 50 lat jeździliśmy wykorzystując etylinę. Nazwę tą wylansowano, aby wprost nie mówić o benzynie z dodatkiem szkodliwego ołowiu. Po zaprzestaniu stosowania tetraetylo ołowiu powrócono do koncepcji dodatku związków tlenowych (głównie alkoholi), aby powiększyć liczbę oktanową benzyny.

Większość badań wykazuje pozytywny wpływ stosowania alkoholi jako dodatków do benzyn na środowisko. Stosowanie dodatku alkoholi wyraźnie podwyższa liczbę oktanową benzyny, poprawiając jej jakość, przy jednoczesnej eliminacji stosowania tetraetylo ołowiu, którego używanie przez kilkadziesiąt

lat spowodowało dużą emisję toksycznych związków ołowiu do środowiska. Ponadto zastosowanie alkoholu zmienia procentowy udział frakcji oddestylowanych w niższych temperaturach. Dla mieszanin zawierających 5, 10, 20, 30 % etanolu w benzynie zaobserwowano [16] radykalną redukcję emisji zarówno tlenku węgla jak i niespalonych węglowodorów o blisko 80% w stosunku do benzyn bez dodatku etanolu. Z kolei zawartość NO_x silnie zależy od parametrów pracy silnika a zwłaszcza od temperatury spalania. Wpływ dodatku alkoholu do benzyny na emisję różnych składników spalin na podstawie przytaczanych wyników badań przedstawia rysunek 3.



Rys. 3. Wpływ dodatku etanolu do benzyny na redukcję emisji CO i HC w spalinach (w porównaniu do czystej benzyny) [16]

Dowodzony pozytywny wpływ alkoholu na redukcję emisji zanieczyszczeń w spalinach związany jest z obecnością tlenu w cząsteczkach alkoholu. Dodatek etanolu do benzyny skutkuje zwiększeniem udziału tlenu w paliwie, co istotnie polepsza proces spalania.

Przez lata prowadzono wiele badań nad możliwością zastosowania alkoholi (głównie etanolu i metanolu) jako dodatków do paliw. Również w Polsce w latach siedemdziesiątych badania prowadzone na samochodach Fiat 126p i 125p [17] wskazują, obok wielu pozytywnych, na pewne niekorzystne zjawiska występujące podczas stosowania domieszek alkoholi do paliw. Zauważono, że mieszaniny alkoholi z benzyną w różnych proporcjach wykazują zdecydowanie

większą niż sama benzyna tendencję do pochłaniania wody. Może to szczególnie w niższych temperaturach powodować rozwarstwienie paliw na warstwę benzynową (o niższej liczbie oktanowej) oraz warstwę alkoholową zawierającą dużo wody (co przyspiesza korozję metalowych elementów silnika i układu paliwowego). Skutkiem tego jest pogorszenie parametrów pracy silnika, zwłaszcza po dłuższych okresach unieruchomienia pojazdu. Alkohole cechują się też wysoką prężnością par, co może skutkować ich odparowywaniem ze zbiorników zarówno w czasie eksploatacji jak i postoju, a w konsekwencji spadek liczby oktanowej paliwa. Zauważono także, że mieszaniny benzyny z alkoholem mogą powodować szybsze niszczenie gumowych elementów uszczelniających układ paliwowy. Należy zauważyć, że od czasu prowadzenia tych badań wyraźnie podniosła się jakość tworzyw używanych do wytwarzania uszczelek. W dzisiejszych konstrukcjach silników zamiast gumy stosuje się bardziej odporne tworzywa syntetyczne.

Pomimo wskazanych pozytywów stosowania alkoholi w paliwach dla środowiska, opisane powyżej problemy związane z wchłanianiem wody przez paliwa z dodatkiem alkoholu stawiają pod znakiem zapytania ich szersze zastosowanie. Według aktualnych danych stosowanie odwodnionego etanolu w benzynie w ilości do 5% nie stwarza zwiększonego zagrożenia dla silników pod warunkiem zastosowania odpowiednich stabilizatorów. Mieszanka taka została pozytywnie zaopiniowana przez większość producentów silników.

1.2.2.2. Etery jako biokomponenty

Zalety alkoholi jako paliw lub tlenowych dodatków do paliw, stały się bodźcem do poszukiwania innych sposobów ich wykorzystania w silnikach. Istotnym kierunkiem badań których wyniki zostały wdrożone jest zastosowanie alkoholi do syntezy odpowiednich eterów, które to zamiast czystych alkoholi następnie są dodawane do benzyn. Eterami które znalazły praktyczne zastosowanie są: eter metylo-tert-butyłowego (MTBE), stosowany jako tlenowy dodatek do benzyn od prawie trzydziestu lat [18], oraz eter etylo-tert-butyłowego (ETBE) i metylo-tert-amylowy (TAME).

MTBE produkowany jest w Polskim Koncernie Naftowym ORLEN S.A. w Płocku już od 1991 roku, a od 2001 roku zakład ten produkuje także się eter etylo-tert-butyłowy (ETBE) [19].

Związki te charakteryzują się, podobnie jak alkohole, wysoką liczbą oktanową, a co za tym idzie poprawiają efektywność spalania benzyny. W odróżnieniu od czystych alkoholi wykazują niższą prężność par i znacznie mniejszą rozpuszczalność wody i w wodzie. Dzięki tym zaletom benzyna nie mętnieje i nie ulega rozwarstwieniu nawet po dłuższym postoju. Zastosowanie eterów tert-butyłowych czy tert-amylowych jako komponentów do paliw pozwoliło na ostateczne wyeliminowanie tetraeroetylo ołowiu, jednocześnie istotnie obniżając emisję węglowodorów aromatycznych, tlenku węgla i tlenków azotu. Ponadto ze względu na wprowadzenie do benzyny eterów, które

nie zawierają siarki pośrednio spowodowano spadek emisji związków siarki do atmosfery.

Niewątpliwe zalety wynikające ze stosowania dodatków eterowych jako komponentów benzyn są wyraźne i bezsprzeczne w aspekcie ich wykorzystania w przemyśle motoryzacyjnym. Jest jednak i druga strona problemu - coraz częściej sygnalizuje się identyfikację eterów tert- butylowych w wodach powierzchniowych i gruntowych, w ściekach, w wodach burzowych, w powietrzu, a także w glebie [20]. Badania wody w Renie i Menie [21] wykazały obecność eterów na poziomie 200-250 ng/l w dolnym biegu rzek. Stężenie eterów wzrastało wraz z biegiem rzek. Jeśli weźmie się pod uwagę, że praktycznie nie istnieją dowody na to, iż etery tert-butyłowe czy amyłowe występują jako naturalne składniki środowiska, należy stwierdzić, że wykrywana ich obecność w ekosystemie jest skutkiem emisji eterów jako zanieczyszczeń, które co gorsza wykazuje tendencje wzrastającą. Dodatkowo ich stosunkowo wysoka trwałość w środowisku obojętnym oraz słaba biodegradowalność może przyczynić się do kumulacji eterów w wodach powierzchniowych czy gruntowych oraz ich migracji na duże odległości. Tym samym obszar zanieczyszczony benzyną zawierającą dodatki tlenowe ulegnie znacznemu powiększeniu. Powoduje to także, że koszty remediacji gruntu zanieczyszczonego benzyną mogą być istotnie wyższe w przypadku zawartości w niej dodatków eterowych. Ma to szczególne znaczenie tym bardziej, iż MTBE na podstawie badań na zwierzętach jest podejrzewany o działanie kancerogenne.

1.2.2.3. Bioolej

Stosunkowo mało znanym materiałem energetycznym jest bioolej, który powstaje w wyniku szybkiej pirolizy biomasy. Surowiec jest przepuszczany w czasie około jednej sekundy przez reaktor w temperaturze 400-600°C, a powstające wskutek reakcji pary związków organicznych są skraplane. Powstaje w ten sposób ciecz, która ma właściwości fizyczne zbliżone do oleju opałowego lub ropy naftowej (zależy to od rodzaju użytej biomasy i warunków prowadzenia procesu). Wartość opałowa wynosi średnio 50-60% wartości oleju napędowego [22]. Spalanie biooleju w odróżnieniu od bezpośredniego spalania stałej biomasy, nie powoduje powstawania popiołów. Ponadto podobnie jak w przypadku innych biopaliw, a w odróżnieniu do paliw kopalnych, praktycznie nie występuje emisja związków siarki. Zastosowanie biooleju może być analogiczne jak oleju opałowego: w kotłowniach, elektrociepłowniach, czy przydomowych piecach do ogrzewania budynków i wody użytkowej. Należy jednak zauważyć, że w związku z niższą wartością energetyczną jego zużycie w porównaniu do oleju opałowego będzie znacznie wyższe.

1.2.2.4. Oleje roślinne

Oleje roślinne próbowano zastosować do zasilania silników diesla jeszcze w XIX wieku. Zachęcała do tego ich dostępność oraz wartość opałowa porównywalna z wartością opałową produktów ropopochodnych. Jednakże bezpośrednie zastosowanie oleju roślinnego jako paliwa silnikowego powoduje szereg problemów wynikających z faktu, że niektóre właściwości fizykochemiczne olejów roślinnych istotnie różnią się od oleju napędowego (tabela 5).

Najczęściej jako negatywne cechy olejów roślinnych jako potencjalnych paliw wymienia się (w porównaniu do oleju napędowego): większą lepkość, mniejszą podatność na samoczynny zapłon i mniejszą lotność. Szczególnie zwraca się uwagę na parametr lepkości, która jest blisko dziesięciokrotnie wyższa niż dla oleju napędowego, a parametr ten ma istotne znaczenie dla prawidłowego dozowania paliwa i wytworzenie mieszaniny paliwowo – powietrznej. Większa lepkość może również powodować pogorszenie parametrów wtrysku, gdyż trudniej zachodzi rozpylanie paliwa [23]. Ponadto oleje roślinne w porównaniu z mineralnymi olejami napędowymi charakteryzuje większa ilość wiązań nienasyconych [24], co może mieć istotny wpływ na podatność tych surowców i produktów z nich otrzymanych, na reakcje uboczne: polimeryzacji i autooksydacji, które to w konsekwencji komplikują magazynowanie paliwa i pogarszają jego jakość i trwałość.

Tabela 5. Porównanie wybranych parametrów fizykochemicznych olejów roślinnych [25]

paliwo	wartość energetyczna kJ/kg	gęstość kg/m ³	lepkość (27 ^o C) mm ² /s	liczba cetanowa
olej napędowy	43350	813	4,3	47,0
olej słonecznikowy	39525	918	58,5	37,1
olej sojowy	39623	914	65,4	38,0
olej rzepakowy	37620	914	39,2	37,6
olej kukurydziany	37825	915	46,3	37,6

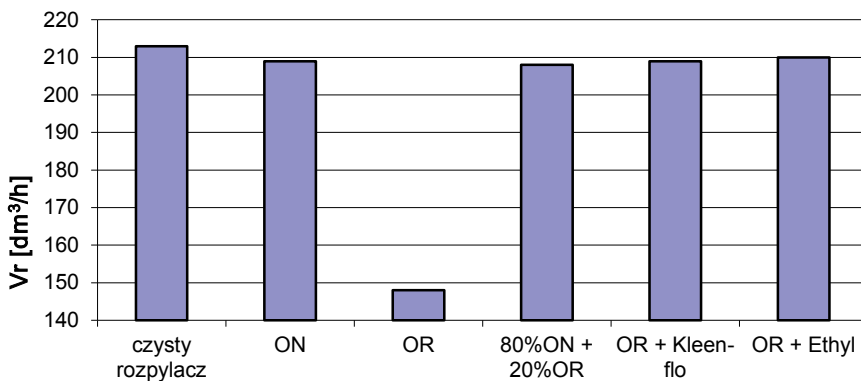
Jednocześnie należy zwrócić uwagę, że w olejach roślinnych mogą być obecne cząstki stałe których oddzielenie wymaga zmiany stosowanego filtra.

Wiele badań wskazuje, że zastosowanie olejów roślinnych powoduje przyspieszone zużycie silników. Jest to efektem faktu, iż spalanie czystych olejów roślinnych powoduje powstawanie większej ilości osadów węglowych i powłok lakowych w komorze spalania i na iglicach wtryskiwaczy. Związane jest to z wspomnianą już naturalną tendencją olejów roślinnych do polimeryzacji oraz pozostawianiem niespalonych resztek paliwa w studzienkach rozdzielaczy po zakończeniu wtrysku [26]. Konsekwencją tego jest zwiększone zanieczyszczenie komory spalania i wtryskiwaczy, co skutkuje zaburzeniami w pracy silnika, a także w dłuższej perspektywie zwiększa prawdopodobieństwo zatarcia tłoków.

Badania nad zastosowaniem oleju rzepakowego [27] jako paliwa w różnorodnych silnikach z zapłonem samoczynnym wykazały, że wpływ spalania oleju na trwałość silnika istotnie zależy od konstrukcji samego silnika. Silnik przeznaczony do małego samochodu z komorą wirową oraz silnik z wtryskiem bezpośrednim uległy uszkodzeniom po odpowiednio 255 i 155 godzinach testu na hamowniach, tymczasem silniki o dużych wymiarach cylindrów z wstępną i wirową komorą spalania przechodziły pomyślnie cały zaplanowany test (ponad 500 godzin). Inne badania przeprowadzono przy wykorzystaniu oleju palmowego w silnikach samochodowych o pojemności 2,7 dm³ [28]. Pojazdy uczestniczące w testach przejechały bez awarii silnika odległość 200 000 km. Co istotne, nie wykazano znaczących różnic w zużyciu elementów silnika zasilanego olejem palmowym w porównaniu do tego samego silnika zasilanego olejem napędowym. Stwierdzono także, że olej palmowy nie powoduje zjawiska rozcieńczenia oleju silnikowego ani nie prowadzi do szybszego zużycia części silnika.

Można zauważyć, że wyniki powyżej przytoczonych badań są diametralnie różne. Podczas wyciągania wniosków warto jednak pamiętać, że opisywane testy różniły się zarówno rodzajem użytego oleju, konstrukcją stosowanych silników jak i metodyką badań. Ogólne wnioski wynikające z wielu przeprowadzonych dotychczas testów potwierdzają, że do pracy na oleju roślinnym lepiej nadają się silniki o dużych rozmiarach cylindrów z dzielonymi komorami spalania; natomiast przy testach wykorzystujących silniki z bezpośrednim wtryskiem paliwa ujawniają się częściej problemy.

Możliwa jest istotna redukcja osadzania osadów węglowych poprzez zastosowanie mieszanin olejów roślinnych z olejem napędowym lub z alkoholami. Stosowanie mieszanin oleju z alkoholem metylowym zwiększa opóźnienie zapłonu oraz poprawia sprawność termodynamiczną silnika w porównaniu do zasilania czystym olejem roślinnym [29]. Alternatywną metodą redukującą powstawanie osadów węglowych na rozpylaczach jest zastosowanie specjalnych dodatków do paliwa. Porównanie przepustowości rozpylaczy, będącej pośrednio miarą ilości powstających w rozpylaczu osadów dla różnych paliw ilustruje rysunek 4.



Rys. 4. Porównanie przepustowości rozpylaczy po stosowaniu różnych mieszanin paliw. ON – olej napędowy, OR – olej rzepakowy. Zmniejszenie przepustowości jest proporcjonalne do ilości powstałych osadów [30]

Badania przeprowadzone z wykorzystaniem silnika AD3.152 zainstalowanego w samochodzie Tarpan, zasilanym mieszaniną 80% oleju napędowego i 20% oleju rzepakowego, podczas których poddano ocenie parametry eksploatacyjne silnika oraz własności trakcyjne pojazdu, nie wykazały znaczących różnic względem danych dla silnika zasilanego czystym olejem napędowym. Zaobserwowany nieznaczny wzrost zużycia paliwa w przeliczeniu na 100 km (9,3 l w porównaniu do 8,8 l dla czystego oleju napędowego – w warunkach jazdy miejskiej [30]) można wytłumaczyć niższą wartością energetyczną oleju rzepakowego (tabela 5).

Istotnym problemem, który utrudnia stosowanie olejów roślinnych jako paliw jest znaczny wzrost ich lepkości oraz mętnienie w niskich temperaturach. Powoduje to, że stosowanie paliw o dużej zawartości olejów roślinnych w okresie zimowym (szczególnie w naszych warunkach klimatycznych) jest praktycznie niemożliwe. Przeprowadzone badania [30] wykazały, że w niskich temperaturach występują poważne trudności z uruchomieniem silnika dla paliw o zawartości oleju rzepakowego powyżej 40%.

Wyniki większości badań określają optymalną zawartość oleju rzepakowego w paliwie do 20%. Zastosowanie czystych olejów roślinnych zamiast oleju napędowego lub paliw zawierających powyżej 20% olejów roślinnych powoduje, że konieczne jest dokonanie odpowiednich modyfikacji elementów silnika, w przeciwnym razie zwiększa się ryzyko szybszego zużycia silnika lub nawet jego uszkodzenia. Należy jednak podkreślić bardzo istotną i często podkreślaną zaletę paliw roślinnych - ich odnawialność, co przy uwzględnieniu ograniczonych zasobów ropy naftowej i gazu ziemnego może stanowić sposób na oddalenie w przyszłości widma kryzysu energetycznego.

Prowadzone na różnych silnikach badania [27] mające na celu porównanie składu spalin z oleju napędowego z olejem rzepakowym wskazują pewne

prawidłowości, lecz część parametrów zależy wyraźnie od konstrukcji użytego do testów silnika (tabela 6).

Tabela 6. Własności silników zasilanych naturalnym olejem rzepakowym (OR) w porównaniu z zasilaniem olejem napędowym (ON)

Silnik	A	B	C	D	E	F
Emisja CO	-	-	-	-	-	-
Emisja HC	--	-	+	--	-	-
Emisja NOx	+	0	+	+	+	0
Zadymienie spalin	+	+	0	+	+	+
Część rozpuszczalna cząstki	-	-	0	-	-	-
Emisja PM	+	+	-	+	--	--
Aldehydy i ketony	-	--	--	--	--	--
Węglowodory aromatyczne	-	-	-	--	--	--
Emisja WWA	++	++	-	-	--	-
Zapach spalin	-	-	-	-	-	-

++ OR wyraźnie lepszy niż ON, + OR lepszy niż ON,

0 OR równy ON, - OR gorszy niż ON, -- OR wyraźnie gorszy niż ON.

Zastosowanie oleju rzepakowego w miejsce oleju napędowego redukuje na ogół emisję tlenków azotu i zadymienie spalin oraz, co należy podkreślić znacznie obniża emisję tlenków siarki (oleje roślinne w odróżnieniu od olejów pochodzenia mineralnego praktycznie nie zawierają siarki). Emisja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), które są uznawane za związki kancerogenne, istotnie zależy od typu i parametrów pracy badanego silnika. Autorzy powyższych badań potwierdzają, że emisja WWA jest zwiększona się o 10 do nawet 140 % względem oleju napędowego w małych silnikach z bezpośrednim wtryskiem paliwa. W przypadku silników o dużych

rozmiarach cylindrów z dzielonymi komorami spalania obserwowano zmniejszenie emisji WWA o blisko 30% względem oleju napędowego. Emisja tych związków znacząco zależy również od obciążenia silnika (zmniejsza się wraz ze wzrostem obciążenia). Pozostałe parametry (CO, HC, aldehydy, zapach spalin) niestety w większości analizowanych przypadków są niekorzystne dla olejów roślinnych.

Biorąc pod uwagę zauważone powyżej problemy eksploatacyjne objawiające się niekorzystnym oddziaływaniem na większość silników oraz niewielkie korzyści ekologiczne w porównaniu do oleju napędowego można domniemywać, że szersze zastosowanie nieprzetworzonych olejów roślinnych jest możliwe jedynie pod warunkiem przystosowania silników specjalnie do spalania olejów roślinnych.

Oleje roślinne na obecnym etapie mogą być stosowane jako czynnik energetyczny w kotłowniach. Zastosowanie to jest determinowane aspektami ekonomicznymi, ale przy szerszym użyciu może w pewnych granicach wpływać na utrzymanie relatywnie niskiej ceny oleju opałowego pochodzenia mineralnego.

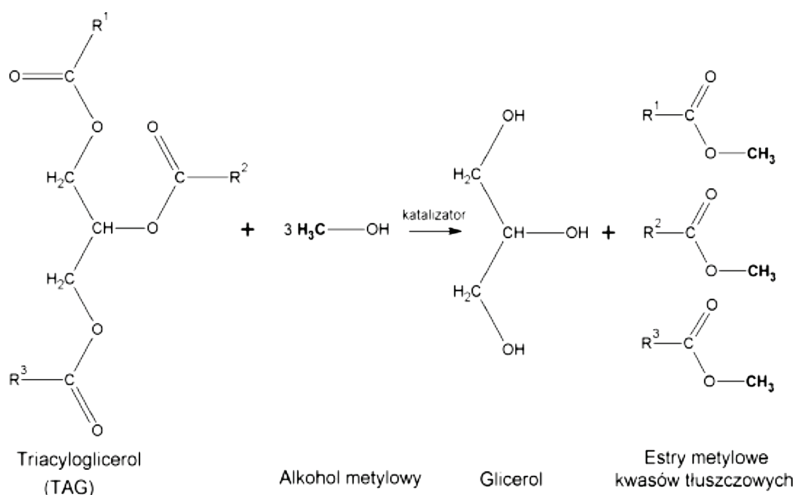
1.2. BIODIESEL – ESTRY METYLOWE KWASÓW TŁUSZCZOWYCH

Wobec problemów wynikających z bezpośredniego wykorzystania olejów roślinnych w istniejących silnikach, zwłaszcza spowodowanych sygnalizowaną w poprzednim rozdziale znaczną różnicą lepkości, prowadzi się modyfikację olejów polegającą na przeprowadzeniu głównego ich składnika – triglicerydu w estry alkilowe wyższych kwasów tłuszczowych. W tym celu tłuszcze zawarte w oleju poddaje się reakcji transestryfikacji metanolem lub etanolem wobec katalizatora. Produktami reakcji są estry metylowe lub etylowe kwasów tłuszczowych, gliceryna oraz niewielkie ilości mydeł.

Cechy fizyczne uzyskanego po tym procesie produktu, popularnie nazywanego biodieslem albo bioestrem są bardzo zbliżone do cech oleju napędowego.

1.2.1. Reakcja transestryfikacji

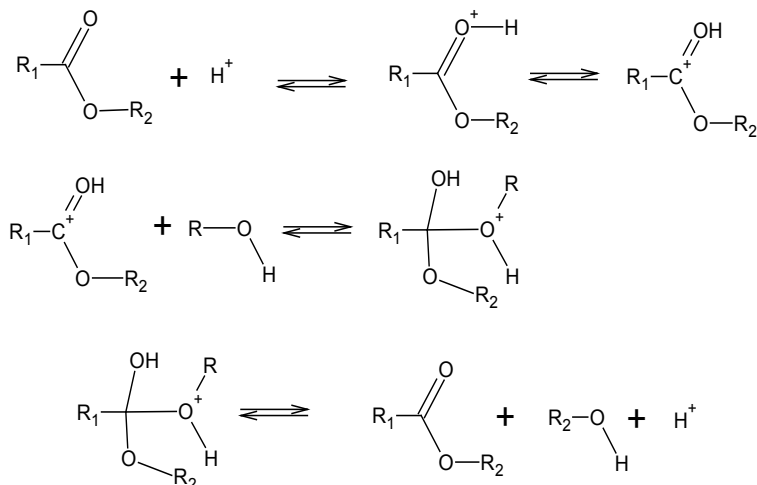
Estry metylowe kwasów tłuszczowych otrzymuje się w wyniku reakcji acylogliceroli z alkoholem metylowym. Jest to reakcja transestryfikacji, w wyniku której dochodzi do substytucji glicerolu grupami metylowymi. W uproszczeniu reakcję tą można przedstawić poniższym równaniem:



Proces ten jest z chemicznego punktu widzenia reakcją substytucji nukleofilowej w grupie karboksylowej i może przebiegać według jednego z dwóch poniżej przedstawionych mechanizmów w zależności od środowiska reakcji (użytego katalizatora) oraz warunków prowadzenia procesu.

1.2.2. Kataliza reakcji

Prowadzenie procesu transestryfikacji wymaga na ogół użycia katalizatora. Reakcję można prowadzić w środowisku kwaśnym lub alkalicznym. Mechanizm reakcji w środowisku kwaśnym został przedstawiony poniżej (rys. 5).

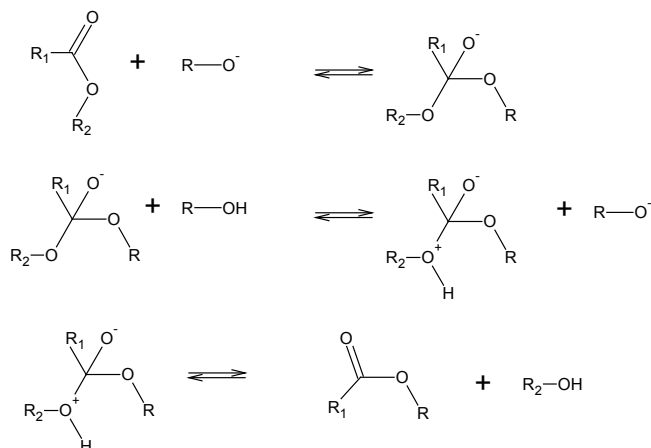


Rys. 5. Mechanizm reakcji transestryfikacji w środowisku kwaśnym

Katalizatory kwaśne wspomagają zarówno reakcję transestryfikacji, jak również uboczny lecz pożądaný proces estyfikacji wolnych kwasów tłuszczowych zawartych w oleju. Jest to niewątpliwa zaleta w przypadku stosowania jako surowca oleju zawierającego znaczne ilości wolnych kwasów tłuszczowych (np. odpadowego oleju posmażalniczego).

W związku z szybkim przebiegiem estyfikacji wolnych kwasów, prowadzenie transestryfikacji w środowisku kwaśnym wymaga stosowania wielokrotnego nadmiaru alkoholu metylowego (nawet w ilości 30:1 w stosunku do ilości stechiometrycznej) oraz wydłużenia czasu procesu nawet do 3 godzin. Wskazane jest także zastosowanie podwyższonej temperatury (optymalnie w okolicach temperatury wrzenia metanolu – 65°C) [31]. Wśród najistotniejszych tego typu katalizatorów należy wymienić przede wszystkim mocne kwasy mineralne: kwas siarkowy (VI) i kwas fosforowy, które stanowią szeroko dostępne i relatywnie tanie katalizatory możliwe jest także zastosowanie kwasów sulfonowych lub kwaśnych wymienniczy jonowych. Najpowszechniej stosowanym katalizatorem kwasowym jest kwas siarkowy (VI).

W przypadku zastosowania katalizatorów alkalicznych proces przebiega według mechanizmu przedstawionego poniżej (rys. 6).



Rys. 6. Mechanizm reakcji transestryfikacji w środowisku zasadowym

Wśród stosowanych katalizatorów alkalicznych można wymienić:

- wodorotlenki metali alkalicznych
- alkoholany,
- węglany sodu i potasu,

Aktywność katalityczna w poszczególnych grupach związków wzrasta wraz ze zwiększaniem się ich zasadowości, np. $NaOH > Ba(OH)_2 > Ca(OH)_2 > Mg(OH)_2$.

Ze względu na podobne właściwości zasadowe w reakcji transestryfikacji trójacylogliceroli, wodorotlenki sodowe lub potasowe mogą być stosowane zamiennie [32].

Wodorotlenki, najczęściej dostarczane są w postaci łusek, płatków lub mikrogranulek, należy przeprowadzić do roztworu metanolowego. W trakcie procesu roztwarzania wodorotlenków w alkoholu wydzielają się znaczne ilości ciepła (reakcja jest egzotermiczna), co w zależności od skali procesu może wymagać wyposażenia aparatury w wymienniki odbierające nadmiar ciepła [33].

Proces można prowadzić także przy wykorzystaniu katalizatorów alkoholanych w postaci CH_3ONa (metanolan sodowy) lub CH_3OK (metanolan potasowy). Ze względu na silną higroskopijność alkoholanych (w środowisku wodnym ulegają hydrolizie do alkoholu i wodorotlenku) prowadzenie procesu wymaga środowiska wolnego od wilgoci. Przeszkadzają również wolne kwasy tłuszczowe. Powoduje to konieczność dokładnego odkwaszania i suszenia oleju tuż przez reakcją [34]. Katalizatory alkoholane dostępne są w handlu w postaci gotowych roztworów metanolowych o stężeniach ok. 30-32%, które można dozować bezpośrednio do reaktora, w którym prowadzimy proces transestryfikacji [33].

Ciekawym sposobem poprawy czystości produktów może być zastosowanie katalizatorów heterogenicznych. Do najistotniejszych katalizatorów heterogenicznych można zaliczyć takie substancje jak: tlenki

metali ziem alkalicznych, zeolity, pochodne aminokwasów oraz żywice jonowymiennie. Główną zaletą zastosowania tego rodzaju katalizatorów w procesie transestryfikacji jest łatwość ich mechanicznego odseparowania z produktów końcowych a w efekcie otrzymanie gliceryny o mniejszej ilości zanieczyszczeń nieorganicznych.

W 2005 roku opracowano katalizator na bazie mieszaniny tlenków cynku i glinu, aktywny w procesie transestryfikacji olejów roślinnych. Również kompleksy zawierające cynę, wykazują relatywnie wysoką aktywność w porównaniu z homogenicznymi katalizatorami w zbliżonych warunkach prowadzenia procesu [31].

Ciekawym rozwiązaniem jest zastosowanie zeolitów i innych materiałów porowatych, które mogą stanowić nośniki dla konwencjonalnych katalizatorów. Pozwala to na osiągnięcie dużej powierzchni właściwej przy jednoczesnej wysokiej odporności termicznej. Proces dyfuzji może być kontrolowany za pomocą doboru właściwego rozmiaru porów zeolitu [35].

Oprócz tradycyjnych katalizatorów kwasowo-zasadowych spotkać można zastosowanie enzymów. Najczęściej stosowane katalizatory enzymatyczne stosowane w procesie transestryfikacji, w zależności od rodzaju używanego oleju to:

- Lipaza *Candida antarctica*, unieruchomiona na trwałym nośniku, odpowiednia dla surowców o niewielkiej ilości wody,
- Lipaza *Rhizopus oryzae* - wolna lipaza pozakomórkowa, stosowana dla surowców zawierających nawet do 4-30% wody.

Zaletą stosowania enzymów w procesie transestryfikacji jest brak nieorganicznych zanieczyszczeń w produktach reakcji pochodzących z ubocznych reakcji katalizatorów, oraz relatywnie niska temperatura prowadzenia procesu (30°C) pod ciśnieniem atmosferycznym. Niezbędne jest precyzyjne dozowanie metanolu z uwzględnieniem jego nieznacznego nadmiaru oraz niezbyt intensywne mieszanie, które zapobiega dezaktywacji stosowanego katalizatora. Relatywnie do katalizatorów nieorganicznych duże koszty enzymów oraz trudności z utrzymaniem odpowiednich warunków prowadzenia procesu są istotnym ograniczeniem w produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych z wykorzystaniem enzymówna większą skalę [36,37].

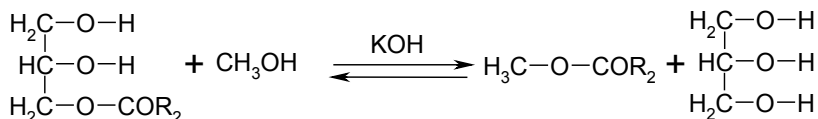
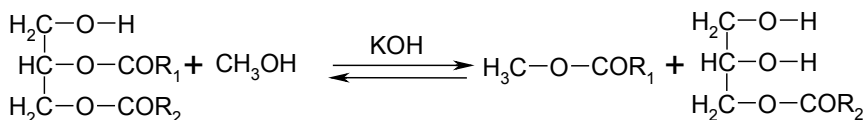
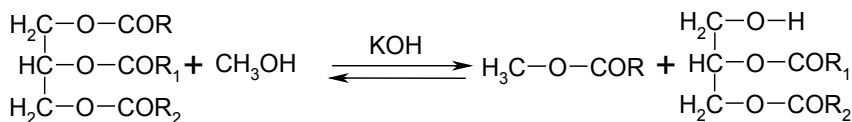
Transestryfikację można prowadzić również bez obecności katalizatora w warunkach nadkrytycznych dla metanolu. Zaletą tej metody jest brak ograniczeń zawartości wolnych kwasów tłuszczowych i wilgoci w surowcach. Zastosowanie wysokiej temperatury procesu w granicach 250-300°C oraz ciśnienia podwyższonego do 10-25 MPa wymaga zastosowania odpowiednio trwałej aparatury. Dzięki tej metodzie otrzymujemy produkt zawierający do 98% estrów już po krótkim czasie rzędu kilkunastu minut [31].

Przebieg reakcji w stanie nadkrytycznym trwa krótko (2-4 minuty) celem utworzenia jednolitej mieszaniny. Spowodowane jest to dość małą stałą dielektryczną metanolu w stanie krytycznym, a w konsekwencji dobrą mieszalnością reagentów.

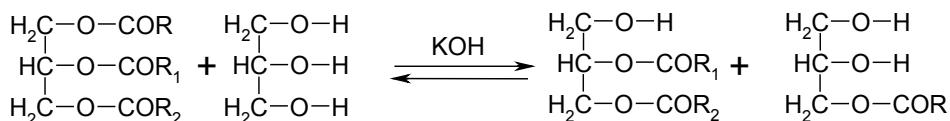
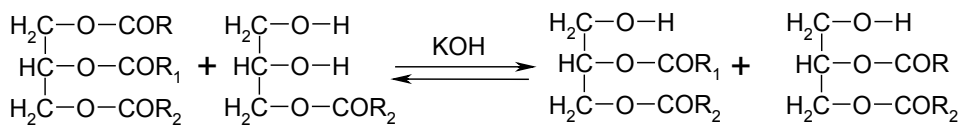
Proces ten jest niewątpliwie korzystny ze względu na brak zanieczyszczenia produktów reakcji solami nieorganicznymi pochodzącymi z katalizatorów. Ułatwia to proces oczyszczania produktów transestryfikacji, a szczególnie warstwy glicerynowej [36].

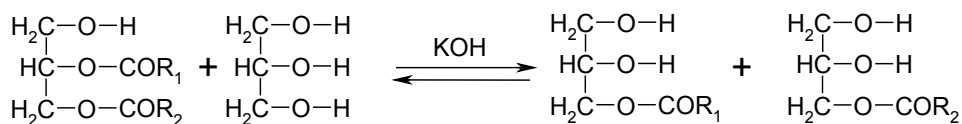
Niestety konieczność zastosowania wysokiego ciśnienia i temperatury skutkuje bardzo dużymi wymaganiami aparaturowymi oraz dużą energochłonnością procesu. Z uwagi na powyższe wady metoda ta może mieć zastosowanie jedynie w dużych wielkoskalowych instalacjach, a nie w małych agrorafineriach.

W rzeczywistości w procesie transestryfikacji służącym do otrzymywania biodiesla należy pamiętać, że podstawowym surowcem jest olej roślinny zawierający przede wszystkim trójglicerydy. W takim przypadku proces przebiega przez trzy kolejne etapy, które co należy podkreślić, są reakcjami równowagowymi:



Dodatkowo w procesie zachodzi szereg reakcji wtórnych mających wpływ na skład i właściwości wyprodukowanego biodiesla.





Wynika stąd, że produktem końcowym nie są tylko estry metylowe kwasów tłuszczowych i gliceryna, lecz również produkty uboczne (mono- i diglicerydy), nadmiar metanolu oraz inerty, które mogą występować w olejach. Produkty te nie spełniają wymogów ustawy o biopaliwach, więc nie powinny znajdować się w paliwie. Jednakże ze względu na równowagowy charakter reakcji transestryfikacji nie jest możliwa całkowita eliminacja tych zanieczyszczeń. Należy ponadto zauważyć, że ilość i skład biopaliwa jest zależny od warunków prowadzenia procesu (temperatura, czas, rodzaj katalizatora, proporcje między reagentami, itd.).

1.2.3. Właściwości biodiesla

Jako główną zaletę stosowania biodiesla wymienia się redukcję emisji toksycznych składników spalin, w których stwierdza się obniżenie zawartości tlenu węgla o 10-13%, węglowodorów o 20-25%, a cząstek stałych o 12-16% w porównaniu do tradycyjnego oleju napędowego. Za stosowaniem estrów jako alternatywnego paliwa dla silników o zapłonie samoczynnym przemawiają także: znikoma zawartość siarki, dobra biodegradowalność (ponad 90% w ciągu 21 dni) oraz brak toksycznego oddziaływania na skórę i drogi oddechowe. Czysty bioester jest w odróżnieniu od oleju napędowego cieczą bezpieczną pożarowo. Mieszaniny par estrów rzepakowych z powietrzem nie są wybuchowe. Klasyfikowane są poza III klasą zagrożenia pożarowego. Podczas gdy mieszaniny par paliw mineralnych są wybuchowe już przy bardzo niskich dolnych granicach wybuchowości (1-1,5 % vol.).

Stosowanie estrów zwiększa liczbę cetanową, gęstość, lepkość a także znacząco poprawia właściwości smarne paliwa, tym samym podwyższa czas eksploatacji silnika (1% objętości estrów dodawany do oleju napędowego powodował średnio wzrost smarności do 30%). Estry otrzymane z oleju rzepakowego posiadają wyższą liczbę cetanową (dodanie ich do oleju napędowego w ilości 20% vol. podwyższa liczbę cetanową mieszanki o blisko 3 jednostki).

Estry jako dodatki do olejów napędowych mogą być produkowane z każdego oleju roślinnego, teoretycznie nawet z oleju odpadowego pozostającego po smażeniu czy innych procesach stosowanych w technologii żywności.

Parametry fizyczne bioestru uzyskanego po transestryfikacji są zbliżone do cech oleju napędowego (tabela 7) [38].

Tabela 7. Właściwości estrów metylowych oraz oleju napędowego uzyskanego z przerobu ropy naftowej

paliwo	wartość energetyczna	gęstość	lepkość (27°C)	liczba cetanowa
	kJ/kg	kg/m ³	mm ² /s	
Olej napędowy	43 350	813	4,3	47,0
estry z oleju słonecznikowego	40 579	878	10,3	45,5
estry z oleju sojowego	39760	872	11,1	37,0
estry z oleju bawełnianego	40580	874	11,1	45,5
estry oleju rzepakowego[39]	37100	870	6,5	48,0

W porównaniu z nieprzetworzonymi olejami estry metylowe mają kilkukrotnie niższą lepkość i wyższą liczbę cetanową. Na uwagę zwraca również wyższa wartość energetyczna bioestrów.

Dotychczas przeprowadzono wiele badań, zarówno laboratoryjnych jak i w pojazdach, które miały ocenić przydatność zarówno czystego biodiesla jak i mieszanin biodiesel: olej napędowy do zasilania silników o zapłonie samoczynnym.

Badania [40] zastosowania biodiesla z oleju rzepakowego w małych silnikach z bezpośrednim wtryskiem paliwa wykazały, że ani czysty biodiesel, ani jego mieszanina w stosunku 1:1 z olejem napędowym nie zwiększają zużycia elementów silnika względem takiego samego silnika testowanego w analogicznych warunkach zasilanego czystym olejem napędowym. Nie stwierdzono również nadmiernej ilości osadów na wtryskiwaczach, co było przecież jednym z podstawowych problemów podczas stosowania nieprzetworzonych olejów. Niektóre publikacje [41] sugerują, że stosowanie

20% dodatku estrów do oleju napędowego zmniejsza zjawisko powstawania osadów w rozpylaczach.

Testy przeprowadzone z wykorzystaniem silników autobusowych [42] wykazały, że zawartość w paliwie do 30% biodiesla otrzymanego z oleju słonecznikowego nie pogarsza sprawności i parametrów pracy silnika. Badań z mieszaninami zawierającymi większą ilość estrów nie przeprowadzono. Należy podkreślić, że silnik wykorzystany do testów nie był uprzednio poddawany żadnym modyfikacjom. Badania prowadzono pod różnymi obciążeniami uwzględniając różne prędkości obrotowe pracy silnika. Zaobserwowano niewielki wzrost zużycia paliwa, co podobnie jak w przypadku nieprzetworzonych olejów wytłumaczyć można niższą wartością energetyczną estrów w porównaniu do oleju napędowego.

Badania prowadzone w Polsce [43] na silnikach samochodów Iveco oraz Mercedes Benz 123 zasilanych mieszaniną oleju napędowego zawierającą 33% estrów metylowych oleju rzepakowego potwierdziły bezawaryjną pracę silnika oraz stałość parametrów eksploatacyjnych w ciągu 10000 km pokonanych w różnych warunkach.

Część prowadzonych badań wskazuje jednak na możliwość nieznacznego rozcieńczenia olejów silnikowych podczas stosowania estrów kwasów tłuszczowych jako paliwa. Problem pojawia się szczególnie przy niskich obciążeniach silnika [44]. Jednakże inne badania, które prowadzono na silniku zainstalowanym w samochodzie Polonez Caro nie potwierdzają tych problemów. Nawet podczas długotrwałych testów rozcieńczenie oleju silnikowego nie przekroczyło dopuszczalnych wartości [45].

Doniesienia na temat oddziaływania korozyjnego biodiesla na metalowe elementy silnika oraz problemu trwałości elementów uszczelniających silnik są niejednoznaczne i zależą od cech konstrukcyjnych konkretnego silnika. Najczęściej problemy pojawiały się w starszych typach silników, gdzie elementy uszczelniające wykonywane były z gumy.

Co jest przyczyną tak wielu różnorodnych opinii na temat zastosowania biodiesla? Różnice w ocenach mogą wynikać zarówno ze stosowania do badań różnych typów silników pracujących w różnych warunkach i pod różnym obciążeniem.

Kolejnym istotnym elementem w ocenie estrów jest ich stosunkowo niska stabilność. Badania [46] wskazały, że otrzymane biokomponenty po roku magazynowania zmieniały istotnie swoje właściwości takie jak lepkość i liczbę jodową. Jest to efektem obecności podwójnych wiązań nienasyconych które mogą wchodzić w reakcje oligomeryzacji a także ulegać reakcji utlenienia. Istotne jest zatem określenie w jakich warunkach i przez jaki czas można przechowywać biodiesel aby nie doszło do znacznego pogorszenia jego jakości.

Należy jednak zauważyć, że badano estry pochodzące z olejów pochodzących z różnych roślin, które różnią się składem chemicznym, szczególnie zawartościami poszczególnych kwasów tłuszczowych nasyconych i nienasyconych (tabela 8).

Tym samym biodiesel otrzymany z różnych olejów będzie miał różnił się składem chemicznym, a co za tym idzie również parametrami fizykochemicznymi i trwałością.

Różnice w parametrach biodiesli mogą być spowodowane nie tylko odmiennym pochodzeniem olejów, lecz także warunkami prowadzenia procesu transestryfikacji, sposobem magazynowania, uprawy roślin oleistych czy nawet zastosowaną odmianą nasion [47].

Tabela 8. Procentowy udział kwasów tłuszczowych w różnych olejach [48]

Kwasy tłuszczowe identyfikowane w olejach	olej Jatropha	olej rzepakowy	olej sojowy
myristynowy	0,1	1	0,1
palmitynowy	14,1-15,3	3,5	11,4
stearynowy	3,7-9,8	0,9	3,2
arachidowy	0,3	0,4-2,4	0,2
behenowy	0,2	0,6-2,5	0,3-2,4
palmitolejowy	1,3	0-0,1	0,1-1
oleinowy	34,3-45,8	64,1	21,8
linolowy	29-44,2	12-22	54,9
linolenowy	0,3	7-9	8,3

Jak wykazują badania, skład olejów i ich właściwości fizykochemiczne mogą różnić się istotnie, nawet jeśli pochodzą z tej samej rośliny. Zależy to od wielu czynników, z których najistotniejsze to:

- źródło pochodzenia,
- metoda pozyskiwania,
- wstępna obróbka nasion.

Oleje pozyskane z nasion obłuszczonej na ogół cechują się wyraźnie wyższą liczbą kwasową, co w przypadku wykorzystania w procesie

transestryfikacji niekorzystnie wpływa na wydajność procesu, szczególnie gdy proces prowadzi się na zimno w obecności katalizatora alkalicznego.

Oleje pozyskiwane drogą ekstrakcji rozpuszczalnikowej odznaczają się również relatywnie wyższą liczbą kwasową w porównaniu do olejów tłoczonych. Należy także zwrócić uwagę na wyraźnie wyższą w przypadku olejów ekstrahowanych zawartość nadtlenków, co również nie jest korzystnym dla procesu transestryfikacji.

Zwiększenie zawartości nadtlenków wynika również z podgrzewania nasion rzepaku podczas procesu tłoczenia oleju.

Szczegółowe dane przedstawia Tabela 9.

Tabela 9. Wybrane właściwości olejów rzepakowych w zależności od sposobu wytwarzania [49]

Oleje		liczba kwasowa mg KOH/1g oleju	nadtlenki (liczba Lea)
tłoczone	z całych nasion	0,73	1,4
	z nasion obłuszczonych	0,78	1,5
	z całych nasion podgrzewanych	0,72	1,8
ekstrahowane	z całych nasion	0,89	2,3
	z wytlóków nasion obłuszczonych	1,59	2,5

Podobnie jak w przypadku gotowego biodiesla także czas magazynowania oleju może wpływać na jego parametry, gdyż podczas składowania mogą (szczególnie w niewłaściwych warunkach) zachodzić reakcje oligomeryzacji, hydrolizy i utleniania związane przede wszystkim z obecnością wiązań podwójnych w łańcuchach nienasyconych kwasów tłuszczowych. Jak można zauważyć (tabela 10) skład oleju po półrocznym magazynowaniu będzie różnił się od składu oleju świeżego.

Tabela 10. Liczby nadtlennkowe olejów rzepakowych [50]

Lp.	Czas przechowywania (miesiące)						
	0	1	2	3	4	5	6
1.	0,53	0,87	1,29	1,94	2,47	3,18	5,01
2.	0,59	0,98	1,59	2,12	2,86	3,67	5,30
3.	0,62	1,10	1,94	2,65	3,46	4,32	5,95
4.	0,58	0,94	1,48	2,02	2,69	3,41	5,06

Jak więc widać już na etapie pozyskiwania surowców do produkcji biopaliwa zauważalne są znaczące różnice, które mogą przekładać się na jakość i parametry fizykochemiczne otrzymanych estrów, a także na ich trwałość podczas późniejszego przechowywania.

Jeżeli weźmie się pod uwagę całą złożoność otrzymywania otrzymywania biodiesla (od uprawy surowców, poprzez pozyskanie oleju, rafinację, trans estryfikację i oczyszczanie produktu finalnego) i wielość parametrów, które teoretycznie mogą mieć wpływ na jego jakość, nie mogą nas dziwić skrajne opinie w ocenach wpływu zastosowania biodiesla na stan techniczny a także osiągi i parametry pracy silników.

Z zebranych wyników badań wynika wniosek o konieczności opracowania i wdrożenia szczegółowych wymogów i norm jakościowych zarówno w zakresie jakości dopuszczalności surowców, jak również jakości produktu finalnego. Wiąże się z tym również unifikacja metod i warunków produkcji czy w szczególności metod oceny jakości biodiesla lub jego mieszanin z olejem pochodzącym z przerobu ropy naftowej, które miały by znaleźć zastosowanie w zasilaniu silników.

Przeprowadzono również badania [51] nad wpływem ilości dodanego biodiesla na istotne parametry pracy silnika spalinowego. Do badań użyto dwa rodzaje biodiesla otrzymane z oleju słonecznikowego oraz z Canoli (kanadyjska odmiana rzepaku o niskiej zawartości kwasów). Wyniki tych badań przedstawiają tabela 11 oraz tabela 12.

Tabela 11. Wpływ udziału procentowego biodiesla otrzymanego z różnych olejów na parametry pracy silnika przy 1200 rpm [51]

Zawartość Biodiesla [%]	Moc [kW]	Moment obrotowy [Nm]	zużycie paliwa [kg/h]
Estry oleju słonecznikowego			
0	144	1142	32,9
20	145	1149	38,4
30	144	1143	33,6
40	143	1133	33,8
Estry oleju canola			
6	145	1154	32,9
20	145	1153	33,3
40	144	1146	34,0

Wnioski, które potwierdza większość prowadzonych badań, to potwierdzenie nieznacznego obniżenia mocy i momentu obrotowego silników spowodowane niższą wartością energetyczną biodiesla. Badania wskazują także na konieczność użycia depresatorów w przypadku zastosowania biodiesla jako paliwa silnikowego w niskich temperaturach.

Na podstawie analizowanych wyników można zaobserwować, że dodatek estrów do oleju napędowego w ilości powyżej 20% powoduje nieznaczny spadek momentu obrotowego i mocy silnika. Co istotne silnik pracujący na paliwie z dodatkiem 6 i 20 % biopaliwa osiąga zbliżoną, a nawet nieco wyższą moc i moment obrotowy niż w przypadku tego samego silnika zasilanego czystym olejem napędowym. Wiąże się to jednak z obserwowanym wzrostem zużycia paliwa. Wyniki te potwierdzają, że stosunkowo niewielki dodatek estrów kwasów tłuszczowych nie tylko nie pogarsza, lecz wręcz może nieznacznie poprawić osiągi silników.

Tabela 12. Wpływ udziału procentowego biodiesla otrzymanego z różnych olejów na parametry pracy silnika przy 2000 rpm [51]

Zawartość Biodiesla [%]	moc [kW]	moment obrotowy[Nm]	zużycie paliwa [kg/h]
Estry oleju słonecznikowego			
0	195	928	47,8
20	198	946	49,4
30	196	933	49,3
40	192	918	49,0
Estry oleju canola			
6	200	954	48,4
20	200	955	48,1
40	199	951	49,2

Dodatkowo z powyższego zestawienia wynika, że wpływ na osiągi silników ma nie tylko ilość dodanego biodiesla, ale również jego rodzaj co potwierdza wcześniejsze wnioski o zależności jakości biodiesla od zastosowanego do jego produkcji oleju. .

Wyniki badań Yusuf'a i współpracowników [52], w których również testowano wpływ dodatku estrów z oleju sojowego do oleju napędowego na właściwości energetyczne otrzymanej mieszanki potwierdzają wcześniej przedstawione rezultaty (tabela 13).

Na podstawie prezentowanych wyników można również zauważyć, że niewielki dodatek estrów oleju sojowego do oleju napędowego poprawia właściwości energetyczne paliwa. W analizowanym przypadku optimum osiągnięto gdy dodatek estrów wynosił około 10%. Podobnie jak w przytoczonych powyżej wynikach badań dodatek biodiesla w ilości przekraczającej 20% aż do zastosowania czystego biodiesla powoduje pogorszenie właściwości energetycznych paliwa i wzrost jego konsumpcji.

Tabela 13. Wpływ udziału procentowego biodiesla z oleju sojowego na właściwości mieszanki

parametr	Zawartość biodiesla z oleju sojowego w paliwie [%]						
	0	10	20	30	50	75	100
Moc (2100rpm) [kW]	189,5	197,2	192,9	186,3	167,9	154,5	132,5
Wartość energetyczna [MJ/kg]	45,5	44,78	44,31	42,93	41,95	40,98	40,07
Zużycie paliwa (2100 rpm) [kg/kWh]	0,302	0,300	0,305	0,312	0,338	0,357	0,366

rpm – obroty/min

Biorąc jednak pod uwagę niektóre sprzeczne doniesienia na temat wpływu dodatku biodiesla na szybsze zużywanie się elementów silnika oraz sygnalizowane problemy z rozruchem silnika w niskich temperaturach większość producentów silników zaleca, aby maksymalny dodatek estrów w paliwie nie przekraczał 5%. Jest to ilość, która według zdecydowanej większości ekspertów nie wpływa ujemnie na stan techniczny i parametry pracy silnika. Sygnowana przez największych producentów silników i samochodów na świecie Światowa Karta Paliw zaleca, by do konwencjonalnego oleju napędowego nie dodawać więcej niż 5% estrów. Są jednak wyjątki, np. Skoda i inni producenci samochodów w Czechach i Niemczech dopuszczają „czysty” biodiesel. Podobnie Peugeot, zezwala na dodatek do 30% estru w oleju napędowym. Jak również umożliwia rozruch silnika w temperaturze poniżej – 20°C.

Należy jednak zauważyć, że mniejszy dodatek estrów zmniejsza nie tylko potencjalnie niekorzystne efekty, lecz również redukuje korzystny wpływ biodiesla na skład spalin.

Badania przeprowadzone na dużych silnikach [53] wykazały, że w przypadku stosowania mieszanin oleju napędowego z biodieslem wpływ dodatku estrów na emisję poszczególnych związków w spalinach jest również proporcjonalny do zawartości biodiesla w paliwie (tabela 14).

Tabela 14. Wpływ dodatku biodiesla na emisje gazów

Zawartość estrów [%]	CO ₂ [g/kWh]	CO [g/kWh]	NO _x [g/kWh]	HC [g/kWh]
0	877	2,02	5,67	0,97
10	881	1,92	5,87	0,84
20	881	1,77	5,98	0,75
30	919	1,53	6,44	0,72
40	917	1,43	6,52	0,58

Dodatek do 50% estrów pochodzących z oleju słonecznikowego i oliwy z oliwek do paliwa stosowanego w dużych silnikach okrętowych [54] wpłynął na zmniejszenie emisji nie tylko tlenku węgla, niespalonych węglowodorów, cząstek stałych, ale także tlenków azotu. We wszystkich analizowanych przypadkach redukcja emisji zanieczyszczeń w spalinach była proporcjonalna do zawartości estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Nie odnotowano przy tym żadnych negatywnych zjawisk związanych z parametrami pracy silnika poza oczywistym wzrostem zużycia paliwa, co podobnie jak w poprzednich przypadkach daje się uzasadnić niższą wartością energetyczną estrów metylowych kwasów tłuszczowych w porównaniu do stosowanego w silnikach okrętowych ciężkiego oleju napędowego. Potwierdza to prawidłowość podobną do opisanego w poprzednim rozdziale spalania nieprzetworzonych olejów roślinnych wskazującą, że im większy silnik tym lepiej radzi sobie z paliwami pochodzenia roślinnego.

Zdecydowana większość badań potwierdza, że spaliny powstałe przy spalaniu biodiesla zawierają radykalnie mniej wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Wyniki te są szczególnie istotne z punktu widzenia ochrony środowiska i zdrowia, jako że ta grupa związków chemicznych wykazuje silne działanie toksyczne oraz potwierdzone jest ich działanie kancerogenne i mutagenne na organizm ludzki. Emisji tych związków powstających podczas procesu spalania wszelkich paliw nie da się całkowicie wyeliminować, jednakże w przypadku zastosowania biodiesla ilość tych zanieczyszczeń w spalinach jest kilkukrotnie mniejsza niż w przypadku zastosowania tradycyjnego oleju napędowego (tabela 15).

Tabela 15. Zawartość WWA w spalinach [55]

Zawartość w spalinach [ng/dm ³]	biodiesel z oleju <i>Brasica carinata</i>	biodiesel handlowy: Diesel-bi® (Włochy)	olej napędowy
WWA całkowite	1,560	1,745	8,365
benzo(a)antracen	0,055	0,050	0,255
benzo(a)piren	n.d.	n.d.	0,050
benzo(b,k,j)fluoranten	0,070	0,050	0,225

n.d – nie wykryto

Podobne wyniki wskazujące wyraźną redukcję emisji WWA do atmosfery podają różne źródła dla różnego rodzaju estrów i to praktycznie niezależnie od parametrów pracy silnika czy jego wielkości.

Obserwowano również, podobnie jak dla nieprzetworzonych olejów roślinnych radykalne zmniejszenie emisji związków siarki, co spowodowane jest niską (praktycznie zerową) zawartością siarki w olejach roślinnych oraz powstałym z nich biodieslu.

Tabela 16. Porównanie składu spalin powstałych podczas spalania biodiesla według różnych testów względem oleju napędowego przedstawia

składnik	źródło danych		
	[56]	[57]	[58]
CO	-10 – 30 %	- 0 – 40 %	- 0 – 40 %
niespalone węglowodory	-20 – 30 %	-20 – 50 %	- 0 – 40 %
NO _x	+10 %	+3 – 20 %	-7 do +5 %
cząstki stałe (PM)	bez zmian	- 0 – 70 %	-10 – 60 %
zadymienie spalin	- 40 %	-50 – 70 %	- 50 – 80 %

O ile redukcja emisji WWA czy niespalonych węglowodorów jest bezdyskusyjna, to w przypadku oceny emisji tlenków węgla i azotu podczas stosowania biodiesla rezultaty badań nie są tak jednoznaczne. Na ogół spalanie biodiesla powoduje nieznaczne zwiększenie emisji NO_x. Wyniki innych badań, gdzie użyto mieszanek estrów z olejem napędowym w różnych proporcjach wskazują, że emisja CO i NO_x w istotny sposób zależy od ilości biokomponentu w paliwie, a także od parametrów pracy silnika (tabela 17). Testy oznaczone kolejnymi numerami 1-6 różniły się tylko obciążeniem silnika oraz prędkościami obrotowymi [59].

Tabela 17. Zawartość CO i NO_x w spalinach

Lp.	olej napędowy	olej napędowy + 5% biodiesla	olej napędowy + 30% biodiesla
Zawartość CO [ppm]			
1	442,3	590,0	520,0
2	94,0	85,5	86,0
3	328,3	331,5	290,0
Zawartość NO _x [ppm]			
4	169,5	152,0	169,5
5	2149,3	2216,5	2289,5
6	169,2	160,5	174,5

Należy zwrócić uwagę na dużą zmienność składu spalin pod wpływem zmian warunków pracy silnika.

Podsumowując należy podkreślić, że skład spalin powstałych w procesie spalania estrów metylowych kwasów tłuszczowych z reguły jest korzystniejszy dla środowiska w porównaniu do stosowania mineralnego oleju napędowego. Wynika to przede wszystkim ze radykalnego obniżenia emisji substancji o znacznej szkodliwości takich jak WWA czy tlenki siarki.

1.2.4. Technologie otrzymywania

Wybór procesu technologicznego ma decydujący wpływ na ilość i jakość estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Ważnym elementem technologii jest wykonanie niezbędnych zabiegów w celu usunięcia z oleju związków zmniejszających jego przydatność do metanolizy, takich jak woda czy wolne kwasy tłuszczowe. Zakres obniżania zawartości niepożądanych związków w oleju wynika z przyjętej technologii i musi uwzględniać uwarunkowania ekonomiczne procesu.

Każda praktycznie technologia przetwarzania oleju roślinnego na estry metylowe kwasów tłuszczowych obejmuje szereg następujących po sobie etapów:

- eliminacja stałych zawiesin w procesie filtracji oraz przynajmniej częściowa rafinacja oleju,
- przygotowanie mieszaniny składającej się z metanolu i katalizatora w odpowiednich proporcjach z uwzględnieniem nadmiaru metanolu,
- właściwy proces transestryfikacji,
- rozdzielenie powstałych faz (najczęściej grawitacyjne),
- płukanie fazy estrowej wodą w celu oddzielenia soli nieorganicznych, mydeł, pozostałości katalizatora oraz innych substancji o dużej polarności,
- oddestylowanie nadmiaru metanolu,
- odwirowanie lub filtracja estrów w celu eliminacji zawiesin,
- zebranie fazy glicerynowej do dalszego zagospodarowania.

Podane powyżej etapy są typowe, jednak należy pamiętać, że w zależności od rozwiązań przyjętych w konkretnej instalacji, kolejność niektórych z nich może ulec zmianie, jak również mogą zostać wprowadzone dodatkowe operacje lub procesy.

Bardzo istotnymi etapami są: płukanie fazy paliwowej wodą lub parą wodną a także oddzielenie nadmiaru metanolu i wody w procesie destylacji oraz oczyszczenie poprzez wirowanie lub filtrację, gdyż etapy te mają istotny wpływ na jakość produktów końcowych.

Obecnie istnieje kilka technologicznych metod produkcji estrów kwasów tłuszczowych, które różnią się parametrami procesu takimi, jak:

- ciśnienie,
- temperatura,
- rodzaj stosowanego katalizatora [60],

Istnieją dwie podstawowe technologie produkcji biopaliwa z olejów roślinnych - zimna i gorąca. Produkcja biodiesla może przebiegać w sposób okresowy lub ciągły. W praktyce metoda ciągła stosowana jest w dużych instalacjach pracujących w technologii gorącej.

1.2.4.1. Technologia zimna

Technologia tego typu jest realizowana w małej skali w agrorafineriach i zakładach, w których produkcja nie przekracza 500 ton biopaliwa rocznie. Proces przeprowadza się w zakresie temperatur 20-70°C najczęściej wykorzystując katalizator alkaliczny. Z uwagi na niewielką skalę procesu oraz prostą aparaturę, technologia ta pracuje w sposób okresowy. Zależnie od zakresu stosowanej temperatury możemy wyróżnić dwie grupy procesów [62]:

- Proces prowadzony w temperaturze zbliżonej do 20°C. Zaletą procesu jest jego niski koszt związany z małymi nakładami energetycznymi oraz prosta aparatura. Jednakże niska temperatura wymaga zastosowania większej ilości katalizatora niż w procesie przeprowadzonym w wyższej temperaturze, co powoduje że rozdział produktów przebiega wolniej i jednocześnie powstają większe ilości odpadów i ścieków (zwłaszcza warstwa glicerynowa zawiera więcej zanieczyszczeń związanych z pozostałościami katalizatora).

- Drugim sposobem jest prowadzenie procesu w podwyższonej temperaturze, tzn. ok. 60-70°C. W przypadku podniesienia temperatury możemy zastosować nieco mniejszą ilość katalizatora niż w procesie przeprowadzonym w niższej temperaturze bez obniżenia wydajności reakcji, jednak konieczność utrzymywania wyższej temperatury powoduje zwiększenie zapotrzebowania energetycznego procesu.

Jednostopniowy proces transestryfikacji pozwala na uzyskanie 93-94% stopnia konwersji. Aby uzyskać wyższy stopień przereagowania na ogół wskazane jest zastosowanie dwu- lub trzy stopniowego procesu. Polega on na ponownym dodaniu mieszaniny metanolu z katalizatorem do otrzymanej uprzednio warstwy estrowej i powtórzenie kolejnych etapów procesu.

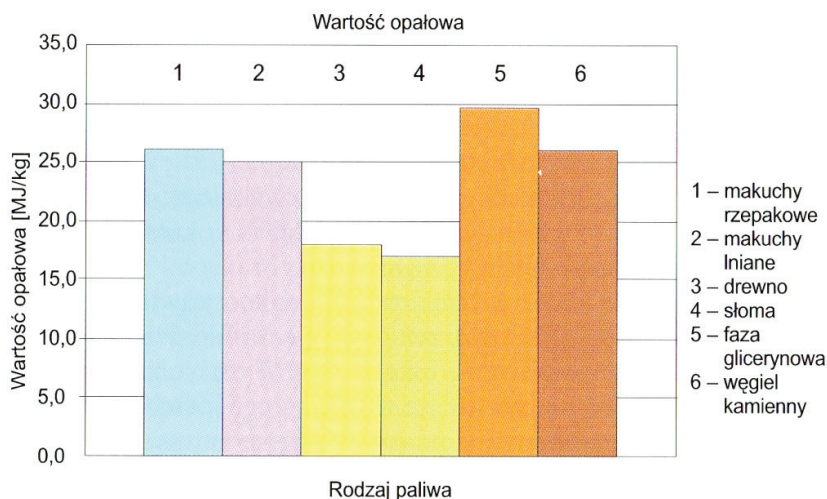
1.2.4.2. Technologia gorąca

Technologia gorąca wymaga prowadzenia reakcji transestryfikacji w temperaturze 240°C i pod ciśnieniem około 10 MPa. Metoda ta przystosowana jest do stosowania katalizatorów kwasowych lub pracuje bezkatalitycznie w stanie nadkrytycznym dla metanolu. Wymaga to dostępu do taniej energii cieplnej, a także dużego nadmiaru metanolu. Pamiętać należy jednak, że metanol ten może być łatwo oddzielony z produktów i kierowany ponownie do procesu. Technologia gorąca realizowana jest w zakładach chemicznych o dużej skali produkcji. Umożliwia duże wydajności wytwarzania biopaliwa (ponad 1000 ton rocznie), co z kolei gwarantuje obniżenie kosztów jednostkowych [34]. Należy podkreślić, że zastosowanie tej metody implikuje konieczność poniesienia znacząco większych nakładów aparaturowych, gdyż wymaga stosowania reaktorów przystosowanych do wysokiej temperatury i ciśnienia. Technologia gorąca ze względu na zastosowaną aparaturę oraz dużą skalę produkcji pracuje na ogół w sposób ciągły.

1.3. WARSTWA GLICERYNOWA – PRODUKT UBOCZNY

Obok biopaliwa otrzymujemy nie, jak mylnie podają niektóre źródła glicerynę, która mogłaby stanowić cenny produkt dla przemysłu (farmacja, kosmetyki, materiały wybuchowe), ale mieszaninę wielu substancji których głównym składnikiem jest gliceryna. Większość publikacji niewiele mówi o produktach ubocznych powstających przy produkcji biodiesla - to jest warstwy glicerynowej i mydeł. Wykorzystanie czy utylizacja warstwy glicerynowej w wielu opracowaniach jest pomijane, ewentualnie sygnalizowane hasłem „glicerynę zagospodaruje przemysł kosmetyczny”, co również jest sporym uproszczeniem problemu. Jeżeli poważnie myślimy o produkcji i zastosowaniu biopaliw na bazie estrów metylowych kwasów tłuszczowych na skalę przemysłową, szczegółowa analiza i rozwiązanie problemu zagospodarowania odpadowej warstwy glicerynowej oraz mydeł jest koniecznością ze względów zarówno ekonomicznych, jak i ekologicznych. Prosty bilans procesu wskazuje, że wyprodukowanie 1 Mg biodiesla, związane jest równocześnie z wydzieleniem blisko 200 kg warstwy zawierającej od 30-70% gliceryny i około 10 do 15 kg mydeł.

W jej skład wchodzi także fosfolipidy, mono- i diglicerydy, mydła, metanol, katalizator użyty w procesie transestryfikacji, tokoferole i inne składniki. Faza ta jest bezwonna i cechuje się silnymi właściwościami higroskopijnymi. Gęstość warstwy glicerynowej waha się w granicach około 1,05 kg/dm³. Warstwa ta cechuje się również relatywnie wysoką wartością opałową (rys. 7).

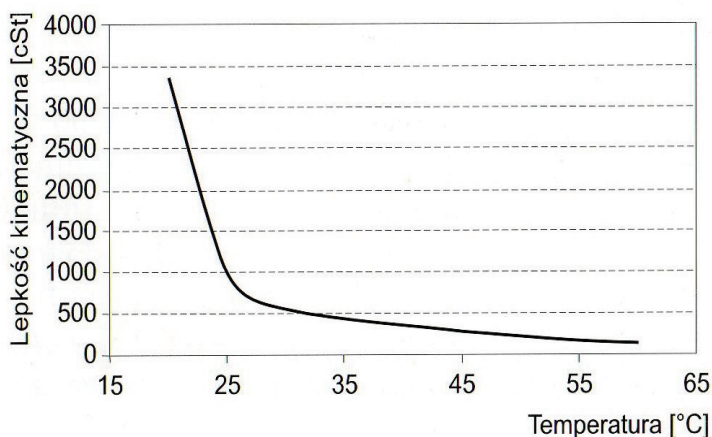


Rys. 7. Wartość opałowa fazy glicerynowej i innych produktów ubocznych powstających podczas produkcji biodiesla

Zawartość wolnej gliceryny we frakcjach glicerynowych waha się w bardzo szerokim zakresie od około 30 do ponad 60%, 10-20% metanolu i do 50% mieszaniny mydeł i estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Jest to produkt uboczny, który w przypadku rozwoju skali produkcji biodiesla powstawać będzie w znacznych ilościach i może stanowić potencjalne źródło wielu cennych substancji.

Pod względem ekologicznym faza glicerynowa może powodować istotne zagrożenie dla środowiska naturalnego w przypadku przedostania się do ścieków, co wynika przede wszystkim z faktu dużego ładunku BZT, jak również toksyczności zawartego w niej alkoholu metylowego. Dlatego przed ewentualnym odprowadzeniem do ścieków konieczne jest jej oczyszczenie. Zawartość wolnego glicerolu w fazie glicerynowej cechuje się znaczną zmiennością i uzależnione jest zarówno od rodzaju użytego oleju, jak i warunków technologicznych prowadzenia transestryfikacji [61]. Również magazynowanie fazy glicerynowej przez dłuższy czas implikuje problemy, gdyż już po kilku tygodniach magazynowania może ona przechodzić z postaci płynnej do półtłustej, przypominając niekiedy konsystencję smaru.

Wartość lepkości kinematycznej frakcji glicerynowej istotnie zależy od temperatury. Lepkość wraz ze wzrostem temperatury maleje, przy czym najmocniej jest to widoczne w przedziale do 25°C. Pokazuje to rysunek 8.



Rys. 8. Zależność lepkości kinematycznej fazy glicerynowej od temperatury [62]

W procesie transestryfikacji w środowisku alkalicznym nieuniknione jest powstawanie soli kwasów tłuszczowych - mydeł. Powstają one jako produkt uboczny reakcji wolnych kwasów tłuszczowych z katalizatorem. Wolne kwasy tłuszczowe występują w naturalny sposób w olejach roślinnych w nieznacznym

ilościach, mogą również powstawać w reakcji hydrolizy triacylogliceroli. Reakcja ta może zająć jeszcze w ziarnie rzepakowym uszkodzonym w czasie zbiórki, może także zachodzić podczas przechowywania oleju zawierającego wodę. Najwięcej wolnych kwasów tłuszczowych powstaje jednak w olejach odpadowych (posmażalniczych).

Wchodzące w skład odpadowej gliceryny mydła mogą zostać odseparowane od glicerolu w procesie wirowania lub też grawitacyjnie, co wymaga więcej czasu, ze względu na fakt, że cechuje je niższa rozpuszczalność i wyższa od glicerolu gęstość.

Przeprowadzenie wstępnej mechanicznej separacji mydeł od warstwy glicerynowej powoduje, że mniejsze ilości kwasu zużywa się później do wykwaszenia ich pozostałości w warstwie glicerynowej. Powoduje to, że po wykwaszeniu produkt jest bardziej stężony (zawiera ok. 85% gliceryny) i zawiera mniej substancji nieorganicznych, które na ogół zawarte są w mydłach (do 0,2% popiołu) [61]. Poza glicerolem i mydłami w warstwie glicerynowej występują monoglicerydy, diglicerydy, metanol, woda, katalizator, substancje inertne zawarte w olejach np. barwniki.

1.3.1. Gliceryna

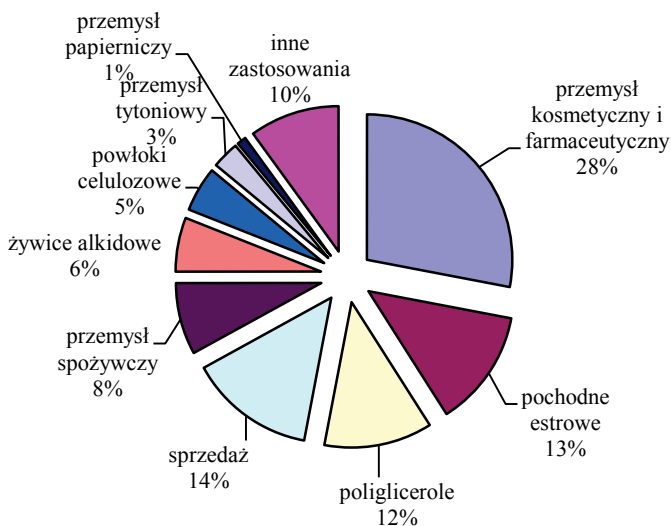
Gliceryna w czystej postaci jest najprostszym alkoholem triwodorotlenowym o sumarycznym wzorze $C_3H_8O_3$. Właściwą nazwą chemiczną gliceryny jest propanotriol-1,2,3, funkcjonuje również zwyczajowa nazwa glicerol. Masa cząsteczkowa glicerolu to 92,1u. W czystej postaci jest to bezwonna, ciecz o syropowatej konsystencji i słodkawym smaku. Nie jest substancją niebezpieczną, toksyczną, nie posiada właściwości drażniących. Jako czysta substancja jest stabilna podczas składowania oraz nie stwarza zagrożenia w przypadku uwolnienia do środowiska.

Dobrze rozpuszcza się w wodzie i niższych alkoholach alifatycznych (praktycznie w każdych proporcjach). Dodanie glicerolu do wody powoduje obniżenie temperaturę krzepnięcia mieszaniny. Posiada ona też właściwości higroskopijne [63]. Nie rozpuszcza się w rozpuszczalnikach węglowodorowych, eterze czy chloroformie. Temperatura topnienia wynosi $18^{\circ}C$, a temperatura wrzenia $290^{\circ}C$. Stosunkowo wysoka temperatura topnienia sprawia, że w niższych temperaturach znacząco wzrasta lepkość mieszanin zawierających glicerol, co pokazał rysunek 8.

Czysty glicerol ma szereg zastosowań jako surowiec wykorzystywany w licznych dziedzinach przemysłu. Dzięki temu wiele osób twierdzi, że każda ilość glicerolu znajdzie zastosowanie w przemyśle, Tymczasem zużycie glicerolu w Polsce szacuje się na nieco ponad 6 tys. Mg rocznie, przy czym spora część tego surowca pochodzi z importu. Ilość ta w przybliżeniu odpowiada zawartości czystego glicerolu w 60-70 tys. Mg oleju roślinnego. Zatem przy rozwoju produkcji biodiesla na taką ilość można potencjalnie

szacować rynek zbytu na glicerol pochodzący z procesu transestryfikacji tłuszczów.

Biorąc jednak pod uwagę wykorzystanie gliceryny w różnych gałęziach przemysłu [64], należy podkreślić, że w większości zastosowań jest to surowiec któremu stawiane są określone, a często rygorystyczne, wymagania jakościowe, których z pewnością nie jest w stanie spełnić produkt uboczny produkcji biodiesla - nieoczyszczona warstwa glicerynowa.



Rys. 9. Zapotrzebowanie na glicerynę przez różne gałęzie gospodarki

Z powyższego zestawienia jednoznacznie wynika, że blisko 30% całego zapotrzebowania na glicerynę przypada na przemysł farmaceutyczny i kosmetyczny. Są to te gałęzie przemysłu w których wspomniane w poprzednich rozdziałach domieszki zawarte w surowej warstwie glicerynowej praktycznie uniemożliwiają jej stosowanie.

Przykładem zastosowania glicerolu w przemyśle farmaceutycznym jest jego estrowa pochodna powstająca w reakcji z kwasem azotowym tzw. nitrogliceryna, która znalazła zastosowanie jest jako lek nasercowy stosowany w chorobie wieńcowej. Gliceryna po podaniu dożylnym działa jako lek obniżający ciśnienie śródczaszkowe i śródgałkowe. W branży farmaceutycznej glicerol znajduje także zastosowanie w procesie powlekania rozpryskowego tabletek czy granulek (jako plastyfikator).

Glicerol w przemyśle farmaceutycznym stosuje się na ogół w postaci roztworu wodnego o stężeniu 86%. Roztwór taki musi odznaczać się wysokim stopniem czystości zarówno pod względem chemicznym jak i mikrobiologicznym. Glicerol stosowany w produkcji medykamentów musi spełniać ściśle określone wymogi (tabela 18).

Tabela 18. Wymagania fizykochemiczne dla gliceryny o czystości farmaceutycznej [65, 66]

L.p.	Parametr	Farmakopea Polska V.1993 r.	British Pharmacopoeia 2002 r.
1	Glicerol, %	84,0-88,0	83,5-88,5
2	Woda, %, max	-	12-16
3	pH roztworu wodnego 1:6	6,5-7,5	-
4	Współczynnik załamania światła, n _{20D}	1,454-1,459	1,449-1,455
5	Gęstość	1,224-1,235	-
6	Kwasowość/alkaliczność, ml 0,1M NaOH, max	0,2	0,2
7	Chlorki, µg/g, max	10 µg/g	10 ppm
8	Siarczany, µg/g, max	50	-
9	Metale ciężkie (Pb), µg/g	10	5 ppm
10	Chlorowcopochodne organiczne, ppm, max	wg wzorca	30
11	Popiół siarczanowy, %, max	0,5 µg/g	0,01
12	Popiół siarczanowy, %, max	0,5 mg/g	0,01

Biorąc pod uwagę powyższe standardy surowa frakcja glicerynowa powstająca w procesie transestryfikacji olejów roślinnych nie jest w stanie bez dodatkowych procesów oczyszczających spełnić wymagań stawianych przez przemysł farmaceutyczny.

W przemyśle kosmetycznym glicerynę stosuje się jako substancję nawilżającą. Z racji jej higroskopijnych właściwości, pochłania ona cząsteczki wody zawarte w powietrzu. W kremach i innych kosmetykach cząsteczki wody gromadzą się na powierzchni skóry zwiększając jej elastyczność. Dodatkowo glicerol stosuje się jako dodatek do mydeł oraz past do zębów.

W branży spożywczej gliceryny używa się w wyrobach piekarniczych jako środka nawilżającego, zapobiegającego starzeniu się pieczywa. Ponadto dobra mieszalność z wodą i wieloma innymi substancjami o charakterze polarnym powoduje, że gliceryna dobrze sprawdza się jako rozpuszczalnik barwników, substancji aromatyzujących, czy poprawiający konsystencję dodatek do lodów (w wyrobach zamrożonych daje odczuć ciepło podczas konsumpcji) czy likierów. W procesach zamrażania powoduje opóźnienie krystalizacji cukrów. Poliglicerole i ich pochodne wykorzystywane są jako ważny dodatek w produkcji margaryn.

Podobnie jak w branży farmaceutycznej, również glicerol używany w przemyśle kosmetycznym i spożywczym musi spełniać wymogi normatywne, co ilustruje tabela 19.

Tabela 19. Wymagania fizykochemiczne dla gliceryny spożywczej i kosmetycznej [67, 68]

Lp	Rodzaj oznaczenia	Gliceryna spożywcza wg Food Chemical Codex 3th ed.	Gliceryna do wyrobów kosmetycznych BN-87/6026-78
1	2	3	4
1	Zawartość glicerolu, % m/m, min	95	90
2	Przeźroczystość	-	całkowita
3	Zapach	-	słaby, swoisty
4	Odczyn	-	obojętny
5	Akroleina, glukoza i związki amonowe, %, max	0,003	-
6	Arsen, ppm, max	3	brak

cd. tabeli 20

1	2	3	4
7	Organiczne chlorowcopochodne (w przeliczeniu na Cl), % m/m, max	0,003	-
8	Barwa	wg wzorca	-
9	Barwa w skali jodowej mg J2/100 ml roztworu, nie więcej niż	-	2
10	Kwasy tłuszczowe i estry (w przeliczeniu na kwas C4) %, max	0,1	
11	Kwasy tłuszczowe i żywiczne	-	brak
12	Metale ciężkie (w przeliczeniu na Pb), ppm, max	5	5
13	Pozostałość po spaleniu, % m/m, max	0,01	0,01
14	Gęstość, g/cm ³ , min	1,249	-
15	Liczba zmydlenia, mg KOH/g, max	-	0,7
16	Substancje redukujące	-	brak
17	Siarczany, ppm, nie więcej niż	-	50
18	Chlorki, ppm, nie więcej niż	-	10
19	Żelazo, ppm, nie więcej niż	-	2
20	Wapń, ppm, nie więcej niż	-	10
21	Siarczki	-	brak
22	Szczawiany	-	brak

Wspomniane wcześniej właściwości nawilżające czystego glicerolu wykorzystuje się również w branży tytoniowej. Aby zapobiegać kruszeniu się liści tytoniu, spryskuje się je glicerolem. Ponadto przy produkcji filtrów papierosowych używa się octanów gliceryny w charakterze plastyfikatorów [69].

Wspomniana uprzednio nitrogliceryna stosowana jest nie tylko jako farmaceutyk, lecz pełni również istotną rolę w przemyśle zbrojeniowym jako silny materiał wybuchowy stosowany w amunicji oraz w cywilnych materiałach wybuchowych (np. w górnictwie).

W rozwijającej się intensywnie branży tworzyw sztucznych glicerol i jego pochodne znalazły zastosowanie w produkcji trójfunkcyjnych polimerów, z których w procesie polikondensacji z diizocyjanianami można otrzymywać pianki poliuretanowe [70]. W reakcji kondensacji z kwasami dikarboksyłowymi (np. kwasem ftalowym) otrzymuje się produkty zwane żywicami alkidowymi, o szerokim zastosowaniu w branży farb i powłok ochronnych [71].

Surowa gliceryna po oddzieleniu metanolu oraz zneutralizowaniu może zostać wykorzystana jako dodatek paszowy w hodowli trzody chlewnej lub drobiu (jako dodatek do pasz w ilości 5 do 10%). W karmieniu trzody chlewnej wykorzystywano 10% dodatku gliceryny technicznej, która charakteryzowała się zawartością substancji nietłonej 77,6% i popiołu około 18%. Potwierdzono korzystne oddziaływanie dodatku na przyrost wagi zwierząt o 7,5% w odniesieniu do grupy kontrolnej. Gliceryna dodawana do paszy stanowić może substytut glutenu pochodzącego z ziaren zbóż.

Znane są przykłady zastosowania czystej gliceryny w procesach fermentacyjnych, jako źródło węgla, w gorzelniach.

W odpowiednich warunkach można także fermentować czysty glicerol do 1,3-propanodiolu, który stanowi cenny surowiec w procesie produkcji poliestrów (zamiast glikolu etylenowego). Możliwe jest także otrzymywanie węglanu gliceryny jako czystego rozpuszczalnika używanego w procesach przemysłowych [72].

1.5.2. Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie fazy glicerynowej

1.5.2.1. Metody chemiczne oczyszczania i zateżania gliceryny

Faza glicerynowa z procesu transestryfikacji olejów roślinnych na ogół zawiera od 30 do 60 % czystego glicerolu, w zależności od sposobu prowadzenia procesu i jakości surowców. Stosuje się różne metody oczyszczania faz glicerynowych. Najczęściej stosowana jest metoda wykorzystująca procesy chemiczne.

Wysokiej klasy instalacje oparte na procesie rektyfikacji pozwalają na otrzymanie glicerolu o czystości farmaceutycznej i stężeniu nawet powyżej

99,7%. Rektyfikacja stosowana jest w celu usunięcia z fazy glicerynowej pozostałego po transestryfikacji alkoholu przez oddestylowanie. Zwykle oddestylowany jest alkohol metylowy, rzadziej (podczas produkcji estrów etylowych kwasów tłuszczowych) etanol. Oddestylowane alkohole mogą być ponownie zawrócone do procesu transestryfikacji. Ze względu na możliwość rozkładu glicerolu w wyższych temperaturach, proces zwykle prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze nie wyższej niż 100°C.

Kolejnym etapem procesu oczyszczania fazy glicerynowej jest wykwaszenie powstałych mydeł i wydzielenie wolnych kwasów tłuszczowych [73]. Proces prowadzi się przy wykorzystaniu kwasów mineralnych (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) lub kwasu octowego. Proces najefektywniej jest prowadzić na gorąco w temperaturze 60 - 80°C, dodając do reaktora zawierającego fazę glicerynową porcjami rozcieńzonego roztworu odpowiedniego kwasu mineralnego zachowując intensywnie mieszanie do obniżenia pH poniżej 4. Rozkład mydeł powoduje w konsekwencji rozbicie emulsji i grawitacyjne rozdzielanie mieszaniny reakcyjnej na niepolarną fazę tłuszczową zawierającą wolne kwasy tłuszczowe, estry metylowe (zawarte w fazie glicerynowej wskutek niedokładnej separacji faz po procesie transestryfikacji) a także mono- i diglicerydy. Dolną warstwę stanowi faza glicerynowa zawierająca przeciętnie 60-70% wolnego glicerolu, oraz polarne sole potasowe lub sodowe kwasu wykorzystanego do neutralizacji w ilości 10-12% i wodę.

Możliwe jest także użycie stężonych kwasów np. kwasu fosforowego. W takim przypadku otrzymujemy po reakcji układ trójfazowy - mieszaninę złożoną z wolnych z kwasów tłuszczowych, wodny roztwór glicerolu, a dodatkowo warstwę osadu soli potasowej lub sodowej użytego kwasu mineralnego. W procesie filtracji możemy oddzielić wytrącony osad, który w przypadku wykorzystania kwasu fosforowego będzie składał się głównie z fosforanu potasu. Tak wydzieloną sól po przemyciu można zagospodarować jako nawóz.

Po oddzieleniu stężonego wodnego roztworu gliceryny od fazy zawierającej kwasy tłuszczowe, zależnie od przewidywanych wymagań stawianych końcowemu produktowi należy poddać kolejnym etapom obróbki polegającej na dalszym zateżeniu gliceryny oraz separacją pozostałych soli nieorganicznych. Po zateżeniu glicerynę poddaje się bieleniu przy pomocy adsorbenta (najczęściej stosuje się węgiel aktywny), który następnie należy odfiltrować. Należy tu zwrócić uwagę na powstający odpad pofiltracyjny w postaci zanieczyszczonego sorbentu. Ostatnim zazwyczaj etapem jest destylacja próżniowa gliceryny, która w zależności od warunków pozwala otrzymać produkt o jakości technicznej, spożywczej, farmaceutycznej czy kosmetycznej [61].

Jeżeli faza glicerynowa jest ze względu na stosowaną technologię produkcji jest rozwodniona (tzw. wody glicerynowe zawierające ok 20-30% glicerolu), oczyszczanie prowadzi się dodając niejonowych koagulantów, po czym filtruje i przepuszcza kolejno przez kolumny jonowymiennie: kationitową

i anionitową. Po tak wykonanym odsalaniu glicerynę zatęża się na wyparce próżniowej do oczekiwanego stężenia.

1.5.2.2. Metody fizykochemiczne oczyszczania i zatężania gliceryny

Destylacja

Tradycyjnym sposobem oczyszczania gliceryny jest technika destylacyjna. Ze względu na niestabilność glicerolu w wysokich temperaturach prowadzi się destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Proces próżniowy prowadzi się w sposób ciągły w temperaturze 200°C pod ciśnieniem rzędu 5-15 hPa [80]. W czasie procesu otrzymuje się kilka frakcji, które różnią się zawartością glicerolu. Jedynie około 20% destylatu odpowiada warunkom dla chemicznie czystego glicerolu. Ze względu na znaczną pojemność cieplną gliceryny proces ten jest energochłonny.

Dla frakcji glicerynowych o dużej zawartości soli nieorganicznych zaleca się jest stosowanie techniki destylacji cienkowarstwowej, która odznacza się krótkim czasem przebywania glicerolu w wysokiej temperaturze. Zapobiega to termicznemu rozkładowi gliceryny. Podstawowym elementem instalacji jest wyparka cienkowarstwowa, w której roztwór glicerolu podawany jest na ogrzaną wewnętrzną ścianę kolumny destylacyjnej, na której następuje odparowanie glicerolu.

Procesy jonowymiennie

Alternatywnym sposobem oczyszczania fazy glicerynowej mogą być metody jonowymiennie. Zaletą ich jest brak konieczności stosowania wysokich temperatur.

Metoda wymiany jonowej pozwala na usunięcie z fazy glicerynowej substancji o charakterze jonowym, a więc [74]:

- soli nieorganicznych,
- mydeł,
- wielu barwników.

Efektywność procesu jonowymiennego zależy od temperatury [75] oraz zawartości wody w glicerynie. Duże rozcieńczenie fazy glicerynowej (zawartość wody powyżej 75%) implikuje znaczne obniżenie efektywności procesu wymiany jonowej [76].

Wśród najczęściej stosowanych czynników jonowymiennych można wymienić żywice syntetyczne np. Amberlite 252, czy IR 120. Żywice te dają możliwość wielokrotnego użycia po regeneracji przy wykorzystaniu stężonych kwasów lub zasad [77]. Istotna dla ekonomiki procesu jest zawartość soli w surowej glicerynie. Jeżeli przekracza ona 5-7% wpływa to negatywnie na równowagę procesu, a przede wszystkim znacząco zwiększa zużycie czynników regeneracyjnych [78].

Należy także zauważyć, że aby uzyskać glicerol o czystości 99% należy połączyć metodę wymiany jonowej z koagulacją i filtracją, gdyż efektywność samej tylko wymiany jonowej jest niewystarczająca.

Powszechnie znana jest metoda wykluczeniowa (ekskluzji) jonów. Stosuje się ją w procesach oczyszczania mocno zasolonych faz glicerynowych. Proces prowadzi się w pionowej kolumnie o przeciętnej wysokości do 2,5 m. Zachodzi w niej zjawisko donnanowskiego wykluczania [79] elektrolitu z ziaren jonitu. zanieczyszczona gliceryna zatrzymuje się na złożu jonitu, a następnie podczas przemywania jonitu wodą pasmo elektrolitu przesuwają się z inną prędkością niż pasmo nieelektrolitu. Skuteczność tego procesu zależy od wielu parametrów takich jak choćby temperatura (w przedziale 50-80°C), stężenie roztworu czy szybkość przepływu przez kolumnę. Objętość roztworu zasilającego powinna być mniejsza niż 0,35 objętości złoża a wielkości ziarna jonitu powinny znajdować się w przedziale 0,15-0,3 mm. Lepsze wyniki osiąga się, gdy ekskluzja w kolumnie jonitowej prowadzona jest z dołu do góry. Należy jednak zauważyć, że choć w tej metodzie możliwe jest oddzielenie fazy glicerynowej o dużym stopniu zasolenia, efektem ubocznym jest 2-3-krotne rozcieńczenie roztworu.

Dzięki zastosowaniu metody ekskluzji jonów uzyskano następujące efekty techniczno-użytkowe:

- zadowalająca skuteczność oczyszczania gliceryny,
- zrezygnowano z destylacji próżniowej,
- temperatura procesu nie przekracza 100°C,
- zwiększenie masowej wydajności gliceryny [80].

Jako złoża jonowymienne stosuje się dostosowane kationity, na powierzchni których zachodzi dwuetapowe zjawisko sorpcji cząstek. Pierwszym etapem jest dyfuzja ze strumienia do miejsca aktywnego na powierzchni. Kolejnym jest związanie zatrzymanej cząsteczki na powierzchni złoża. Podczas wymywania zachodzi proces odwrotny do opisanego. Oczywiście siła wiązania zatrzymywanych cząstek zależy od ich właściwości fizykochemicznych.

W ostatnich latach obserwujemy ciągły rozwój nowych technik separacji, które mogą potencjalnie być zastosowane w celu oczyszczania i zatężania gliceryny. Metody te coraz częściej pozwalają na prowadzenie rozdzielania metodami fizycznymi bez konieczności stosowania radykalnych warunków i związków o dużej aktywności chemicznej. Jest to istotne szczególnie przy otrzymywaniu gliceryny przeznaczonej dla branży farmaceutycznej.

Techniki membranowe

Zatężanie roztworów gliceryny może być także prowadzone przy użyciu technik membranowych. Wykorzystanie tych metod prowadzi do obniżenia zużycia energii w porównaniu do tradycyjnych metod opartych na destylacji. W

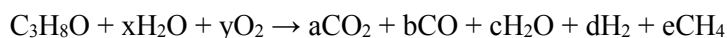
celu zatężenia glicerolu oraz usunięcia większych ilości zanieczyszczeń można z powodzeniem wykorzystać metodę elektrodializy [81]. W technice tej różnica potencjału elektrycznego po obu stronach membrany półprzepuszczalnej stanowi siłę napędową procesu separacji. Substancje o charakterze jonowym są transportowane przez membranę z roztworu o niższym stężeniu do roztworu o wyższym stężeniu. Używane w procesach elektrodializy wykorzystuje się naprzemiennie zarówno przegrody kationowymienne, pozwalające na swobodny transport kationów, jak i przegrody anionowymienne przepuszczające aniony. Efektem tego jest zatężanie soli w co drugiej komorze i jednoczesne rozcieńczenie roztworów w pozostałych komorach. Zaletą elektrodializy w odniesieniu do metod jonowymiennych jest brak konieczności częstej regeneracji układu, koniecznej przy stosowaniu ziół jonowymiennych.

Oprócz elektrodializy, wśród procesów membranowych, można także w procesie oczyszczania glicerolu zastosować techniki perwaporacyjne oparte na odparowaniu składników z roztworu i selektywnym transporcie przez membrany półprzepuszczalne w postaci par [82,83].

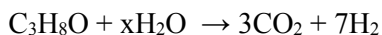
1.5.3.. Zagospodarowanie

Oprócz tradycyjnych sposobów wykorzystania gliceryny należy poszukiwać i rozwijać alternatywne metody zagospodarowania gliceryny, gdyż systematyczny wzrost produkcji biodiesla powodować będzie powstawanie większych ilości odpadowej gliceryny, które należy w sposób bezpieczny dla środowiska i jednocześnie ekonomicznie opłacalny wykorzystać.

Wiele prac poświęcono procesowi reformingu gliceryny prowadzącego do powstania gazu syntezowego. Proces ten można przedstawić poniższym równaniem [84]:



W zależności od warunków prowadzenia procesu i zastosowanej technologii można prowadzić reforming parowy w fazie gazowej lub wodnej. Jako katalizatory reakcji najlepiej sprawdzają się metale takie jak nikiel, kobalt, czy platyna na nośniku (Al_2O_3) [85]. W przypadku prowadzenia procesu w warunkach beztlenowych Proces przebiega następująco



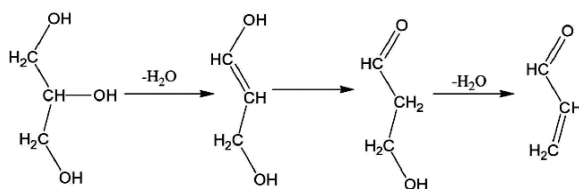
W rzeczywistości badania prowadzono zarówno na czystym glicerolu, jak i zanieczyszczonym pochodzącym z produkcji biodiesla. Osiągnięto w praktyce wydajność 4,6 mola wodoru z 1 mola glicerolu, jednak proces wymagał wysokich nakładów energetycznych (temp. 760°C) i powodował stosunkowo szybką dezaktywację katalizatora (Ni). Obniżenie ciśnienia do 0,1 MPa i zastosowanie blisko trzykrotnego nadmiaru wody względem wartości

stechiometrycznych poprawiło wydajność otrzymywania wodoru przy ograniczeniu produktów ubocznych (metan) czy wręcz wyeliminowaniu powstawania sadzy.

Możliwe jest także prowadzenie reformingu w fazie wodnej, który w odpowiednich warunkach cechuje się lepszą selektywnością w kierunku tworzenia wodoru i dwutlenku węgla [86] przy niższym zapotrzebowaniu energetycznym. Badania wykazują, że zastosowanie zanieczyszczonej fazy glicerynowej jako źródła gliceryny do reformingu, jakkolwiek jest możliwe, to wpływa niekorzystnie na wydajność i termodynamikę procesu. Zatem fazę glicerynową przed poddaniem procesowi należy wstępnie oczyścić

Alternatywnym sposobem wykorzystania gliceryny jako źródła wodoru i dwutlenku węgla jest reakcja fotokatalityczna [87,88]. Reakcja zachodzi w temperaturze pokojowej podczas naświetlania lampą rtęciową lub ksenonową w obecności katalizatora, którym najczęściej jest TiO_2 . Reakcję prowadzi się w roztworach wodnych i ulega jej nie tylko glicerol, ale również inne alkohole alifatyczne.

Kolejnym sposobem zagospodarowania gliceryny może być odwodornienie do akroleiny[89]. Reakcję tę przedstawia rysunek 10.



Rys. 10. Schemat konwersji glicerolu do akroleiny

Jakkolwiek sam proces znany jest już od lat 40. ubiegłego wieku, to wówczas osiągnano stopień konwersji glicerolu na poziomie 30-50%. Proces polegał na reakcji glicerolu z wodorosiarczanem potasu w temperaturze ok. 200°C .

Dopiero późniejsze badania [90] wykazały, że produkcja akroleiny może być prowadzona z większą wydajnością poprzez wykorzystanie bardziej stężonego glicerolu oraz zastosowaniu H_2SO_4 jako katalizatora przy jednoczesnym zwiększeniu ciśnienia. Skutkowało to 90% stopniem konwersji glicerolu przy zachowaniu wysokiej 80% selektywności do akroleiny. Proces wymaga jednak temperatury ok. 400°C i znacznego ciśnienia (ponad 30 MPa).

Kolejnym możliwym sposobem wykorzystania gliceryny jest produkcja epichlorohydryny (1-chloro-2,3-epoksypropanu, EPI). Tradycyjnie epichlorohydrynę syntezuje się z propylenem, tymczasem wykorzystanie glicerolu może stanowić ciekawą alternatywę.

Od dawna znana jest metoda polegająca na chlorowaniu glicerolu za pomocą gazowego chlorowodoru lub stężonego kwasu solnego [91]. Reakcja ta

katalizowana jest kwasami karboksylowymi takimi jak: octowy, propionowy, mrówkowy, bursztynowy, czy cynamonowy.

Metoda stosowana przez Solvaya [92] wykorzystuje proces Epicerol polegający na reakcji glicerolu z bezwodnym chlorowodem w obecności kwaśnego katalizatora. Produktem tej reakcji jest 1,3-dichloropropan-2-ol, który następnie w reakcji z zasadą ulega odwodnieniu do epichlorohydryny.

Produkcja epichlorohydryny odgrywa ważną rolę w przemyśle żywic epoksydowych i fenylowych, elastomerów, a także produktów farmaceutycznych.

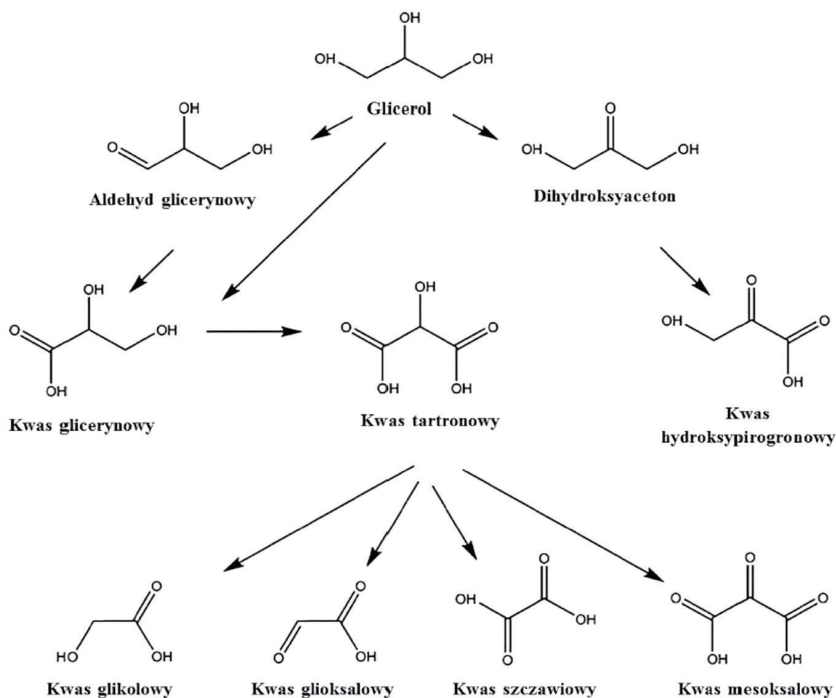
Glicerol może brać również udział w reakcjach z alkoholami i alkenami (np. izobutenem). Produktami tego typu reakcji są etery gliceryny. Najistotniejsze znaczenie praktyczne spośród tego typu związków mają etery tert-butyłowe glicerolu (GTBE - glycerol tertiary butyl ether), które z powodzeniem mogą być dodawane do paliw silnikowych zastępując etery tert-butyłowe metanolu i etanolu (MTBE i ETBE).

Reakcję eteryfikacji glicerolu prowadzi się najczęściej przy wykorzystaniu kwasowych katalizatorów homogenicznych np. kwasu p-toluenosulfonowego, czy metanosulfonowego. Innym sposobem prowadzenia reakcji jest zastosowanie zeolitów i kwasowych żywic jonowymiennych [93,94]. Kwasowe żywice jonowymiennie wykazują silną aktywność zarówno w reakcji z izobutylenem jak i z alkoholem tert-butyłowym. Za ich pomocą osiąga się znacznie wyższy stopień konwersji niż w przypadku zastosowania zeolitów, które cechowały się zbyt małą objętością porów [95].

Produktem reakcji eteryfikacji mogą być nie tylko GTBE, ale także poliglicerole i ich estry. Związki te można z powodzeniem stosować jako środki powierzchniowo czynne oraz dodatki do kosmetyków i środków spożywczych. Jako surfaktanty cechują się dużą biodegradowalnością. Metakrylany poligliceroli znalazły zastosowanie w konserwacji drewna [96].

Poliglicerole otrzymuje się w wyniku oligomeryzacji glicerolu, który następnie można poddać procesowi estryfikacji kwasami organicznymi lub estrami metylowymi kwasów (transestryfikacja) w celu otrzymania odpowiednich estrów poligliceroli. W reakcji oligomeryzacji mogą powstać zarówno łańcuchowe jak i rozgałęzione poliiole oraz jako produkty uboczne tlenowe związki heterocykliczne [97].

Kolejnym procesem, jakiemu możemy poddać glicerol jest selektywne utlenianie prowadzące do powstania kwasów karboksylowych. Utlenianie może dotyczyć zarówno I-rzędowych grup hydroksylowych, jak również grupy II-rzędowej w zależności od warunków prowadzenia reakcji oraz użytych katalizatorów. Typowe szlak konwersji glicerolu w procesach utleniania przedstawia rysunek 11.



Rys. 11. Etapy selektywnego utleniania glicerolu [98]

Każdy z produktów może stanowić cenny surowiec do dalszych procesów syntezy chemicznej. Istotą jest uzyskanie wysokiej selektywności procesu w kierunku otrzymania interesującego nas produktu. Związane jest to z poszukiwaniem nowych katalizatorów heterogenicznych, które pozwolą na zastosowanie „czystych” utleniaczy, takich jak czysty tlen, powietrze czy nadtlenek wodoru. Znalezienie właściwych rozwiązań pozwoli wyeliminować dotychczas powszechnie stosowane utleniacze takie jak: manganian(VII) potasu, kwas azotowy(V) czy siarkowy(VI), których wadą jest powstawanie dużej ilości niebezpiecznych dla środowiska zanieczyszczeń. Efekty prac dotychczas stosowane są jedynie w skali laboratoryjnej.

Wiele badań prowadzono nad zastosowaniem katalizatorów zawierających nanocząstki metali szlachetnych – Pt, Pd i Au w procesie utleniania glicerolu. Reakcja ze względu na wysoką temperaturę wrzenia glicerolu prowadzona jest w fazie wodnej, a nanocząstki katalizatorów osadza się na węglu [99] z wykorzystaniem wody jako rozpuszczalnika.

Prowadzenie procesu w reaktorze okresowym w środowisku silnie alkalicznym prowadziło do dihydroksyacetonu jako głównego produktu reakcji, choć konwersja glicerolu osiągnęła jedynie 30%. Wyższe stopnie produkcji konwersji glicerolu (ok. 40%) otrzymano w reaktorze przy zastosowaniu katalizatora bizmutowego na stałym złożu.

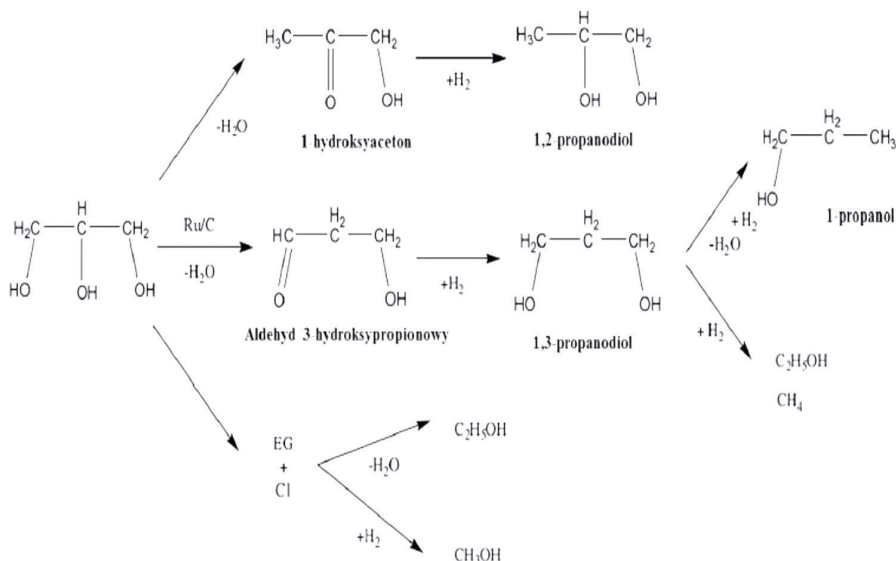
Inne badania [100,101] dowiodły, że przy zastosowaniu katalizatorów zawierających pallad uzyskano znaczną selektywność procesu w kierunku tworzenia się kwasu glicerynowego.

Mankamentem katalitycznego utleniania glicerolu jest obserwowana dezaktywacja katalizatorów (platynowce ulegają zatruciu tlenem). Częściowym rozwiązaniem tego problemu może być użycie katalizatorów bimetalicznych z udziałem złota [102].

Kolejną reakcją, jakiej może ulegać glicerol jest hydrogenoliza. Proces ten może przebiegać zarówno selektywnie jak i nieselektywnie.

Na wynik reakcji mają wpływ takie czynniki jak:

- ciśnienie wodoru,
- temperatura,
- stężenie glicerolu w wyjściowej mieszaninie
- rodzaj i ilość katalizatora.



Rys. 12. Reakcje hydrogenolizy glicerolu [103]

Reakcja ta jest szczególnie istotna, gdyż wśród jej produktów wymienić należy 1,2- i 1,3-propanodiol, glikol etylenowy czy glikol propylenowy. Substancje te stanowią cenne surowce w produkcji żywic poliestrowych, detergentów, w farmacji i przemyśle kosmetycznym, czy produkcji barwników.

Produkcja propanodiolu z glicerolu jest szczególnie obiecująca, gdyż obecnie 1,3-propanodiol otrzymuje się na skalę przemysłową tlenku etylenu lub akroleiny, a więc substancji toksycznych.

Metoda opracowana przez firmę Shell polega na zastosowaniu kompleksu palladowego w roztworze zawierającym kwas metanosulfonowy. Po około 10

godzinach reakcji otrzymuje się mieszaninę n-propanolu, 1,2- i 1,3-propanodiolu, którą następnie rozdziela się [104].

Prowadzenie procesu przy zastosowaniu katalizatorów heterogenicznych pod ciśnieniem ok. 30 MPa w temperaturze ok. 250-260°C może prowadzić do powstania różnych produktów w zależności od rodzaju użytego katalizatora. Zastosowanie miedzi Raneya, lub katalizatorów zawierających kobalt lub molibden prowadzi do otrzymania 1,2-propanodiolu z selektywnością na poziomie 95% [105,106].

Istnieją także metody biochemicznego przerobu gliceryny w:

- kwas bursztynowy, przy wykorzystaniu *Actinobacillus succinogenes* [107],
- alkohol etylowy, przy wykorzystaniu *Escherichia coli* [108],
- kwas propionowy, przy wykorzystaniu *Propionibacterium acidipropionici* [109],
- kwas cytrynowy [110],
- poli(3-hydroksymaślan), przy wykorzystaniu *Cupriavidus necator* [111],
- fitazy, przy wykorzystaniu *Pichia pastoris* [112] .

2. CEL PRACY

Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury oraz stanu prawnego można przyjąć, że o ile sam fakt wykorzystania biodiesla jako suplementu lub substytutu tradycyjnego oleju napędowego jest niepodważalny, a technologie służące wykorzystaniu tego procesu w wielkoskalowej produkcji są systematycznie wprowadzane, to relatywnie niewiele miejsca poświęca się teoretycznie najprostszej technologii, jaką jest wytwarzanie biopaliwa metodą okresową, a przecież metoda ta ma być w założeniu alternatywnym źródłem otrzymywania paliw w małych agrorafineriach. Ponadto należy zauważyć problem powstającej jako produkt uboczny warstwy glicerynowej, dla której należy znaleźć ekonomicznie opłacalny oraz bezpieczny dla środowiska sposób zagospodarowania. Zagadnienie to jest szczególnie istotne w przypadku produkcji rozproszonej w małych rafineriach przy gospodarstwach rolnych. O ile w przypadku dużych instalacji przemysłowych kontrolowanie gospodarki odpadami jest zapewnione, to w przypadku produkcji rozproszonej nadzór nad powstającymi odpadami przez właściwe organy administracji może być utrudniony, co w konsekwencji może prowadzić do pozbywania się odpadowej gliceryny w sposób niezgodny z prawem i powodujący zanieczyszczenie środowiska naturalnego.

Celem niniejszej pracy było zbadanie zależności pomiędzy warunkami prowadzenia reakcji transestryfikacji a ilością i jakością powstających produktów z uwzględnieniem warstwy glicerynowej. W badaniach uwzględniono również jakość oleju roślinnego jako surowca oraz możliwość zastosowania różnych katalizatorów reakcji.

Dodatkowym celem pracy była optymalizacja procesu rozdziału fazy glicerynowej przy wykorzystaniu kwasów mineralnych, a także zbadanie możliwości zastosowania fazy glicerynowej jako dodatku do procesu fermentacji metanowej.

Praca niniejsza ma być źródłem informacji o zależnościach pomiędzy warunkami prowadzenia reakcji, użytymi surowcami a efektami końcowymi w postaci wydajności poszczególnych produktów, pożytecznym dla podmiotów zainteresowanych produkcją biodiesla metodą okresową.

Sformułowano następujące cele szczegółowe niniejszej pracy:

1. Opracowanie metodyki badań warstwy glicerynowej metodami chromatograficznymi.
2. Zbadanie szybkości reakcji tworzenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych.
3. Porównanie wpływu aktywności różnych katalizatorów alkalicznych w procesie transestryfikacji olejów roślinnych na ilość i skład powstających produktów.
4. Zbadanie wpływu sposobu prowadzenia reakcji (transestryfikacja jedno- lub dwustopniowa) na wydajności otrzymanych produktów.

5. Porównanie różnych jakościowo olejów rzepakowych (rafinowanego, surowego oraz posmażalniczego) jako potencjalnych surowców procesu transestryfikacji.
6. Zbadanie procesu separacji składników otrzymanych faz glicerynowych przy wykorzystaniu kwasów mineralnych.
7. Badanie możliwości i skuteczności zastosowania fazy glicerynowej jako dodatku do procesu fermentacji metanowej osadów ściekowych.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. METODY ANALITYCZNE

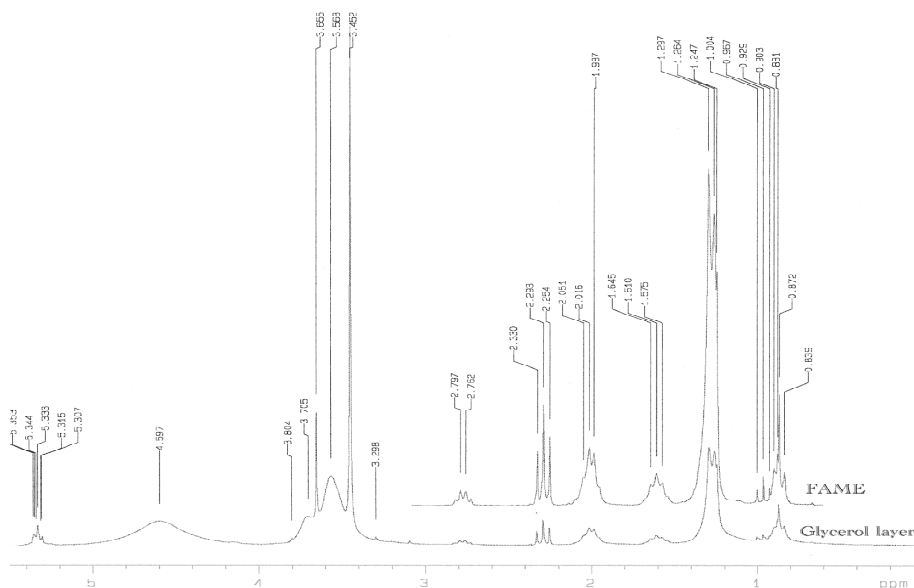
Postanowiono opracować metodykę badania składu warstwy glicerynej. Do badań posłużyła warstwa glicerynowa otrzymana w procesie transestryfikacji oleju rzepakowego w firmie BIO sp. zo.o.

Wykonano widma protonowego rezonansu magnetycznego (H^1 i C^{13} NMR) badanej warstwy glicerynej. Porównanie tych widm wykazało, że oprócz sygnałów pochodzących od gliceryny i metanolu w widmie warstwy glicerynowej można wyraźnie zaobserwować sygnały charakterystyczne dla estrów kwasów tłuszczowych:

-C= (127 – 132 ppm),

C-O-CH₃ (51,4 ppm)

oraz sygnałów pochodzących od protonów łańcuchów węglowodorowych kwasów tłuszczowych przedstawionych na rys. 13.



produktów na etapie przygotowania próbek. Zastosowanie technik ekstrakcyjnych komplikuje i wydłuża proces analizy.

Przy poszukiwaniu takiej metody istotny był dobór rozpuszczalnika, w którym rozpuszczona warstwa glicerynowa tworzyć będzie jednorodny roztwór nadający się do poddania analizie chromatograficznej. Warstwa glicerynowa z uwagi na dużą zawartość glicerolu, metanolu oraz soli ma charakter polarny, choć jak wykazała analiza NMR zawiera także pewne ilości estrów kwasów tłuszczowych o relatywnie małej polarności. Rozpuszczalnika poszukiwano zatem w grupie alkoholi alifatycznych. Zastosowanie metanolu nie było w tym przypadku zasadne ze względu na obecność metanolu w badanej próbce. Ponadto dodanie znacznej ilości metanolu w celu odpowiedniego rozcieńczenia próbki powodowało po czasie rozwarstwienie się mieszaniny (wydzielenie się estrów metylowych jako cienkiej fazy górnej). Podobny efekt uzyskano przy zastosowaniu alkoholu etylowego.

Rozpuszczanie próbki warstwy glicerynowej w 2-propanolu przyniosło oczekiwane efekty. Otrzymany roztwór był jednorodny w dużym zakresie zawartości warstwy glicerynowej i nie ulegał rozwarstwieniu.

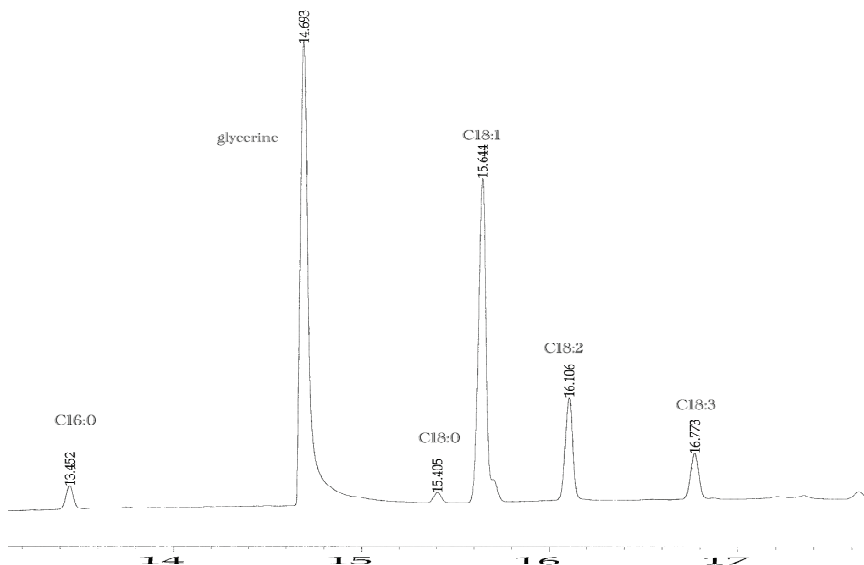
Zastosowanie alkoholu n-butyłowego powodowało powstanie emulsji, co było prawdopodobnie spowodowane zbyt małą polarnością n-butanolu w odniesieniu do głównego składnika warstwy glicerynowej – glicerolu.

Kolejnym etapem badań był dobór kolumny chromatograficznej oraz programu temperaturowego pozwalających uzyskać dobry rozdział glicerolu oraz estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Testowano kolumny o różnej polarności, ale tylko na kolumnie HP-FFAP o średnicy wewnętrznej 0,53mm, długości 30m udało się uzyskać wyraźny pik wolnego glicerolu.

W celu identyfikacji estrów zawartych w warstwie glicerynowej wykonano chromatogramy w układzie GC-MS przy wykorzystaniu chromatografu gazowego HP5890 seriesII sprzężonego ze spektrometrem mas HP5972. Na podstawie widm masowych zidentyfikowano obecność w fazie glicerynowej estry metylowe następujących kwasów:

- oleinowego (C18:1)
- linolowego (C18:2)
- linolenowego (C18:3)
- palmitynowego (C18:0)
- stearynowego (C16:0)

Ustalono program temperaturowy pozwalający na dobry rozdział pików glicerolu i estrów metylowych. Przykładowy chromatogram przedstawiono na rys. 14.



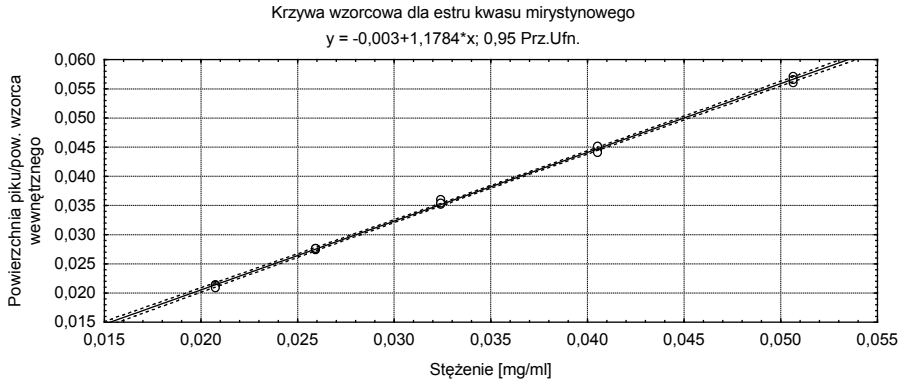
Rys. 14. Chromatogram warstwy glicerynowej

Kolejnym etapem badań było opracowanie metody oznaczenia ilościowego glicerolu i estrów. Badania te prowadzono na chromatografii gazowej Hewlett Packard 5890 series II, z detektorem FID. jako wzorców estrów metylowych kwasów tłuszczowych użyto zestawu Bf-Rap-Me firmy AccuStandard. Jako wzorca glicerolu użyto glicerolu cz.d.a. firmy POCh S.A. Zastosowano heksadekan jako wzorec wewnętrzny.

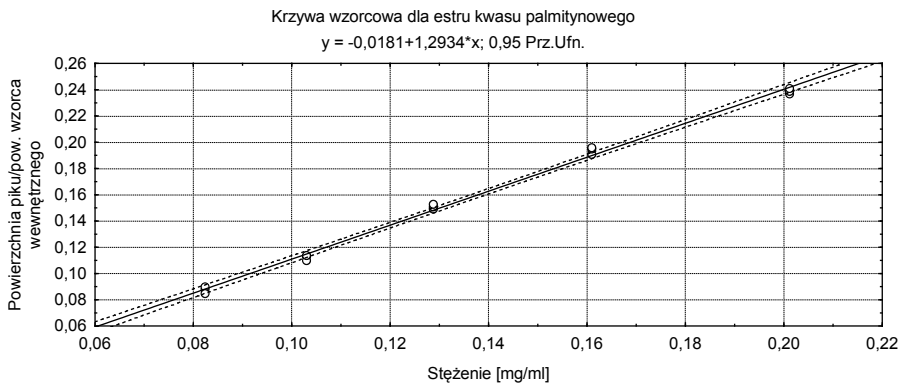
Wzorce przygotowano poprzez rozpuszczenie naważki w 0,1% roztworze heksadekanu w 2-propanolu.

Do analizy użyto programu temperaturowego zaczynającego się od 120°C do 240°C w ciągu 20 min. W początkowej fazie badania w temperaturze 120°C próbka była poddawana przez 0,5 min., następnie do temp. 160°C przyrost temperatury wynosił 20 °C/min. W temperaturze 160°C próbka była poddawana przez 1 min. Po czym przyrost temperatury wynosił 6°C/min minutę do osiągnięcia 240°C. W maksymalnej temperaturze analizę prowadzono jeszcze przez 10 minut.

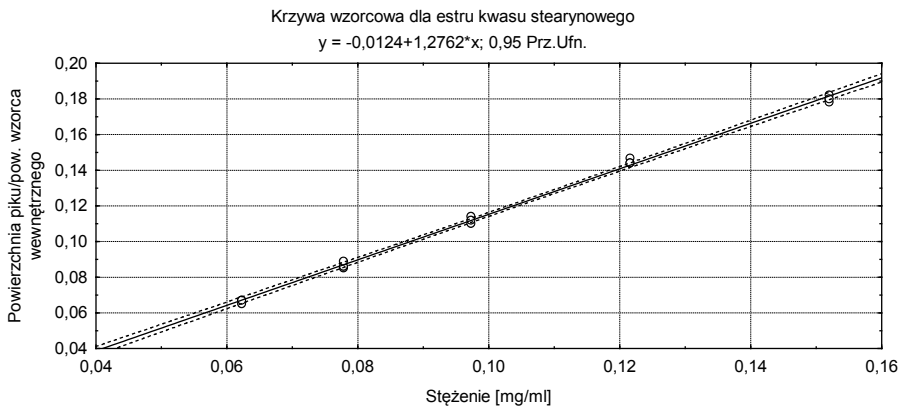
Badania krzywych korelacji przeprowadzono nastrzykując 2 µl przygotowanego roztworu wzorca na dozownik chromatografu. Wykonano trzy próby dla każdego z badanych wzorców. Otrzymano satysfakcjonujące wyniki dotyczące korelacji pól powierzchni pików ze stężeniem analizowanych wzorców. Krzywe korelacji powierzchni pików (z uwzględnieniem pola powierzchni wzorca wewnętrznego) dla poszczególnych estrów metylowych kwasów tłuszczowych przedstawiono na poniższych rysunkach.



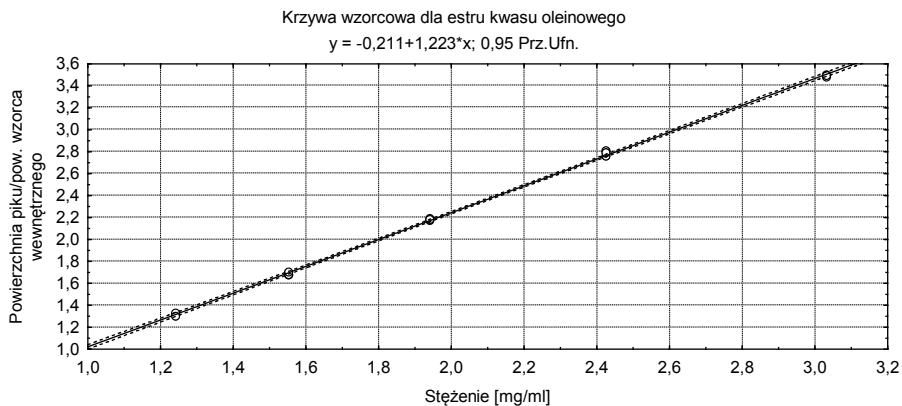
Rys. 15. Krzywa wzorcowa dla kwasu mirystynowego



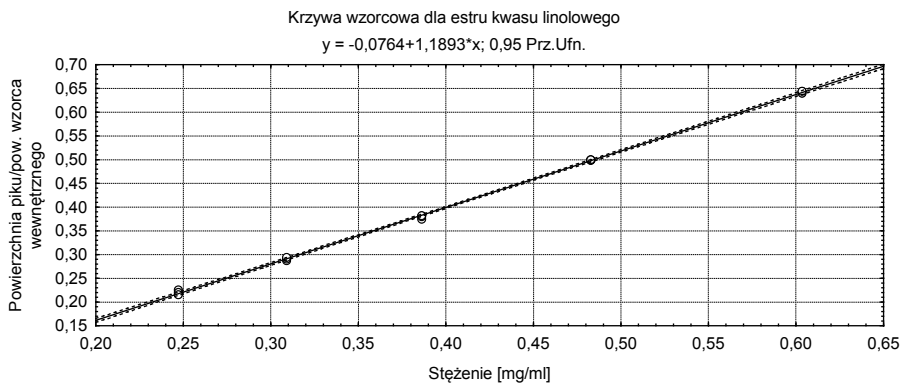
Rys. 16. Krzywa wzorcowa dla kwasu palmitynowego



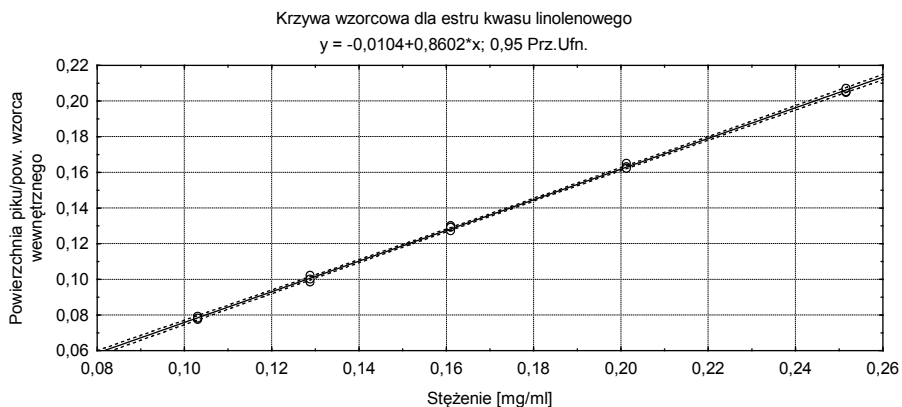
Rys. 17. Krzywa wzorcowa dla kwasu stearynowego



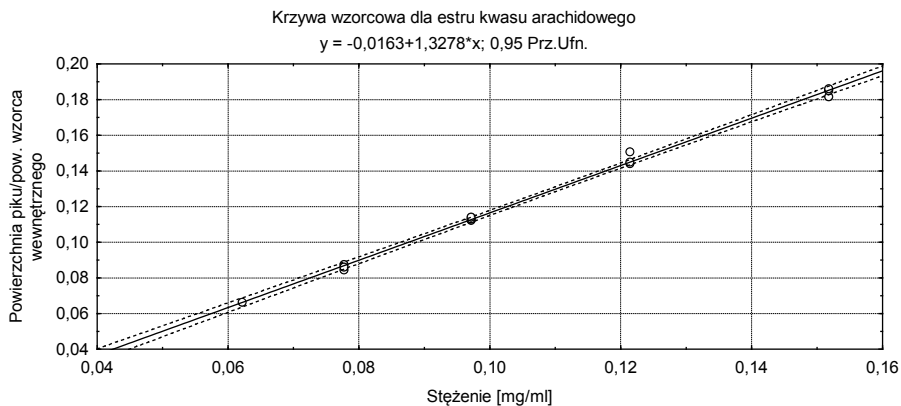
Rys. 18. Krzywa wzorcowa dla kwasu oleinowego



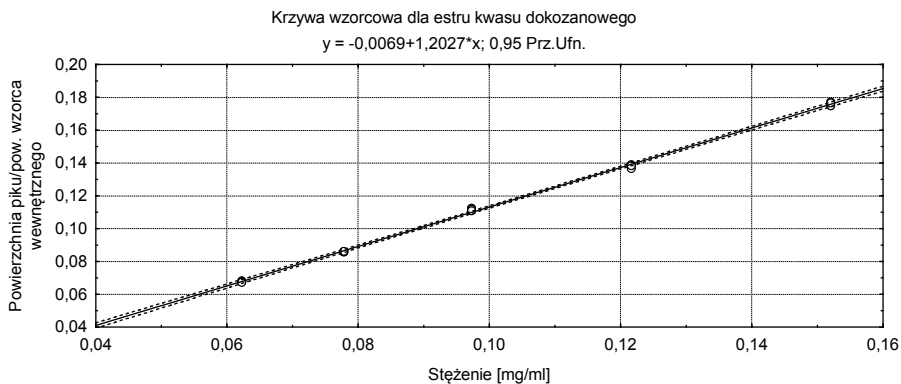
Rys. 19. Krzywa wzorcowa dla kwasu linolowego



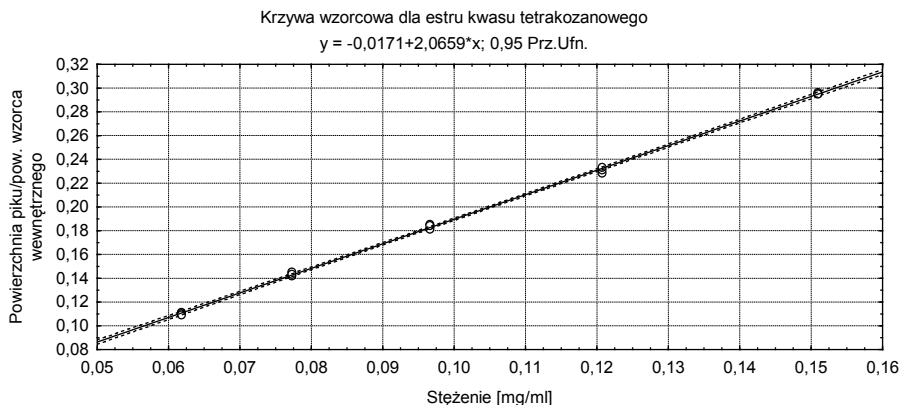
Rys. 20. Krzywa wzorcowa dla kwasu linolenowego



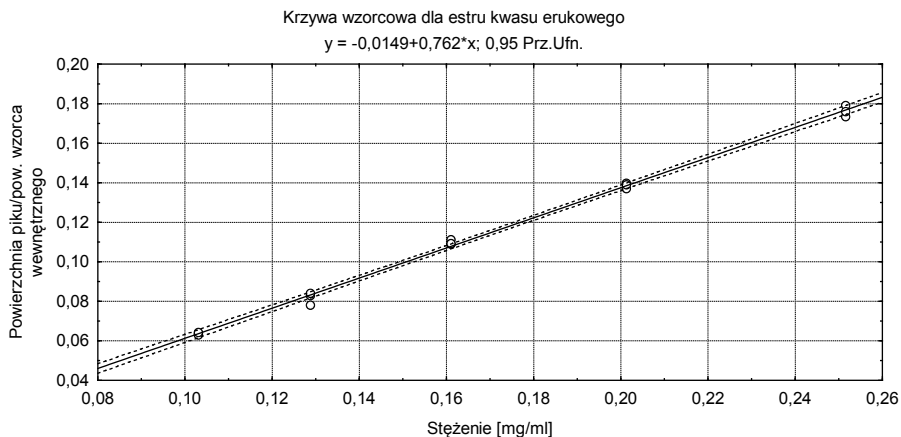
Rys. 21. Krzywa wzorcowa dla kwasu arachidowego



Rys. 22. Krzywa wzorcowa dla kwasu dokozanowego



Rys. 23. Krzywa wzorcowa dla kwasu tetrakozanowego



Rys. 24. Krzywa wzorcowa dla kwasu erukowego

Zaobserwowano, że zastosowanie metody wzorca wewnętrznego w opracowaniu wyników, zgodnie z oczekiwaniami, wpłynęło korzystnie na powtarzalność analiz.

We wszystkich analizowanych przypadkach zaobserwowano, że zastosowanie w obliczeniach metody wzorca wewnętrznego poprawia korelację stężenia do powierzchni otrzymanych pików. Względne odchylenie standardowe, które jest miarą precyzji metody, dla trzech kolejnych powtórzeń przy nieuwzględnieniu wzorca wewnętrznego dochodziło w skrajnych przypadkach nawet do 10%. Zastosowanie w obliczeniach powierzchni pików wzorca wewnętrznego pozwoliło na zredukowanie wartości względnego odchylenia standardowego do poziomu 1,1-2,3% dla trzech kolejnych analiz. Najmniejsze odchylenie zaobserwowano dla estru kwasu oleinowego (1,1%), co przypuszczalnie wynika z najwyższej zawartości w analizowanych próbach. W przypadku estrów występujących w najmniejszych ilościach (dokozanowego i mirystynowego) względne odchylenie standardowe wynosiło ok. 2,3%.

Należy zatem przyjąć, że w dalszej części badań powinno się zastosować wzorec wewnętrzy do wszystkich próbek analizowanych opracowywaną metodą. Jest to szczególnie istotne w przypadku badania wielu próbek pod rząd, gdyż pozwala zredukować błędy związane z niedokładnością dozowania próbki, jak również błędy wynikające z ewentualnej niestabilnej pracy detektora FID. Brak wzorcowania wewnętrznego spowodował by konieczność dokonywania większej ilości powtórzeń i ciągłego monitorowania rozrzutu wyników i odrzucania odbiegających od prawidłowych.

Poniższa tabela przedstawia porównanie współczynników R^2 dla korelacji stężenia poszczególnych estrów z powierzchnią pików.

Tabela 21. Porównanie korelacji dla metody z wykorzystaniem wzorca wewnętrznego i bez wzorcowania

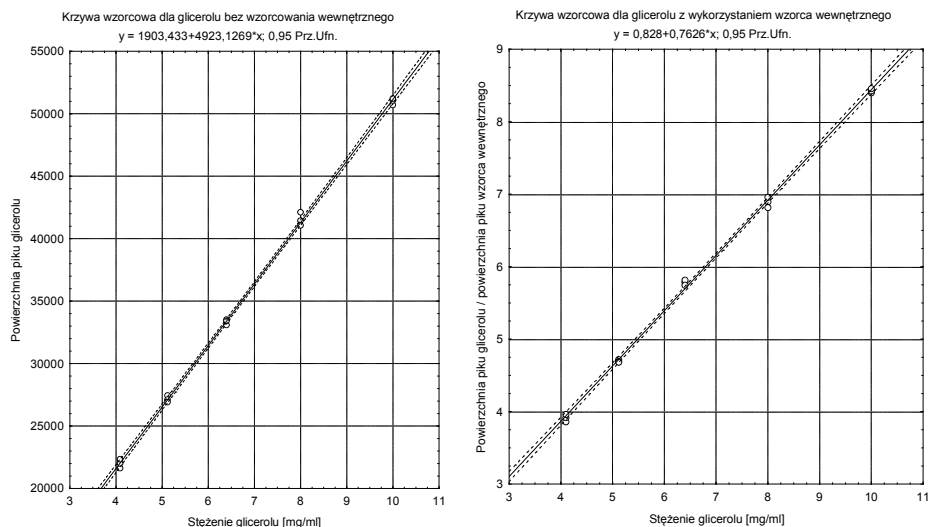
Ester kwasu	Współczynnik R ² dla korelacji	
	Bez wzorca wewnętrznego	Z użyciem heksadekanu
mirystynowego	0,98821	0,99891
palmitynowego	0,98910	0,99539
stearynowego	0,99022	0,99739
oleinowego	0,99123	0,99931
linolowego	0,99205	0,99927
linolenowego	0,98992	0,99900
arachidowego	0,98401	0,99720
dokozanowego	0,98563	0,99862
tetrakozanowego	0,99012	0,99920
erukowego	0,99016	0,99651

Analogicznie przygotowano wzorcowe roztwory glicerolu poprzez rozpuszczenie naważki glicerolu cz.d.a. w 0,1% roztworze heksadekanu w 2-propanolu. Roztwory sporządzono w kolbach miarowych o pojemności 10 cm³. Stężenia wzorców mieściły się w przedziale od 4 do 10 mg/ml.

Analizę chromatograficzną prowadzono w sposób identyczny jak dla oznaczania estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Wykonano trzy powtórzenia dla każdego z wykonanych roztworów wzorcowych.

Otrzymane wyniki wskazują na liniowość zależności stężenia od powierzchni pików glicerolu w całym zakresie badanych stężeń. Zaobserwowano dobrą powtarzalność wyników oraz wysokie współczynniki R². Porównano otrzymane krzywe kalibracyjne uzyskane przy zastosowaniu metody wzorca

wewnętrznego (heksadekan) oraz krzywe uzyskane bez poprawki na wzorzec wewnętrzny. Wyniki przedstawia poniższy rysunek.



Rys. 25. Krzywe wzorcowe dla glicerolu z wykorzystaniem wzorca wewnętrznego i bez

Należy zauważyć, że o ile w przypadku estrów kwasów tłuszczowych uwzględnienie wzorca wewnętrznego poprawia wyniki korelacji krzywej kalibracyjnej, o tyle w przypadku glicerolu praktycznie nie wpływa na korelację wyników. Współczynnik R^2 dla wyników nieuwzględniających pola powierzchni heksadekanu wynosił 0,9991, tymczasem po uwzględnieniu poprawki wynikającej z zastosowania wzorca wewnętrznego wyniósł on 0,9984, czyli wręcz był minimalnie gorszy. Spowodowane jest to przypuszczalnie różnicą właściwości glicerolu i heksadekanu (którego właściwości fizyczne zdecydowanie bardziej zbliżone są do właściwości estrów kwasów tłuszczowych niż do glicerolu).

Jakkolwiek niniejsze badania wykazały, że stosowanie heksadekanu jako wzorca wewnętrznego do oznaczania zawartości glicerolu jest niecelowe, to biorąc pod uwagę korzystny wpływ na powtarzalność oznaczania estrów oraz fakt, że opracowywana procedura ma w założeniu prowadzić do jednoczesnego oznaczenia w badanej próbce glicerolu i estrów, wskazane jest jego zastosowanie.

Kolejną metodą którą postanowiono opracować jest oznaczanie zawartości metanolu w warstwie glicerynowej. W tym celu postanowiono wykorzystać metodę analizy chromatograficznej fazy nadpowierzchniowej w połączeniu z mikroekstrakcją do fazy stacjonarnej (HS-SPME).

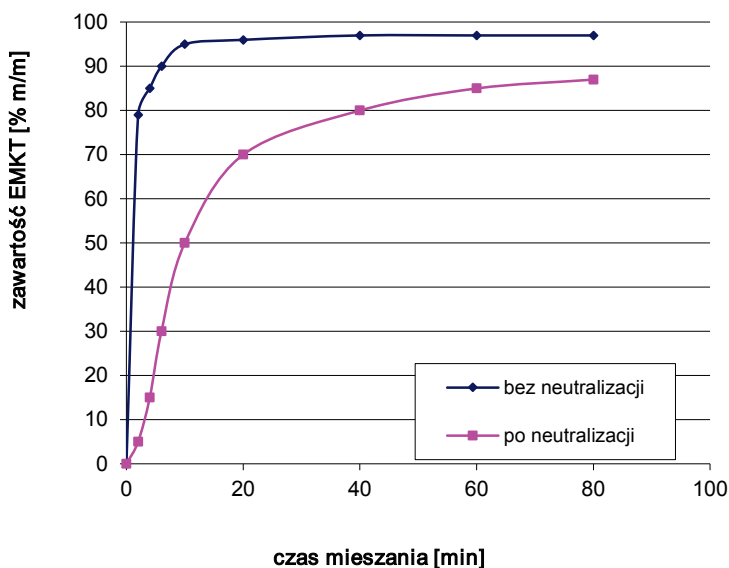
Mikroekstrakcję prowadzono w termostатовanej fiolce zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne w temperaturze 40°C w czasie 10 minut. Następnie włókno pokryte polidimetylosiloksanem (PDMS) umieszczano w dozowniku

chromatografu i analizowano w czasie 15 minut w temperaturze pieca 80°C. Wykorzystano polarną kolumnę HP-FFAP o średnicy wewnętrznej 0,53mm, długości 30m. Jako metodę oznaczenia ilościowego przyjęto metodę dodatku wzorca.

3.2. KINETYKA REAKCJI TRANSESTRYFIKACJI

Aby wyznaczyć optymalny czas trwania procesu transestryfikacji przeprowadzono badania kinetyki procesu. W tym celu w termostатовanym reaktorze wyposażonym w mieszadło mechaniczne umieszczono 100 cm³ rafinowanego oleju rzepakowego. Po osiągnięciu zadanej temperatury dodano odpowiednio przygotowaną ilość roztworu KOH w metanolu (zakładano dwukrotny nadmiar metanolu do oleju w stosunku do ilości stechiometrycznej. W wyznaczonych odstępach czasowych pobierano pipetą próbki mieszaniny reakcyjnej podczas intensywnego mieszania. Pobrane próbki pozostawiono do rozwarstwienia grawitacyjnego, po czym badano metodą GC-FID zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych w górnej fazie. Aby przerwać reakcję, która mogła zachodzić podczas rozwarstwiania mieszaniny reakcyjnej zneutralizowano pobrane próbki przy użyciu stężonego kwasu ortofosforowego(V).

Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że proces zachodzi również po pobraniu próbki pomimo braku mieszania (rys. 26).



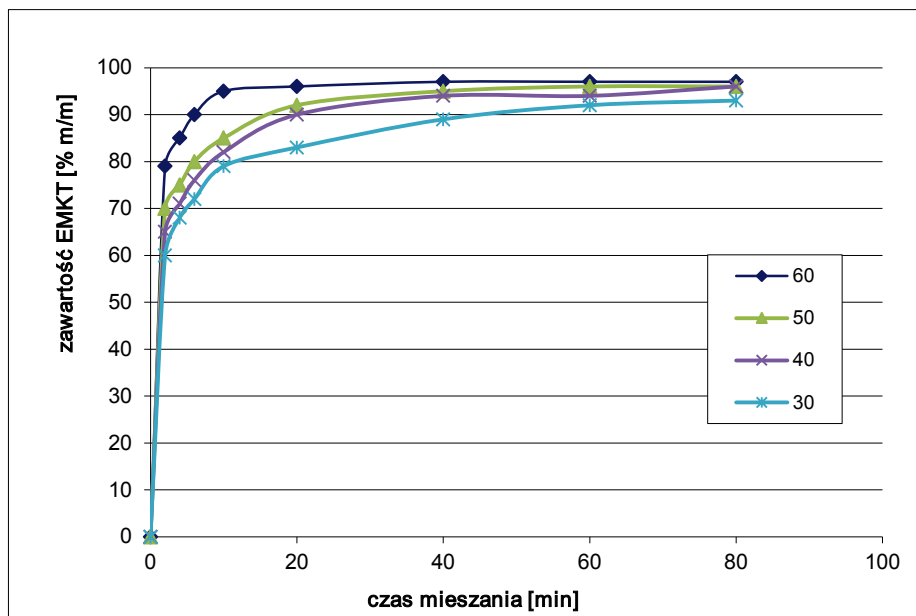
Rys. 26. Krzywe kinetyczne dla próbek neutralizowanych i pozostawionych do rozdzielania bez neutralizacji

Przeprowadzone badania wykazały, że znaczna część estrów powstaje jeszcze w procesie rozdzielania produktów. A dodanie kwasu mineralnego po pobraniu próby zatrzymuje proces. Jest to związane z dezaktywacją

alkalicznego katalizatora. Wskazuje to jednoznacznie na fakt, że długość procesu separacji produktów reakcji ma istotne znaczenie nie tylko dla samego oddzielenia gliceryny, ale w czasie tym dalej zachodzi reakcja transestryfikacji. Ma to wpływ na wydajność i jakość otrzymanego biopaliwa.

Wyniki wskazują także, że w normalnych warunkach prowadzenia procesu transestryfikacji już po upływie 40 minut osiąga się maksymalny stopień konwersji. Dalsze zmiany są minimalne. W przypadku przerwania reakcji poprzez neutralizację obserwujemy ogólnie niższy maksymalny stopień konwersji o blisko 10% i jest on osiągnięty dopiero po ok. 60 minutach.

Przeanalizowano również wpływ temperatury procesu na jego szybkość. Reakcję prowadzono przy wykorzystaniu tego samego katalizatora (KOH) oraz oleju zachowując identyczne proporcje pomiędzy reagentami. Rozdzielanie mieszaniny poreakcyjnej prowadzono bez neutralizacji kwasem mineralnym (w warunkach, w jakich odbywa się to podczas procesu technologicznego). Wyniki badań przedstawia rysunek 27.



Rys. 27. Wpływ temperatury na szybkość procesu transestryfikacji oleju rzepakowego

Należy zauważyć, że temperatura prowadzenia reakcji ma istotne znaczenie na stopień konwersji jedynie w pierwszych dwudziestu minutach procesu. Różnica w wydajności estrów metylowych kwasów tłuszczowych wynosi wówczas od kilkunastu do dwudziestu procent. Wraz z wydłużeniem czasu reakcji różnice te wyraźnie maleją, by po godzinie wynieść około 3%.

Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki, a także fakt iż najdłuższym limitującym etapem procesu jest grawitacyjne rozdzielanie mieszaniny

poreakcyjnej trwające kilkanaście godzin, należy uznać że niezależnie od temperatury w jakiej zdecydujemy się prowadzić reakcję transestryfikacji wskazane jest wyznaczenie czasu mieszania reagentów wynoszącego około 60 minut. Pozwoli to na osiągnięcie praktycznie maksymalnego stopnia konwersji, jaki można osiągnąć w warunkach bezciśnieniowej metody okresowej.

3.3. DOBÓR KATALIZATORA

Parametrem, który może mieć istotne znaczenie dla sposobu prowadzenia procesu jest dobór katalizatora.

Reakcja transestryfikacji wymaga stosowania katalizatorów kwasowych lub alkalicznych. Stosowanie katalizatorów kwasowych wymaga prowadzenia reakcji w wysokich temperaturach i pod zwiększonym ciśnieniem, zatem może być stosowane w instalacjach wielkoskalowych przystosowanych do pracy ciągłej. W przypadku małych agorafinerii wskazane jest stosowanie katalizatorów alkalicznych, które nie wymagają tak radykalnych warunków i umożliwiają prowadzenie procesu już w temperaturze pokojowej. Do najpowszechniej używanych katalizatorów alkalicznych należą wodorotlenki metali alkalicznych. Wodorotlenki sodu i potasu rozpuszczają się w mieszaninie reakcyjnej tworząc układ homogeniczny. Powoduje to niemożliwość prostego oddzielenia katalizatora po zakończeniu reakcji i jego pozostawanie w fazie glicerynowej, a w konsekwencji zanieczyszczenie gliceryny alkaliami i mydłami pochodzącymi z reakcji katalizatora z obecnymi w układzie wolnymi kwasami tłuszczowymi. Węglany metali alkalicznych również wykazują silne właściwości zasadowe, lecz w odróżnieniu od wodorotlenków nie ulegają rozpuszczeniu w mieszaninie reakcyjnej tworząc układ heterogeniczny. Ułatwia to oddzielenie katalizatora od produktów reakcji na drodze filtracji.

Przeprowadzono badania mające na celu sprawdzenie możliwości zastosowania różnych substancji alkalicznych jako katalizatorów produkcji biodiesla. Przeprowadzono syntezy biodiesla w skali laboratoryjnej z wykorzystaniem 250 cm³ rafinowanego oleju rzepakowego jako surowca. Reakcję prowadzono w termostатовanym reaktorze wyposażonym w mieszadło mechaniczne. Do wprowadzonego uprzednio oleju podgrzanego do temperatury prowadzenia procesu dodawano porcjami mieszaninę odmierzonego metanolu oraz katalizatora. Reakcję prowadzono w ciągu 1 godziny, po czym zawartość reaktora przeniesiono do rozdzielacza na kilkanaście godzin celem oddzielenia produktów.

Jako katalizatorów użyto:

- wodorotlenki sodu (NaOH) i potasu (KOH),
- węglany sodu (Na₂CO₃) i potasu (K₂CO₃),
- pirydynę,
- salicylan sodu.

Otrzymane produkty poddano analizie metodą chromatografii gazowej (GC-FID) w celu określenia zawartości estrów metylowych w otrzymanym biopaliwie. Analizy chromatograficzne prowadzono metodą opisaną w rozdziale 3.1. Porównywano ilości otrzymanych produktów, jak również zawartość estrów metylowych w biopaliwie (czystość otrzymanego paliwa).

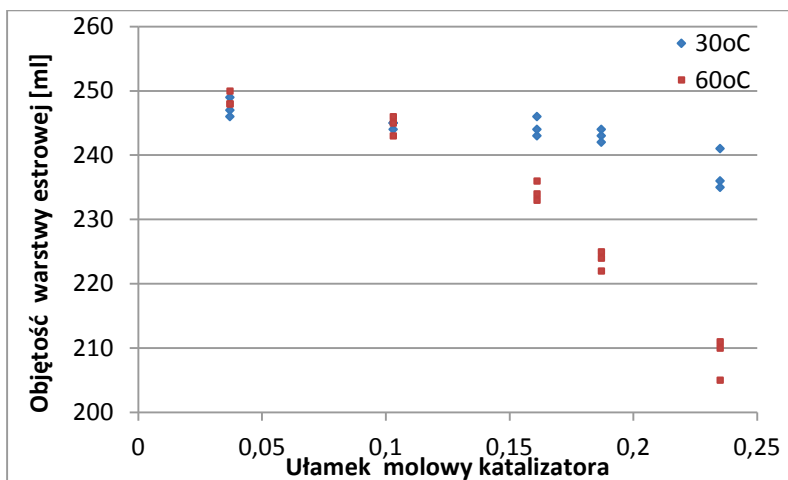
W efekcie przeprowadzonych badań wykluczono możliwość zastosowania pirydyny, salicylanu sodu oraz węglanu sodu jako katalizatora. Wszystkie próby wykonane z powyższymi substancjami nie doprowadziły do wydzielenia się

biopaliwa, a analiza chromatograficzna otrzymanych mieszanin poreakcyjnych nie wykazała obecności estrów metylowych (EMKT), lub wykazała śladowe ilości interesujących nas związków.

Zastosowanie wodorotlenków sodu i potasu oraz węglanu sodu doprowadziło do uzyskania satysfakcjonujących wydajności warstwy estrowej.

Przeprowadzono próby w temperaturach 30 i 60°C przy wykorzystaniu różnych ilości katalizatora względem ilości stosowanego surowca. Ilość katalizatora względem surowca określono poprzez ułamek molowy (X_n) zdefiniowany jako ilość moli katalizatora względem ilości moli trójglicerydów użytych do reakcji.

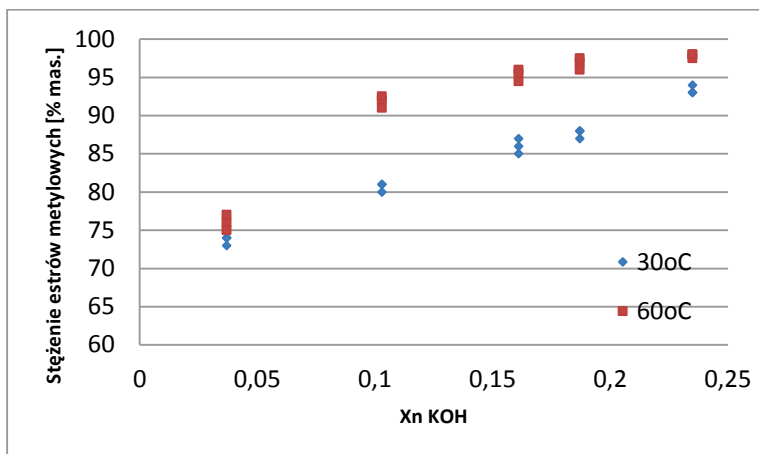
Przy zastosowaniu wodorotlenku potasu zaobserwowano, że objętości otrzymanego biopaliwa różnią się w zależności od temperatury procesu. Zarówno w temperaturze 30 jak i 60°C wzrost dodatku katalizatora powoduje nieznaczny spadek objętości otrzymanych warstw estrowych. Należy jednak zauważyć, że w przypadku wyższej temperatury po przekroczeniu $X_n = 0,1$ wodorotlenku sodu spadek wydajności staje się wyraźny. Spowodowane może to być konkurencyjnym wobec procesu transestryfikacji zmydlaniem kwasów tłuszczowych. Świadczy o jednoczesny wzrost ilości powstającej warstwy glicerynowej. Suma objętości warstw glicerynowej i estrowej we wszystkich próbkach była zbliżona. Wyniki przedstawia rysunek 28.



Rys. 28. Objętości otrzymanego biodiesla przy zastosowaniu KOH jako katalizatora procesu transestryfikacji

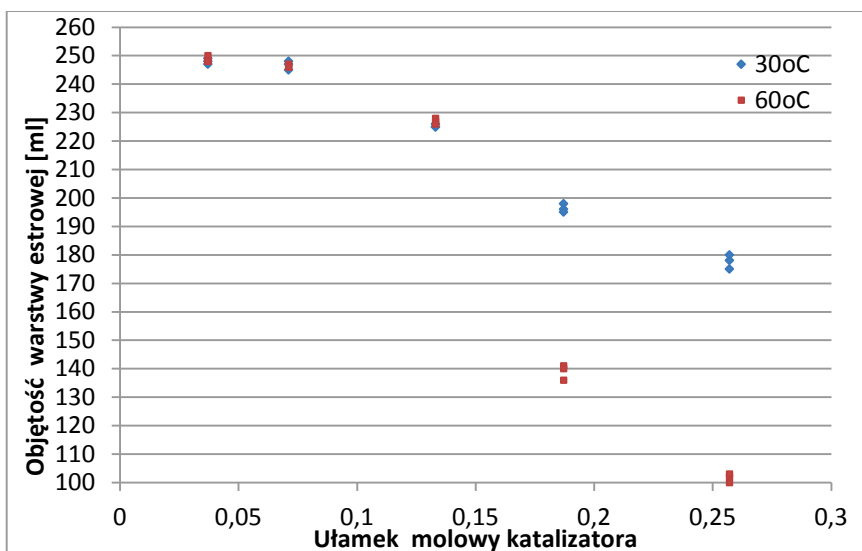
Biorąc jednakże pod uwagę czystość otrzymanego biopaliwa (stężenie EMKT), wzrastała ona wraz ze zwiększeniem ilości zastosowanego katalizatora od 72 do ponad 97%. Również temperatura prowadzenia procesu miała istotny wpływ na czystość otrzymanych estrów. Próby otrzymane w niskiej temperaturze (30°C) charakteryzowały się niższą zawartością estrów o średnio

8%. Uznano, że optymalne warunki prowadzenia procesu przy zastosowaniu KOH jako katalizatora to temperatura 60°C i jego ułamek molowy względem surowca wynoszący 0,19.



Rys. 29. Zależność stężenia EMKT w fazie estrowej od ilości KOH jako katalizatora

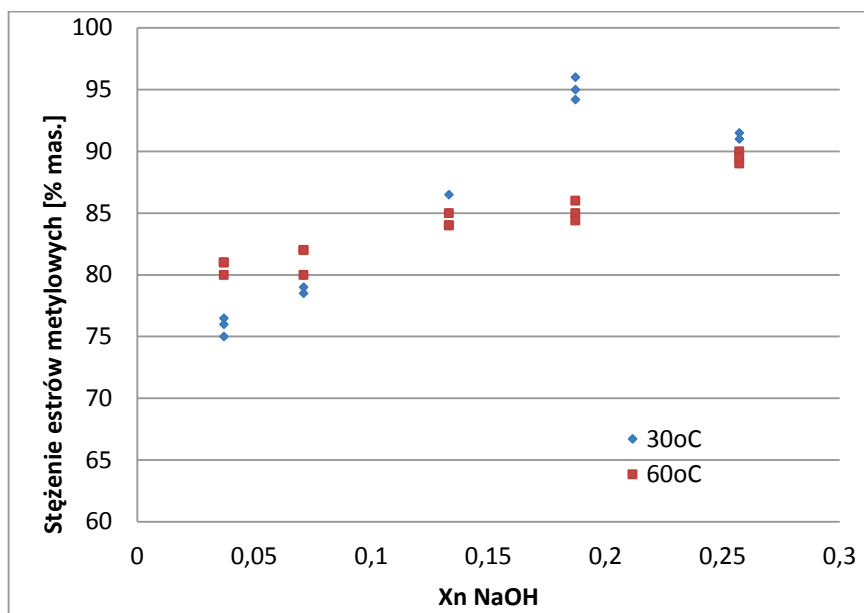
Zastosowanie jako katalizatora procesu transestryfikacji wodorotlenku sodu prowadzi do otrzymania biodiesla oraz warstwy glicerynowej. W porównaniu do wodorotlenku potasu, satysfakcjonujące rezultaty otrzymano w nieco węższym zakresie ($X_n = 0,037$ do $0,133$). Szczegółowe wyniki wydajności otrzymanego biodiesla przedstawia rysunek 30.



Rys. 30. Objętości otrzymanego biodiesla przy zastosowaniu NaOH jako katalizatora procesu transestryfikacji

Na podstawie przeprowadzonych badań można zaobserwować, że dodatek powyżej 0,15 mol/mol wodorotlenku sodu prowadzi do znacznego obniżenia wydajności biodiesla. Zjawisko to jest szczególnie istotne podczas procesu prowadzonego w podwyższonej temperaturze (60°C), gdzie wydajność fazy estrowej spada nawet o 50%. Obserwowana zależność ma związek z sygnalizowanym uprzednio konkurencyjnym wobec transestryfikacji procesem zmydlania. Obniżenie wydajności biopaliwa to jeden niekorzystny aspekt tego zjawiska, ale wiąże się z tym proporcjonalny wzrost ilości powstającej fazy glicerynowej zawierającej znaczne ilości soli sodowych kwasów tłuszczowych.

Analizowano zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych w otrzymanym biopaliwie. Wyniki przedstawia rysunek 31.

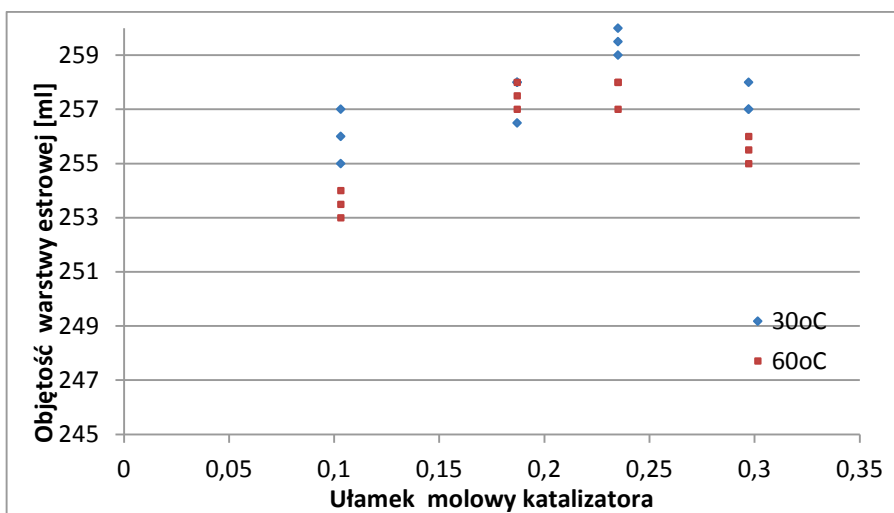


Rys. 31. Zależność stężenia EMKT w fazie estrowej od ilości NaOH jako katalizatora

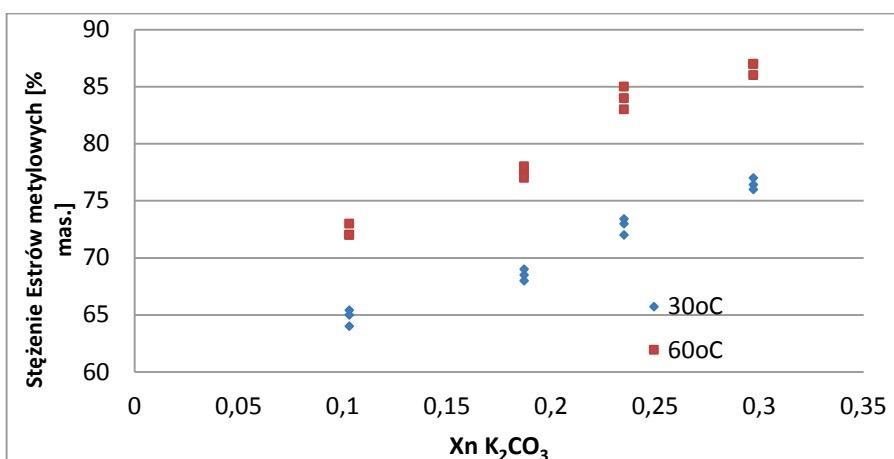
Należy zauważyć, że zawartość estrów w tak otrzymanym paliwie jest nieco niższa od uzyskanej przy zastosowaniu KOH i zawiera się w przedziale 75-85%, co powoduje konieczność dokładniejszego oczyszczenia otrzymanego biopaliwa. Obserwowano, że wzrost zawartości katalizatora w mieszaninie reakcyjnej powodował zwiększenie zawartości estrów w fazie estrowej. Zależność tą zaobserwowano zarówno w temperaturze 30 jak i 60°C, jednakże w przypadku niższej temperatury po przekroczeniu $X_n = 0,19$ mol/mol stężenie estrów zaczyna spadać.

Otrzymanie paliwa o wyższej zawartości estrów wymaga zastosowania większych ilości NaOH, co w świetle omówionej powyżej dużej straty wydajności głównego produktu wydaje się nieopłacalne.

Zastosowanie węgla potasu powoduje znaczną różnicę w sposobie prowadzenia procesu. Węgiel potasu w odróżnieniu od omawianych wcześniej wodorotlenków jest katalizatorem heterogenicznym, co oznacza, że nie rozpuszcza się on w mieszaninie reakcyjnej. Jest to istotne ze względu na czystość odpadowej gliceryny oraz możliwości oddzielenia katalizatora po zakończonej reakcji i jego ewentualnego powtórnego użycia. Badania wykazały, że wydajność biodiesla w całym badanym zakresie ($X_n = 0,1$ do $0,3$) była zadowalająca, co więcej zwiększenie ilości katalizatora w niewielkim stopniu wpływało na spadek wydajności. Co ważne wyniki otrzymane w temperaturach 30 i 60°C nie różnią się od siebie w sposób istotny (rys. 32).



Rys. 32. Objętości otrzymanego biodiesla przy zastosowaniu K_2CO_3 jako katalizatora procesu transestryfikacji



Rys. 33. Skuteczność zastosowania K_2CO_3 jako katalizatora procesu transestryfikacji

Zawartość estrów (EMKT) w otrzymanych próbach (rys. 33) wzrastała liniowo proporcjonalnie do ilości stosowanego katalizatora od 60 do blisko 87%. Należy wskazać także na wpływ temperatury – badania pokazały, że prowadzenie procesu w niższej temperaturze (30°C) powoduje obniżenie średnio o 8-10% zawartości estrów w otrzymanym biopaliwie (podobnie jak zaobserwowano dla zastosowania wodorotlenku potasu).

3.4. PROCES JEDNO- A DWUSTOPNIOWY

Zbadano w jaki sposób metoda prowadzenia reakcji wpłynie na ilości i skład powstałych produktów. W teorii prowadzenie procesu równowagowego w wersji dwuetapowej (po wcześniejszym oddzieleniu produktów powstałych w pierwszym etapie reakcji) powinno pozwolić na zwiększenie wydajności produktów oraz/lub ich czystości.

Syntezy biodiesla wykonywane były w reaktorze okresowym o pojemności 500 cm³ zaopatrzonym w termostatowany płaszcz grzejny oraz mieszadło mechaniczne. Rozdzielanie mieszaniny poreakcyjnej prowadzono w szklanych rozdzielaczach.

Jako surowców użyto rafinowanego oleju rzepakowego tłoczonego na zimno pochodzącego z ZT Kruszwica S.A. oraz alkoholu metylowego czystego produkcji firmy Chempur. Rolę katalizatora spełniał wodorotlenek potasu cz.d.a. produkcji POCh S.A.

Transestryfikację jednostopniową przeprowadzano w następujący sposób: 200 cm³ oleju umieszczono w termostatowanym reaktorze i podgrzano do żądanej temperatury. Podczas intensywnego mieszania dodawano porcjami uprzednio przygotowany roztwór 2,7g KOH w odpowiedniej ilości metanolu. Zawartość reaktora mieszano intensywnie przez godzinę w stałej temperaturze, po czym spuszczone do rozdzielacza. Mieszaninę poreakcyjną pozostawiono do grawitacyjnego rozdziału na 24 godziny.

Dwustopniową transestryfikację prowadzono w tym samym reaktorze. Do 200 cm³ podgrzanego oleju dodawano porcjami 85% objętości mieszaniny metanolu i KOH przygotowanej analogicznie jak dla procesu jednostopniowego. Zawartość reaktora mieszano intensywnie w stałej temperaturze przez 30 minut, po czym przeniesiono do rozdzielacza na 2 godziny. Po wstępnym oddzieleniu warstwy glicerynowej pozostałą część zawrócono do reaktora i po podgrzaniu dodano pozostałe 15% objętości mieszaniny metanolu i KOH. Zawartość reaktora mieszano intensywnie przez godzinę, po czym przelano do rozdzielacza i pozostawiono do rozdzielania faz na 24 godziny.

Reakcje przeprowadzano w temperaturach 30, 40 i 50°C. Ilość potrzebnego metanolu obliczono dla dwóch wariantów: niewielki nadmiar (1,2 względem ilości stechiometrycznej) oraz znaczny nadmiar (2,0 względem ilości stechiometrycznej). Każdą syntezę przeprowadzano trzykrotnie, a otrzymane wyniki stanowią średnią z przeprowadzonych prób.

Analizę chromatograficzną produktów prowadzono metodami opisanymi w rozdziale 3.1.

Zbadano ilości powstałych produktów. W przypadku transestryfikacji jednostopniowej i zastosowania niewielkiego nadmiaru metanolu (3,6:1 metanol/olej mol/mol), udział fazy estrowej w produktach reakcji wynosił 89-90% (pozostałe 10-11% stanowiła faza glicerynowa). Istotne wydaje się także, że proporcje ilościowe powstających faz nie zależą w sposób istotny od

temperatury prowadzenia reakcji (tabela 21). Jakkolwiek można zaobserwować minimalny spadek udziału fazy estrowej (biodiesla) wraz ze wzrostem temperatury reakcji o ok. 0,5-1%, to biorąc pod uwagę rozrzut wyników należy uznać że różnica ta nie jest statystycznie istotna.

Tabela 22. Ilości powstających produktów transestryfikacji w procesie jednostopniowym

Temperatura, °C	metanol:olej, mol/mol	objętość biodiesla, cm ³	Objętość gliceryny, cm ³	Skład procentowy mieszanki, % vol.	
				Biodiesel	Gliceryna
30	3,6:1	204,5	22,33	90,16	9,84
40	3,6:1	208,5	24,5	89,48	10,52
50	3,6:1	195,0	23,7	89,16	10,84
30	6:1	198,5	29	87,25	12,75
40	6:1	189,5	28	87,13	12,87
50	6:1	202,0	30,33	86,95	13,05

W przypadku dużego nadmiaru metanolu (6:1), objętość uzyskanego biodiesla jest zbliżona do uzyskanego dla stosunku molowego 3,6:1, lecz zaobserwowano powstawanie średnio 2-3% więcej fazy glicerynowej. Jest to spowodowane tym, że metanol obecny w mieszaninie porealizacyjnej jako substancja o dużej polarności bardzo dobrze miesza się z gliceryną, a w konsekwencji przechodzi do warstwy glicerynowej. Podobnie jak w przypadku reakcji prowadzonej z nadmiarem metanolu w stosunku 3,6:1 zaobserwowano, że wzrost temperatury powoduje minimalny spadek udziału biodiesla w produktach, lecz różnica ta rzędu 0,3% jest pomijalna i nie ma istotnego znaczenia dla ekonomiki prowadzenia procesu.

Należy zauważyć, że mniejsza ilość biodiesla w stosunku do fazy glicerynowej obserwowana przy zastosowaniu dużego nadmiaru metanolu spowodowana jest tylko i wyłącznie zwiększeniem ilości metanolu w warstwie glicerynowej, natomiast bezwzględne ilości powstającego biopaliwa są dla obu

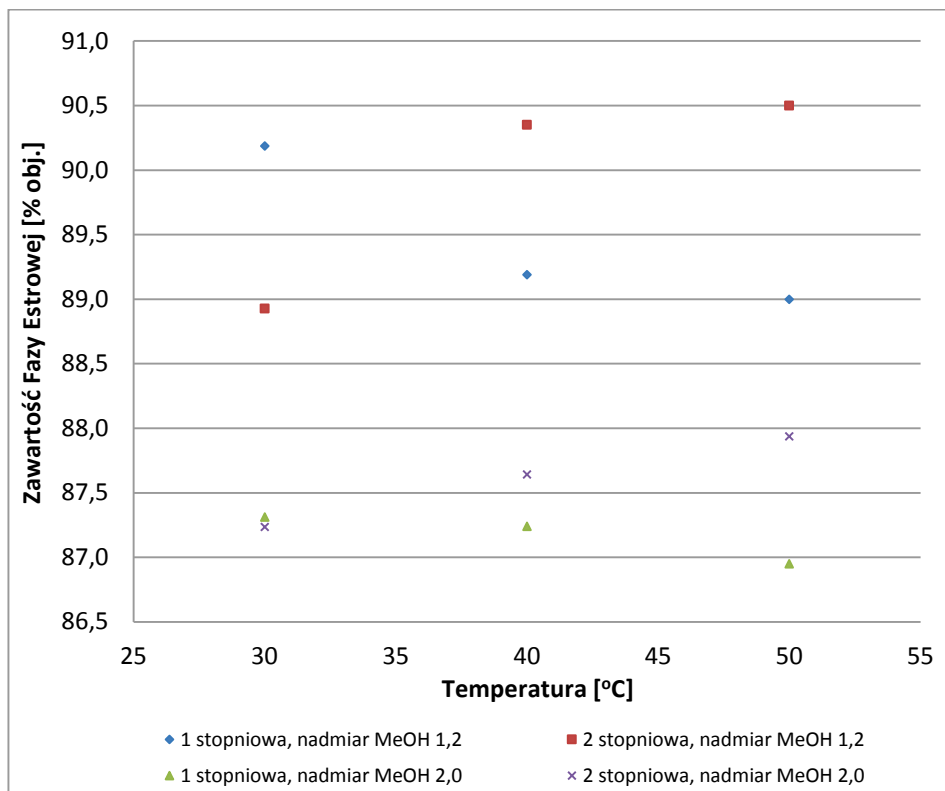
przypadków porównywalne. Większy wpływ ma tutaj niedokładność rozdziału fazowego niż parametry prowadzenia reakcji.

Dla procesu prowadzonego dwustopniowo, podobnie jak w przypadku reakcji jednostopniowej zauważono, że większy nadmiar metanolu powodował zwiększenie ilości warstwy glicerynowej (tabela 22). Dla stosunku metanolu do oleju 3,6: 1, warstwa glicerynowa stanowiła średnio 10% obj. produktów, za wyjątkiem prób prowadzonych w 30°C, gdzie stanowiła około 11%.

Tabela 23. Ilości powstających produktów transestryfikacji w procesie dwustopniowym

Temp. °C	metanol:olej mol/mol	objętość biodiesla cm ³	Objętość gliceryny, cm ³		Skład procentowy mieszaniny poreakcyjnej, % vol.			
			Etap I	Etap II	biodiesel	Gliceryna		
						Etap I	Etap II	razem
30	3,6:1	197,0	16,3	8,3	88,87	7,37	3,76	11,13
40	3,6:1	195,3	24,0	4,6	90,18	7,66	2,15	9,81
50	3,6:1	192,3	14,3	6,3	90,30	6,73	2,97	9,70
30	6:1	215,0	25,3	5,0	87,64	10,33	2,04	12,37
40	6:1	197,0	19,0	5,6	87,84	9,63	2,53	12,16
50	6:1	193,7	22,3	4,3	87,90	10,14	1,97	12,11

Stosunek objętości otrzymanych biodiesla i warstwy glicerynowej zarówno dla procesu jedno- i dwustopniowego były porównywalne. Ilości biodiesla otrzymanego w procesie dwustopniowym w różnych temperaturach nie różniły się istotnie (max. 0,5%), jednakże we wszystkich przypadkach zaobserwowano, że wzrost temperatury skutkowałam wzrostem ilości biodiesla, odwrotnie niż obserwowano w przypadku procesu jednostopniowego. Należy jednak podkreślić, że podobnie jak w przypadku reakcji prowadzonej metodą jednostopniową zależność proporcji otrzymanych produktów od temperatury jest praktycznie pomijalna.



Rys. 34. Objętości otrzymanego biodiesla przy zastosowaniu K_2CO_3 jako katalizatora procesu transestryfikacji

Można również zaobserwować, że w każdym przypadku użycia dwukrotnego nadmiaru metanolu w stosunku do oleju obserwuje się spadek wydajności fazy estrowej na rzecz fazy glicerynowej o około 2 %. Obserwacja ta w sposób oczywisty wynika z przechodzenia nadmiaru nieprzereagowanego metanolu do polarnej fazy glicerynowej.

Próbki otrzymanych estrów zostały zbadane metodą GC-FID. Oznaczono sumę dwóch estrów o najwyższej zawartości dla oleju rzepakowego (oleinianu metylu oraz linoleinianu metylu). Proporcjonalna zawartość poszczególnych estrów w biodieslu jest charakterystyczna dla rodzaju użytego surowca [113]. Badanie dokładnych zawartości pozostałych estrów metylowych nie miałyby praktycznie żadnego znaczenia dla określenia zależności składu otrzymanego biopaliwa od metody prowadzenia procesu transestryfikacji. Dla oleju rzepakowego typowe zawartości to: najwyższa zawartość kwasu oleinowego (50-60%) oraz linolowego (16-20%).

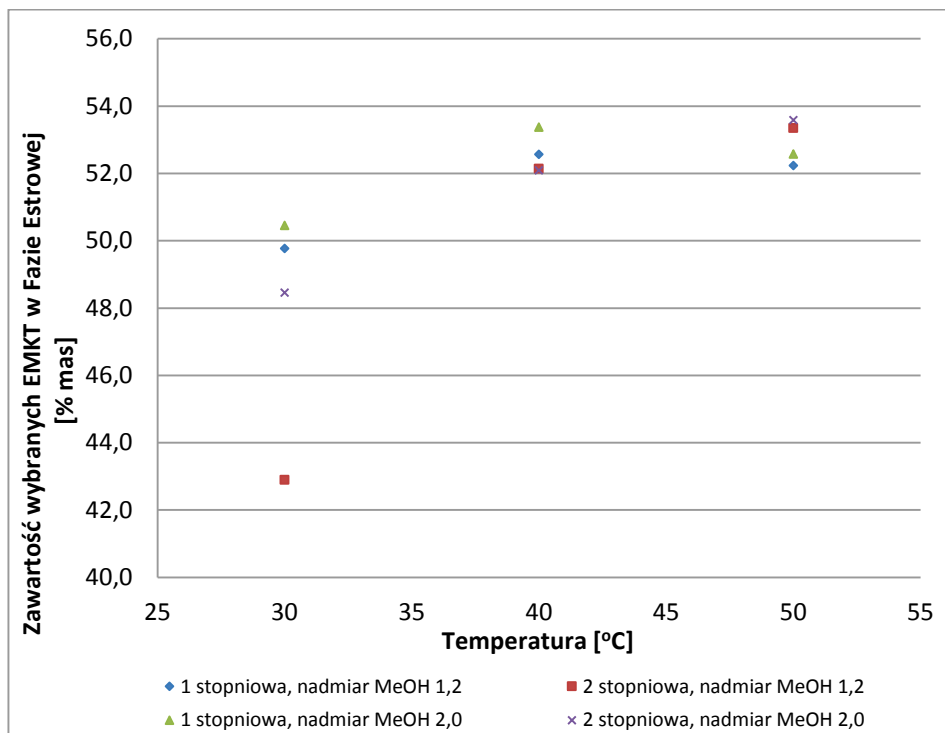
Szczegółowe zestawienie wyników analiz przedstawia tabela 23. Przedstawione w niej wyniki są stanowią dla każdego przypadku średnią z trzech niezależnych prób pochodzących z różnych syntez.

Tabela 24. Zawartości wybranych estrów metylowych w otrzymanych fazach estrowych

Temp °C	Metanol : olej, mol/mol	Zawartość wybranych estrów w próbkach biodiesla, % w/w					
		Proces jednostopniowy			Proces dwustopniowy		
		oleinian metylu	linoleinian metylu	suma	oleinian metylu	linoleinian metylu	suma
30	3,6:1	37,71	12,00	49,71	32,6	10,3	42,90
40	3,6:1	40,05	12,57	52,62	39,61	12,54	52,15
50	3,6:1	40,02	12,22	52,24	38,71	12,70	51,41
30	6:1	38,42	12,04	50,46	37,00	11,46	48,46
40	6:1	40,68	12,71	53,39	39,76	12,33	52,09
50	6:1	40,31	12,27	52,58	40,54	12,85	53,59

Otrzymane wyniki wskazują, że prowadzenie procesu transestryfikacji w niższej temperaturze (30°C) powodowało niższe (średnio ok. 3-4%) stężenie estrów metylowych. W szczególnym przypadku dla procesu dwustopniowego i stosunku molowym metanolu do oleju 3,6:1 zaobserwowano blisko dziesięcioprocentowy spadek zawartości estrów.

Wyniki uzyskane w temperaturach 40 i 50°C nie różnią się istotnie. Co ważne, niezależnie od sposobu prowadzenia reakcji (jedno- czy dwuetapowo), a także od zastosowanego nadmiaru alkoholu metylowego. We wszystkich analizowanych przypadkach zawartość sumy badanych estrów wahała się w granicach 51,5-53,5%. Różnicę taką należy uznać za statystycznie nieistotną. Warto jednak przypomnieć, że badania przeprowadzono tylko uwzględniając dwa estry o najwyższej zawartości. Przy uwzględnieniu sumy wszystkich estrów metylowych różnice procentowe mogą się nieznacznie zwiększyć.



Rys. 35. Zawartość sumy wybranych estrów metylowych w otrzymanym biodieslu

Prowadzenie procesu transestryfikacji w zakresie temperatur 40-50°C skutkuje wzrostem wydajności procesu oraz wyższą zawartością estrów metylowych kwasów tłuszczowych.

Otrzymany surowy biodiesel niezależnie od zastosowanej metody produkcji powinien być poddany procesowi oczyszczania przed użyciem go jako paliwa silnikowego, aby spełniał on warunki jakości wymaganej w normach europejskich.

Wybór pomiędzy metodą jedno i dwustopniową teoretycznie, wskazuje że synteza dwustopniowa powinna przesunąć równowagę w kierunku tworzenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Wyniki prowadzonych badań wskazują, że zarówno ilość otrzymywanego biodiesla jak i zawartość estrów dla obu metod są porównywalne, za wyjątkiem prób uzyskanych w niższych temperaturach. Biorąc pod uwagę fakt, że synteza dwustopniowa zajmuje więcej czasu, proces jednostopniowy zdaje się być korzystniejszym rozwiązaniem.

Z obserwacji, że duży nadmiar metanolu nie wpłynął istotnie na wzrost zawartości estrów w otrzymanym biopaliwie, a prowadzi do wzrostu ilości fazy glicerynowej należy wnioskować, że prowadzenie procesu z niewielkim nadmiarem metanolu (3,6:1 stosunek molowy metanolu do oleju) jest korzystniejsze. Podwójny nadmiar metanolu (6:1) znajduje uzasadnienie tylko w przypadku niskotemperaturowej syntezy dwustopniowej.

3.5. WPLYW JAKOŚCI OLEJU

Zbadano wpływ jakości użytego oleju rzepakowego na ilości i skład powstających produktów (biodiesla oraz fazy glicerynowej). Zastosowano jako surowiec olej rafinowany produkcji ZT Kruszwica S.A., surowy olej tłoczony na zimno od tego samego producenta oraz odpadowy olej rzepakowy posmażalniczy pochodzący z baru szybkiej obsługi. Dobór taki jest szczególnie istotny, gdyż często mówi się o wykorzystaniu odpadowych tłuszczów roślinnych do produkcji biopaliw.

Olej posmażalniczy przed wykorzystaniem do procesu transestryfikacji został poddany procesowi filtracji pod zmniejszonym ciśnieniem celem oddzielenia widocznych osadów oraz zawiesin. Po filtracji otrzymano klarowną ciecz.

Proces transestryfikacji prowadzono w termostатовanym naczyniu reakcyjnym wyposażonym w mieszadło mechaniczne i termometr. Olej rzepakowy w ilości 100 ml wprowadzono do reaktora i ogrzano do zadanej temperatury reakcji. Następnie powoli dodawano mieszaninę metanolu i katalizatora (KOH). Zawartość reaktora mieszano energicznie w ciągu godziny. Po zakończeniu reakcji zawartość reaktora została przeniesiona do rozdzielacza faz, celem rozdzielenia warstwy estrowej od glicerynowej i pozostawiona na 24 godziny. Każdą reakcję powtarzano trzykrotnie, a wyniki przedstawiają średnie wartości dla przeprowadzonych prób.

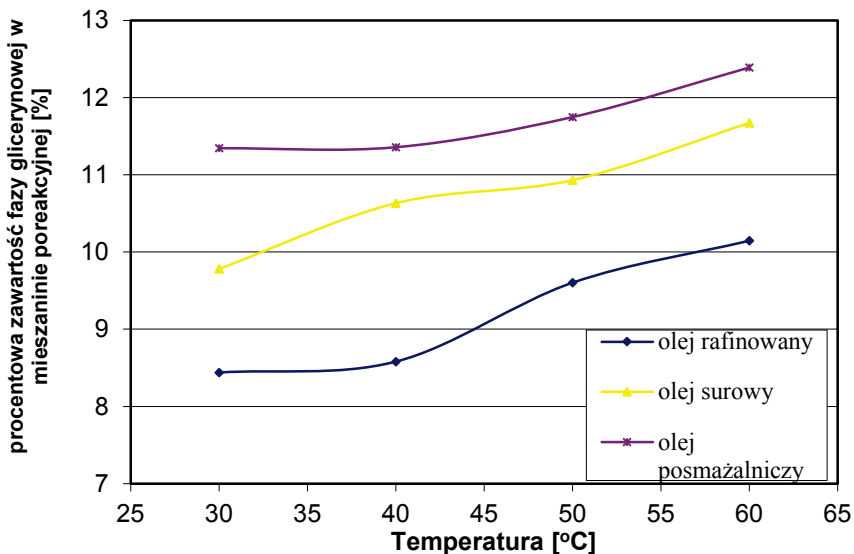
W badaniach uwzględniono wpływ temperatury prowadzenia reakcji (30, 40, 50 i 60°C), a także podobnie jak w przypadku badań jedno i dwuetapowego procesu zastosowano stosunek molowy metanol:olej w proporcjach 3,6:1 (niewielki nadmiar) oraz 6:1 (nadmiar dwukrotny względem ilości stechiometrycznej).

Próbki do analiz chromatograficznych przygotowano i analizy przeprowadzono w sposób opisany w rozdziale 3.1. Problemy analityczne związane z analizą chromatograficzną produktów transestryfikacji olejów roślinnych zostały opisane również w opracowaniach [114, 115].

Zaobserwowano, że procentowy udział fazy glicerynowej w mieszaninie poreakcyjnej waha się od 8 do blisko 15% obj. W przypadku prowadzenia reakcji z niewielkim nadmiarem metanolu można wyraźnie zaobserwować, że wraz ze wzrostem temperatury procesu wzrasta także objętościowy udział fazy glicerynowej w produktach końcowych. Dzieje się tak w przypadku wszystkich trzech olejów użytych do syntez. Szczegółowe dane przedstawia rysunek 36.

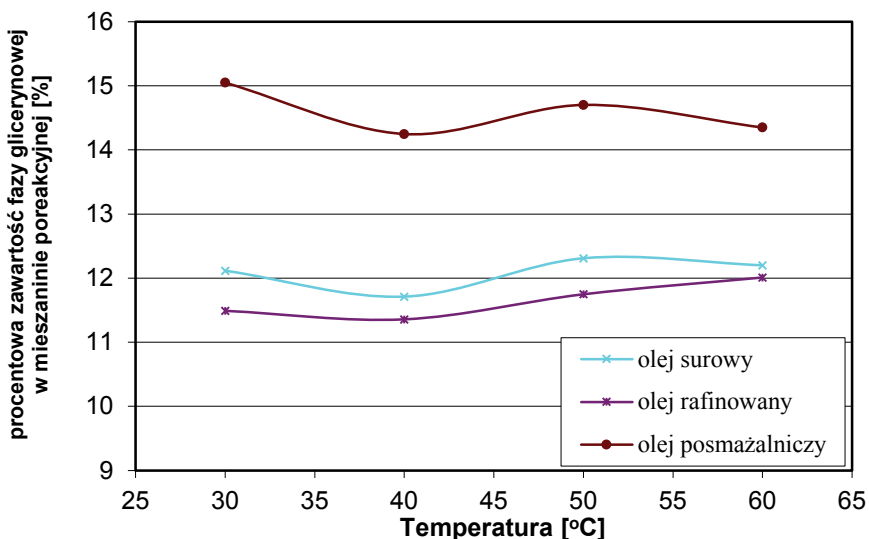
Najmniejszy udział fazy glicerynowej zaobserwowano dla oleju rafinowanego. Dla oleju surowego udział fazy glicerynowej był średnio 1,5% większy, natomiast dla oleju posmażalniczego średnio ponad 3% wyższy. Obserwowana zależność wynika z faktu, iż zarówno olej surowy, jak i tym bardziej posmażalniczy zawierają większą ilość zanieczyszczeń, w tym wolnych kwasów tłuszczowych, które w warunkach prowadzenia procesu

tworzą w wyniku reakcji z alkalicznym katalizatorem polarne mydła dobrze rozpuszczalne w warstwie glicerynowej.



Rys. 36. Zawartość fazy glicerynowej w mieszaninie poreakcyjnej dla stosunku metanol:olej 3,6:1

Wyjaśnienie to potwierdza fakt, że w przypadku procesu prowadzonego w temperaturze 30°C przy użyciu oleju posmażalniczego i niewielkim nadmiarze metanolu zaobserwowano, że otrzymane warstwy glicerynowe ulegają częściowemu rozwarstwieniu z wydzieleniem u góry warstwy mydeł.



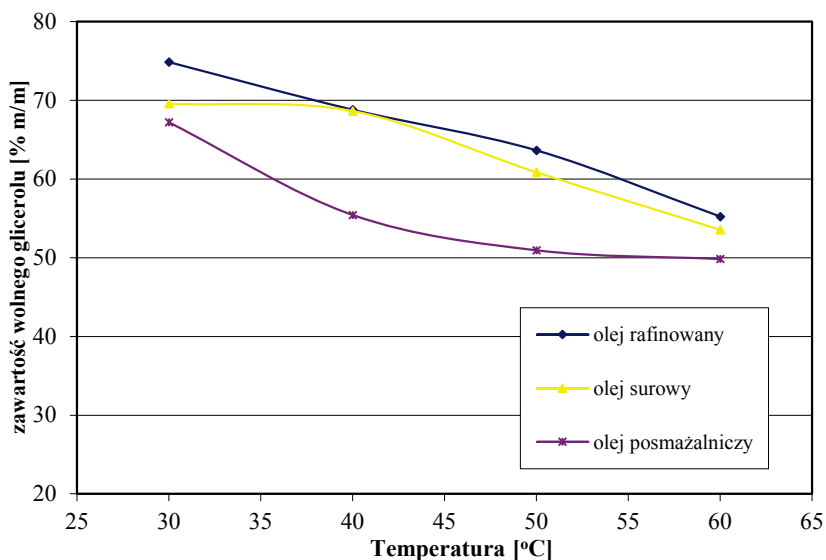
Rys. 37. Zawartość fazy glicerynowej w mieszaninie poreakcyjnej dla stosunku metanol:olej 6:1

W przypadku zastosowania dwukrotnego nadmiaru metanolu należy zauważyć, że zawartości faz glicerynowych w mieszaninach poreakcyjnych praktycznie nie zależą od temperatury prowadzenia reakcji (Rysunek 37). Zawartości otrzymanych warstw glicerynowych w mieszaninach poreakcyjnych są średnio o 3-4% wyższe niż w przypadku niewielkiego nadmiaru metanolu, co można wytłumaczyć obecnością nieprzereagowanego nadmiaru metanolu, który jako silnie polarny związek przechodzi do polarnej warstwy glicerynowej.

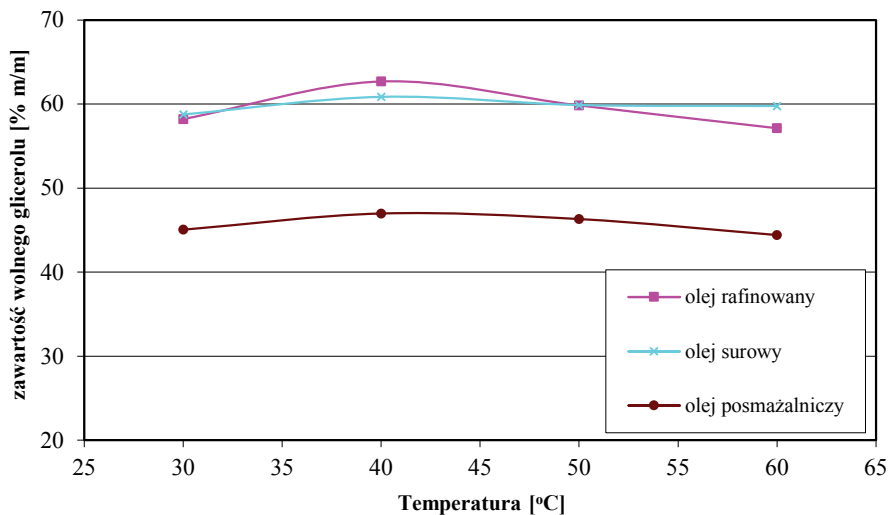
Na uwagę zasługuje w tym przypadku fakt, że oleje rafinowane i surowy nie różnią się istotnie pod względem zawartości poszczególnych warstw w mieszaninie poreakcyjnej, natomiast w przypadku oleju posmażalniczego zaobserwowano wzrost zawartości warstwy glicerynowej do poziomu 14-15%.

W optymalnych warunkach, frakcja glicerynowa stanowi od 11 do 15% objętościowych mieszaniny poreakcyjnej. Zakładając, że dodatek estrów do paliw wyniesie tylko 5%, wytwarzanie każdego litra paliwa towarzyszy powstawanie ok. 5 cm³ frakcji glicerynowej. Wydaje się, że to mała ilość, ale w związku ze skalą produkcji i wykorzystania, jedno napełnienie zbiornika samochodu ciężarowego (około 800-1000 dm³) oznacza produkcję 4-5 litrów frakcji glicerynowej. A co dopiero, gdy mówimy o zwiększeniu zawartości estrów w paliwie.

Zbadano także chromatograficznie zawartość glicerolu w otrzymanych fazach glicerynowych. Skład jest w tym przypadku równie istotny jak ilość powstającej gliceryny.



Rys. 38. Stężenia wolnego glicerolu w otrzymanych warstwach glicerynowych dla stosunku molowego metanol:olej 3,6:1



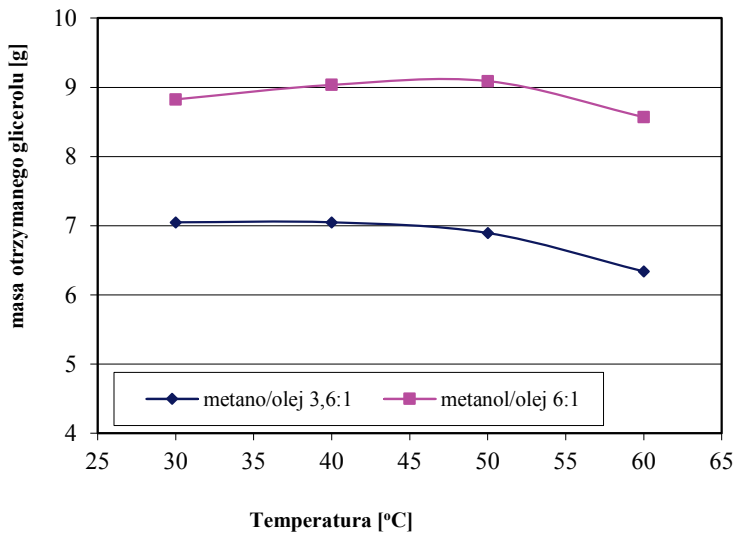
Rys. 39. Stężenia wolnego glicerolu w otrzymanych warstwach glicerynowych dla stosunku molowego metanol:olej 6:1

Zawartość wolnego glicerolu we frakcjach glicerynowych uzyskanych przy użyciu różnych rodzajów oleju rzepakowego mogą zmieniać się w szerokim zakresie; od 33 to 61% [116].

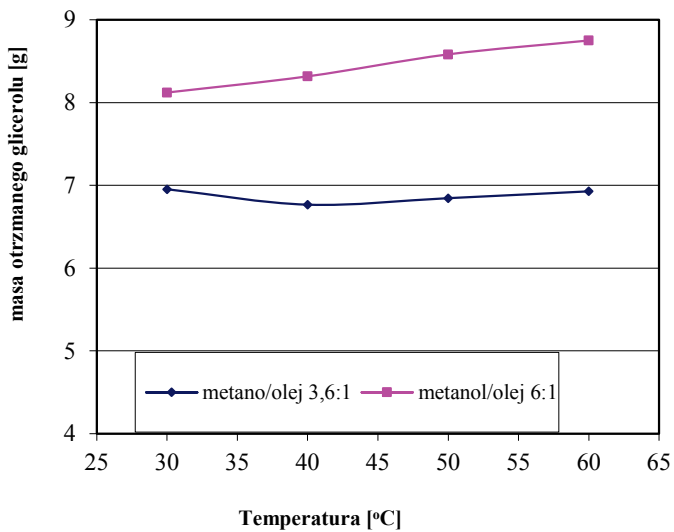
Stężenie glicerolu w otrzymanych frakcjach glicerynowych zostało przeanalizowane (Rysunek 38 oraz Rysunek 39). Zaobserwowano, że w przypadku stosowania dwukrotnego nadmiaru metanolu (stosunek molowy metanolu do oleju 6:1), stężenie wolnego glicerolu, podobnie jak ilości powstającej fazy glicerynowej, zasadniczo nie zależy od temperatury w jakiej prowadzono reakcję transestryfikacji. Należy zauważyć, że zawartości wolnego glicerolu dla warstw glicerynowych otrzymanych z olejów rafinowanego i surowego nie różnią się istotnie i oscylują w granicach 60%, tymczasem w przypadku oleju posmażalniczego są o kilkanaście procent niższe.

W przypadku zastosowania niewielkiego nadmiaru metanolu należy zauważyć, że wraz ze wzrostem temperatury maleje zawartość wolnego glicerolu w fazie glicerynowej (przy jednoczesnym wzroście ilości fazy glicerynowej). Spadek ten jest wyraźny, gdyż sięga średnio 20% w zakresie od 30 do 60°C. Podobnie jak przy zastosowaniu dwukrotnego nadmiaru metanolu nie zaobserwowano istotnych różnic pomiędzy warstwami glicerynowymi otrzymanymi z olejów rafinowanego i surowego, natomiast dla oleju posmażalniczego zawartość wolnego glicerolu była wyraźnie niższa (różnica ta malała wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia transestryfikacji).

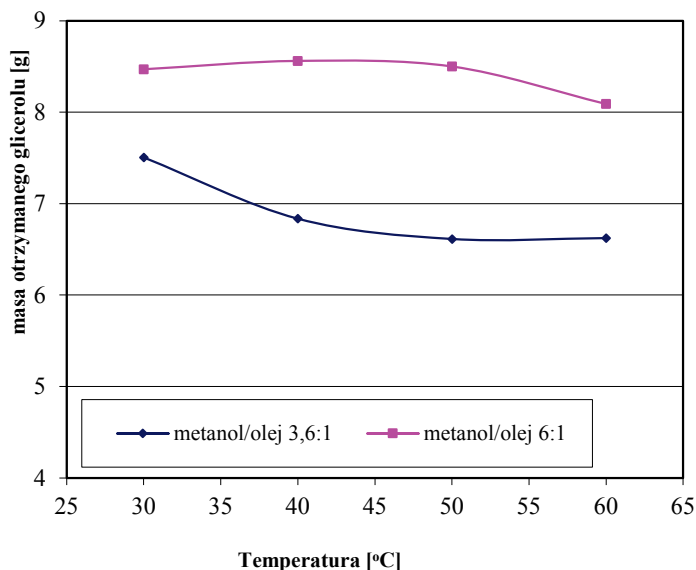
Na bazie ilości otrzymanych warstw glicerynowych oraz ich stężeń obliczono całkowitą ilość otrzymanego wolnego glicerolu w każdej z otrzymanych prób. Uśrednione wyniki dla poszczególnych rodzajów użytego oleju przedstawiono na rysunkach 40, 41 oraz 42.



Rys. 40. Masa otrzymanego wolnego glicerolu dla prób z oleju rafinowanego



Rys.41. Masa otrzymanego wolnego glicerolu dla prób z oleju posmażalniczego



Rys. 42. Masa otrzymanego wolnego glicerolu dla prób z oleju surowego

Jak powszechnie wiadomo, większa ilość uzyskanej czystej gliceryny oznacza w praktyce, przesunięcie równowagi procesu transestryfikacji w kierunku tworzenia zamierzonych produktów końcowych procesu. We wszystkich analizowanych przypadkach, całkowity ilość otrzymanej gliceryny jest wyraźnie wyższa przy zastosowaniu wyższego stosunku molowego metanolu do oleju (6:1).

W przypadkach zastosowania dwukrotnego nadmiaru metanolu (stosunek metanolu do oleju 6:1), ilość gliceryny otrzymanej nie zależy w istotny sposób od temperatury prowadzenia reakcji. Nieco lepsza wydajność osiągnięto przy 40°C i 50°C. Jedynie w przypadku oleju posmażalniczego dalszy wzrost temperatury do 60°C zwiększa wydajność wolnego glicerolu.

W próbach, w których zastosowano nieznaczny nadmiar metanolu (ułamek molowy metanolu do oleju, 3,6:1), ilość uzyskanej wolnej gliceryny zwykle zmniejszała się nieznacznie wraz ze wzrostem temperatury procesu. Szczególnie wyraźnie obserwowano ten efekt pomiędzy 30 a 40°C. Tylko przy zastosowaniu oleju posmażalniczego jako surowca zwiększona temperatura nie wpływała na zmniejszenie ilości otrzymanego wolnego glicerolu.

Najwyższą wydajność wolnego glicerolu zaobserwowano w przypadku prób otrzymanych przy wykorzystaniu jako surowca rafinowanego oleju rzepakowego. Jest to w oczywisty sposób spowodowane niską zawartością substancji innych niż acylogliceroli, które nie poddają się procesowi transestryfikacji. Należy jednak zauważyć, że stosowanie rafinowanego oleju na większą skalę ma także swoje minusy, gdyż koszt rafinacji surowego oleju

znacznie podnosi koszty surowca, a niezależnie od zastosowanego surowca i tak konieczne jest ostateczne oczyszczanie otrzymanego biodiesla w taki sposób, by spełniał on założone standardy.

Jak wynika z przeprowadzonych analiz, frakcja glicerynowa zawiera średnio od 45 do ponad 70% wagowych wolnej gliceryny w zależności od czystości użytego surowca a także temperatury prowadzenia reakcji transestryfikacji.

Potwierdza to zatem, że twierdzenie, iż produktem ubocznym produkcji biopaliwa z olejów roślinnych jest gliceryna jest dalekie od prawdy. Frakcja glicerynowa nie spełnia wymagań gliceryny wykorzystywanej do produkcji produktów farmaceutycznych, kosmetycznych albo produktów spożywczych.

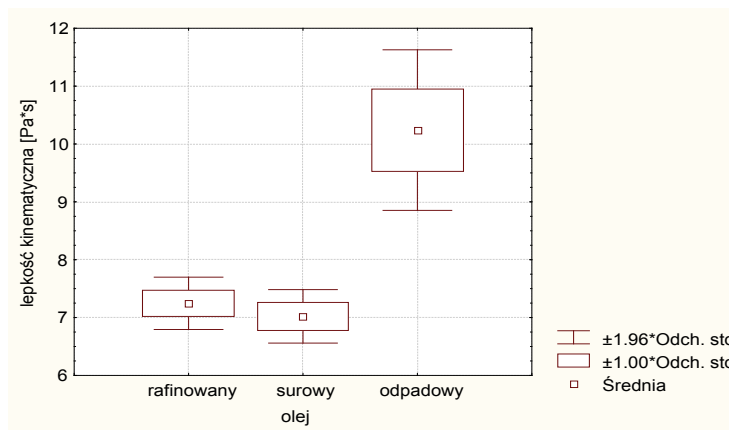
Badania wykazały, że skrócenie operacji rozdzielania produktów transestryfikacji skutkuje zwiększoną obecnością estrów metylowych kwasów tłuszczowych we frakcji glicerolu. Zgodnie z naszymi wynikami frakcja glicerynowa oddzielona w ciągu kilku godzin po zakończeniu procesu transestryfikacji zawiera znaczne ilości estrów metylowych kwasów tłuszczowych, które nie przeszły do fazy estrowej. Kontynuowanie separacji przez minimum 16 godzin powoduje znacznie mniejszą ilość pozostałych w warstwie glicerynowej estrów, lecz w dalszym ciągu są one tam obecne. Obecność zanieczyszczeń w olejach roślinnych także poważnie ogranicza stosowanie nieprzetworzonej frakcji glicerynowej jako substytutu czystej gliceryny w procesach przemysłowych.

Bardzo ważnym parametrem z punktu widzenia zastosowania estrów jako paliwa do silników wysokoprężnych jest ich lepkość. To właśnie zbyt duża lepkość olejów roślinnych w porównaniu z olejem napędowym powoduje, że stosowanie olejów bez ich przetworzenia (transestryfikacji) jest niemożliwe w większości silników.

Analizę lepkości prowadzono dla wszystkich otrzymanych biopaliw przy użyciu wiskozymetru rotacyjnego Rheotest-2 zaopatrzonego w termostatowany płaszcz grzejny, który umożliwia prowadzenie badań w różnych temperaturach. Płaszcz ten umieszczony jest bezpośrednio na cylindrze, a temperatura utrzymywana przez termostat U-1.

Do pomiaru lepkości użyto cylindra nr N, przystosowanego do ilości badanej cieczy badanej rzędu $10 \pm 5\%$ cm³. Do przygotowanego i dokładnie osuszonego cylindra wprowadzano badaną próbę, cylinder następnie zamontowano w wiskozymetrze i podłączono termostatowany płaszcz grzejny. Badaną próbę doprowadzono do zadanej temperatury, po czym prowadzono pomiary. Badania przeprowadzono w temperaturze 20°C.

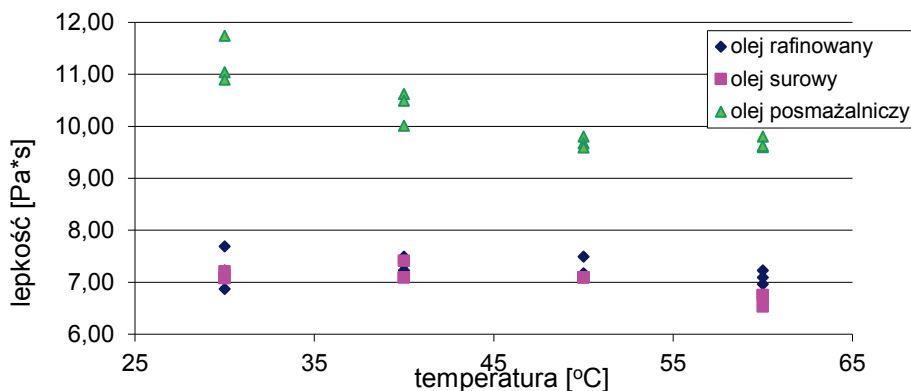
Porównanie lepkości biopaliw otrzymanych z różnych olejów również wykazuje, że parametr ten istotnie zależy od rodzaju użytego surowca.



Rys. 43. Porównanie lepkości estrów uzyskanych z różnych olejów

Z przeprowadzonych badań jednoznacznie wynika, że lepkość biopaliwa produkowanego z olejów posmażalniczych jest wyraźnie wyższa od lepkości biopaliw wytwarzanych zarówno z oleju rafinowanego jak i z surowego (rys. 43). Ponadto lepkość paliwa z oleju posmażalniczego cechuje się wyraźnie większą zmiennością niż paliwa produkowane z oleju rafinowanego, czy surowego.

Analizując wpływ temperatury prowadzenia reakcji transestryfikacji na lepkość otrzymanych estrów zaobserwowano, że o ile dla olejów rafinowanego i surowego lepkość praktycznie nie zależy od temperatury prowadzenia reakcji, o w sytuacji, w której użyjemy oleju odpadowego (posmażalniczego) lepkość otrzymanego paliwa spada wraz ze wzrostem temperatury reakcji do około 50°C, po czym utrzymuje się na stałym poziomie (rys. 44). Należy podkreślić, że nawet przy syntezie w temperaturze 60°C lepkość biopaliwa otrzymanego z oleju odpadowego jest wyraźnie wyższa od lepkości paliw otrzymanych z pozostałych olejów.



Rys. 44. Zależność lepkości otrzymanych estrów od temperatury syntezy

Przeprowadzone badania jednoznacznie wskazują, że jakkolwiek produkcja biodiesla z odpadowych olejów posmażalniczych może być interesująca z punktu widzenia utylizacji tych olejów oraz niskiej ceny surowca, to w efekcie otrzymamy paliwo niższej jakości oraz większe ilości bardziej zanieczyszczonej odpadowej fazy glicerynowej. Na szczególną uwagę zasługuje podkreślenie wyższej lepkości otrzymanego biodiesla, gdyż to właśnie lepkość jest najistotniejszym z parametrów, które powodują konieczność przetwarzania oleju roślinnego w procesie transestryfikacji. Dodatkowo należy uwzględnić konieczność wstępnej filtracji oleju posmażalniczego, co generuje kolejne koszty i wydłuża czas procesu.

Wybór pomiędzy olejem rafinowanym, a surowym nie stwarza istotnych różnic technologicznych, zatem ostateczną decyzję należy podjąć w oparciu o rachunek ekonomiczny uwzględniający zarówno różnice w kosztach uzyskania surowców, jak również końcowy proces oczyszczania otrzymanego biopaliwa, który w przypadku wykorzystania jako surowca oleju surowego może być bardziej kosztowny i długotrwały.

3.6. OPTIMALIZACJA SEPARACJI GLICERYNY

Do badań zastosowano trzy różne fazy glicerynowe powstałe w procesie produkcji biodiesla, pochodzące z odmiennych linii produkcyjnych. Oznaczono je jako: gly-MS 2013, gly-SZ 2012 i gly-2012. Próbkę frakcji glicerynowej poddano analizie chromatograficznej.

Identyfikację estrów metylowych kwasów tłuszczowych oraz glicerolu przeprowadzono na chromatografii gazowej Hewlett Packard 6890 series II z detektorem FID oraz kolumną HP-FFAP o średnicy wewnętrznej 0,53 mm, długości 30 m.

Tabela 25. Stężenia, zawartość procentowa estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych i gliceryny w fazach glicerynowych wyliczona z równania krzywej

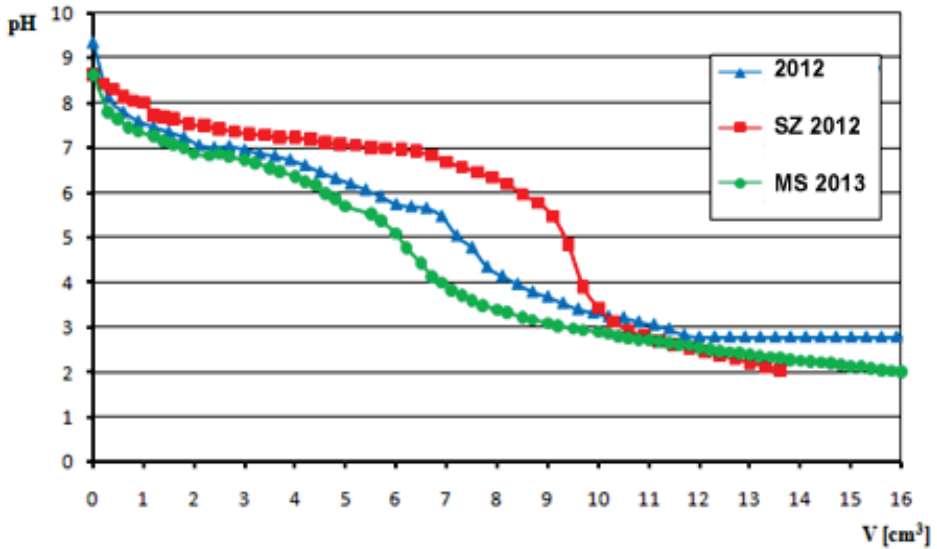
Oznaczenie frakcji glicerynowej	pH	Zawartość glicerolu	Zawartości estrów metylowych (FAME)					Suma
			C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	
Gly-ms2013	9.1	32,32	0,73	0,00	5,91	1,66	0,96	9,26
Gly-sz2012	9.5	66,26	0,96	0,00	7,04	1,95	1,00	10,95
Gly-2012	8.7	46,90	1,71	2,74	31,27	7,79	7,08	50,59

Następnym etapem badań był dobór stężonego kwasu. Wybrano kwas fosforowy (V) 85% oraz siarkowy (VI) 95%. Stosowano kwasy o czystości cz.d.a. produkcji POCh S.A.

200 ml wybranej fazy glicerynowej po produkcji biodiesla wprowadzono do reaktora z mieszadłem mechanicznym. Następnie podczas intensywnego mieszania dodawano z biurety porcjami odpowiedni kwas. Podczas dodawania kwasu ciągle mierzono pH mieszaniny reakcyjnej za pomocą pH-metru. Wszystkie fazy glicerynowe badano w identycznych warunkach, wykonano trzy powtórzenia dla każdej z prób.

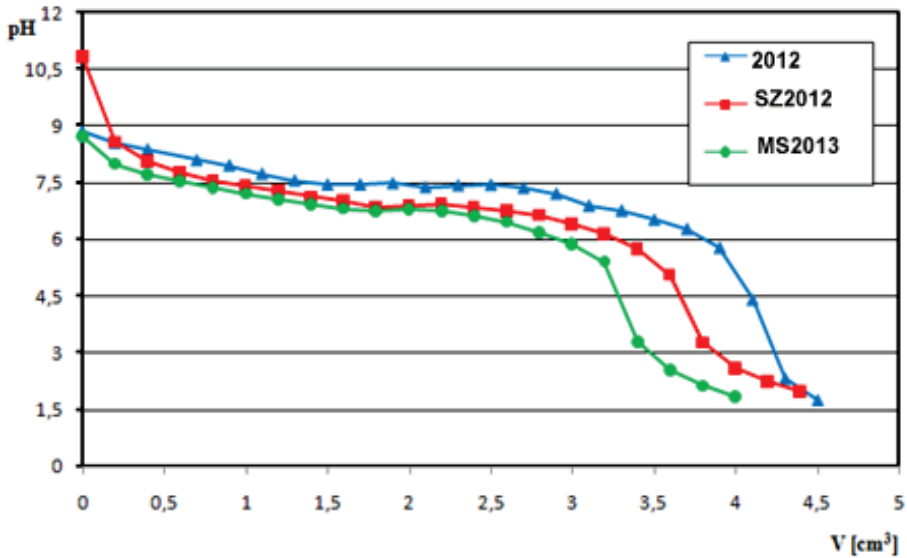
Sporządzono krzywe obrazujące wpływ zawartości stężonego kwasu na pH fazy glicerynowej (rys. 45, 46). Na podstawie wyznaczonych punktów równoważnikowych przygotowano próby po 200 ml fazy glicerynowej, do których dodano odpowiednie ilości stężonych kwasów (tabele 25 i 26).

wpływ kwasu fosforowego 85% na pH gliceryny



Rys. 45. Wpływ stężonego kwasu fosforowego 85% na pH faz glicerynowych

wpływ kwasu siarkowego 95% na pH gliceryny



Rys. 46. Wpływ stężonego kwasu siarkowego 95% na pH faz glicerynowych

Do 200 cm³ każdej fazy glicerynowej dodano podczas mieszania obliczoną ilość kwasu po czym intensywnie mieszano w reaktorze przez 30 minut. Po

upływie tego czasu próby z zakwaszoną fazą glicerynową przesączono na lejku Büchnera pod zmniejszonym ciśnieniem. Oddzielony osad umieszczono w otwartych pojemnikach i pozostawiono do wyschnięcia. Przesącz zakwaszonej fazy glicerynowej przelano do szklanych rozdzielaczy i pozostawiono do grawitacyjnego rozdziału na 24 godziny.

Po 24 h zaobserwowano rozwarstwienie fazy glicerynowej na 2 lub 3 warstwy. Ilości otrzymanych warstw w zależności od pH mieszaniny poreakcyjnej przedstawiają odpowiednio dla kwasu fosforowego (V) tabela 25, natomiast dla kwasu siarkowego (VI) tabela 26.

Tabela 26. Ilość otrzymanych warstw oraz ich udział procentowy przy zastosowaniu kwasu fosforowego(V)

faza glicerynowa	pH	V kwasu [cm ³]	warstwy					
			górną [ml]	Środkowa [ml]	dolna [ml]	górną [%]	Środkowa [%]	dolna [%]
gly-MS 2013	2,2	14,4	64	-	132	32,7	-	67,3
gly-MS 2013	5,5	5,5	59	-	138	29,9	-	70,1
gly- MS 2013	7	1,6	-	-	197	-	-	100
gly-SZ 2012	2,2	13	42	13	143	21,2	6,6	72,2
gly-SZ 2012	5,5	8,8	15	15	166	7,7	7,7	84,6
gly-SZ 2012	7	5,5	-	-	196	-	-	100
gly-2012	2,2	15,6	45	-	130	25,7	-	74,3
gly-2012	5,5	6,9	62	-	115	35,0	-	65,0
gly-2012	7	2,4	43	-	133	24,4	-	75,6

Tabela 27. Ilość otrzymanych warstw oraz ich udział procentowy przy zastosowaniu kwasu siarkowego(VI)

Faza glicerynowa	pH	V kwasu [cm ³]	Warstwa					
			górna	Środkowa	Dolna	Górna	Środkowa	Dolna
			[ml]	[ml]	[ml]	[%]	[%]	[%]
gly-MS 2013	2,2	3,8	81	-	112	42,0	-	58,0
gly-MS 2013	6,1	2,6	56	18	122	28,7	9,2	62,1
gly-SZ 2012	2,2	4,2	67	44	85	34,2	22,4	43,4
gly-SZ 2012	6,1	3	54	14	110	30,3	7,9	61,8
gly-2012	2,2	4,3	49	-	140	25,9	-	74,1
gly-2012	6,1	3,5	72	-	118	37,9	-	62,1

Poszczególne warstwy poddano analizie chromatograficznej metodą GC-FID.

Rozdział mieszaniny poreakcyjnej na fazy w żadnym przypadku nie zachodził gdy pH mieszaniny wynosiło powyżej 7.

Zaobserwowano, że już przy pH poniżej 7, gdy zachodzi rozdział frakcji glicerynowej na fazy, w fazie górnej nie stwierdzono obecności wolnego glicerolu. Fazy górne we wszystkich badanych przypadkach składały się z mieszaniny estrów metylowych kwasów tłuszczowych oraz wolnych kwasów tłuszczowych powstałych wskutek hydrolizy mydeł. Należy zauważyć, że jakkolwiek rozdział zachodzi już przy pH poniżej 7, to dalszy dodatek kwasu mineralnego i obniżenie pH do ok. 2 powoduje istotny wzrost zawartości estrów metylowych w fazie górnej.

Zawartość końcowa estrów w oczywisty sposób zależy od ich zawartości w próbce początkowej. Za wyjątkiem próbek otrzymanych z frakcji gly-2012 wraz z obniżeniem pH zaobserwowano również wzrost ilości otrzymanych frakcji górnych. Dla frakcji gly-2012, która cechowała się największą wyjściową zawartością estrów najlepszy rozdział uzyskano przy pH ok. 6, a dalsze dodawanie kwasu powodowało zmniejszenie ilości fazy górnej.

Tabela 28. Zawartość % estrów metylowych w fazach górnych po rozdziale za pomocą kwasu fosforowego(V)

Oznaczenie warstwy glicerynowej	pH	Zawartość estrów metylowych [%]					Suma
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	
gly-MS 2013	2,2	0,86	0,14	9,33	3,11	1,70	15,14
gly-MS 2013	5,5	0,68	0,05	6,60	1,94	1,19	10,46
gly-SZ 2012	2,2	1,11	0,38	12,71	5,02	2,74	21,96
gly-SZ 2012	5,5	1,02	0,46	12,43	4,55	2,46	20,93
gly-2012	2,2	1,79	0,45	23,58	7,96	5,43	39,22
gly-2012	4,9	0,98	0,39	20,66	6,4	4,11	37,44

Tabela 29. Zawartość % estrów metylowych w fazach górnych po rozdziale za pomocą kwasu siarkowego(VI)

Oznaczenie warstwy glicerynowej	pH	Zawartość estrów metylowych [%]					Suma
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	
gly-MS 2013	2,2	0,66	0,56	5,26	1,69	1,14	9,31
gly-MS 2013	6,1	0,47	0,38	2,50	0,53	0,58	4,46
gly-SZ 2012	2,2	1,04	0,49	13,16	4,66	2,53	21,88
gly-SZ 2012	6,1	1,03	0,28	10,67	4,08	2,25	18,30
gly-2012	2,2	1,93	0,48	25,16	8,47	5,76	41,81
gly-2012	6,1	1,79	0,45	23,64	7,90	5,37	39,15

Co ciekawe, zjawisko to zaobserwowano zarówno podczas reakcji z kwasem fosforowym, jak i z siarkowym. Szczegółowe wyniki analiz zawartości estrów metylowych kwasów tłuszczowych w górnych warstwach przedstawione zostały w tabelach (po użyciu kwasu fosforowego tabela 27, po użyciu kwasu siarkowego tabela 28).

Badania otrzymanych warstw dolnych nie potwierdziły obecności obecności estrów metylowych kwasów tłuszczowych. W przypadku niektórych próbek otrzymanych przy pH ok. 6 na chromatogramie obserwowano piki mogące wskazywać na śladową zawartość estrów, lecz były to sygnały poniżej poziomu oznaczalności.

Tabela 30. Zawartość glicerolu w fazach dolnych.

Faza glicerynowa	pH	dodatek kwasu [cm ³]	Zawartość glicerolu [%]	pH	dodatek kwasu [cm ³]	Zawartość glicerolu [%]
	kwas fosforowy 85%			kwas siarkowy 95%		
gly-MS 2013	2,2	14,4	44,92	2,2-2,3	3,8	50,60
gly-MS 2013	5,5	5,5	45,69	6,5-6,6	2,6	63,08
gly- MS 2013	7	1,6	53,23			
gly-SZ 2012	2,2	13	71,94	2,2-2,3	4,2	66,53
gly-SZ 2012	5,5	8,8	45,02	6,5-6,6	3	64,53
gly-SZ 2012	7	5,5	43,70			
gly-2012	2,2	15,6	29,09	2,2-2,3	4,3	32,00
gly-2012	5,5	6,9	44,43	6,5-6,6	3,5	35,67
gly-2012	7	2,4	39,82			

Po całkowitym zakwaszeniu do pH 2-2,5 nie zaobserwowano pików mogących świadczyć o obecności estrów. Objętości faz dolnych zawierających głównie glicerynę, wodę i inne substancje polarne malały wraz z obniżaniem pH niezależnie od rodzaju użytego kwasu, za wyjątkiem prób pochodzących z frakcji gly-2012, dla której zaobserwowano zjawisko analogiczne jak w przypadku faz górnych. W tym przypadku optymalny rozdział otrzymano dla pH ok. 6. Zawartości wolnego glicerolu w fazach dolnych są na ogół o kilka do kilkunastu procent wyższe niż w próbie wyjściowej.

Zawartość glicerolu (tabela 29) nie rośnie jednak wraz z ilością dodawanego kwasu. Spowodowane jest to rozcieńczaniem próby odpowiednią ilością kwasu oraz pojawianiem się wody oraz soli (fosforanów lub siarczanów potasu) w wyniku reakcji kwasu z mydłami oraz pozostałościami alkalicznego katalizatora. Wszystkie te substancje ze względu na swój polarny charakter stosunkowo dobrze mieszają się z glicerolem i przechodzą do fazy dolnej.

Po dodaniu do warstwy glicerynowej oznaczonej jako gly-SZ2012, cechującej się najwyższą zawartością wolnego glicerolu, kwasu fosforowego i siarkowego nie nastąpił dokładny rozdział na 2 fazy, ale zaobserwowano obecność trzeciej pośredniej fazy.

Tabela 31. Zawartość % estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych i gliceryny w fazach środkowych

Faza glicerynowa	pH	glicerol	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Suma estrów
kwas fosforowy 85%								
gly-SZ 2012	2,2	3,46	1,22	0,49	12,76	4,54	2,49	21,51
gly-SZ 2012	5,5	3,80	0,55	0,15	4,96	1,79	1,11	8,56
kwas siarkowy 95%								
gly-SZ 2012	2,2-2,3	7,90	0,46	0,13	4,45	1,62	1,06	7,72
gly-SZ 2012	6,5-6,6	7,75	0,36	0,06	2,64	0,96	0,74	4,77
gly-MS 2013	6,5-6,6	5,37	0,23	0,18	0,89	0,21	0,38	1,71

Po wykonaniu analizy chromatograficznej stwierdzono, że środkowa warstwa zawiera zarówno glicerol w ilościach od ok. 3,5% dla kwasu fosforowego do ok. 8% dla kwasu siarkowego. Warstwy te zawierały również estry metylowe kwasów tłuszczowych w ilościach od kilku do ponad 20%.

We wszystkich badanych przypadkach podczas reakcji powstawał osad, który odsączano na lejku Buchnera pod zmniejszonym ciśnieniem przed rozdzieleniem próby na fazy. Osad zawierał odpowiednio siarczany i fosforany potasu powstałe wskutek reakcji kwasu z obecnymi we frakcjach glicerynowych pozostałościami alkalicznego katalizatora – wodorotlenku potasu. Osad wytrącony przy zastosowaniu kwasu siarkowego miał barwę ciemnobrązową, natomiast w przypadku kwasu fosforowego barwę żółtą. Po przemyciu metanolem osadu pochodzącego z próbek zakwaszonych kwasem fosforowym otrzymano biały krystaliczny osad fosforanu potasu. W przypadku próbek zakwaszonych kwasem siarkowym przemycanie (nawet trzykrotne) metanolem tylko częściowo spowodowało odbarwienie osadu.

Fracje glicerynowe otrzymane jako uboczny produkt produkcji biodiesla zawierają oprócz glicerolu szereg innych substancji, które należy oddzielić w trakcie oczyszczania glicerolu. Proces ten jest istotny z punktu widzenia ochrony środowiska, jak również istotnie wpływa na ekonomikę produkcji biodiesla

Stosowanie kwasów mineralnych pozwala na skuteczne oddzielenie od glicerolu resztek estrów metylowych kwasów tłuszczowych, mydeł oraz obecnego w surowej frakcji glicerynowej alkalicznego katalizatora.

Powstałe po zakwaszeniu górne fazy zawierają szereg substancji organicznych, które można w późniejszym etapie rozdzielać metodami fizykochemicznymi na poszczególne wolne kwasy tłuszczowe i estry. Produkty takiego rozdziału mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym czy kosmetycznym.

Warstwy dolne zawierające głównie glicerol, wodę i metanol można poddać dalszej obróbce metodą rektyfikacji, co pozwoli na otrzymanie czystego glicerolu znajdującego zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, a także odzyskanie alkoholu metylowego, który można ponownie zawrócić do procesu trans estryfikacji.

Dodatkowym produktem rozdziału są sole nieorganiczne potasu (fosforany lub siarczany. W tym przypadku korzystniejsze wydaje się zastosowanie kwasu fosforowego, gdyż fosforany łatwo można oczyścić od organicznych pozostałości w procesie przemycania alkoholem metylowym. Ponadto fosforan potasu może znaleźć zastosowanie w produkcji nawozów fosforowych.

Stosowanie stężonego kwasu siarkowego ze względu na jego silne właściwości utleniające pogarsza jakość powstałych produktów i powoduje konieczność ich dokładniejszego oczyszczenia i odbarwienia (próby poddane działaniu kwasu siarkowego cechowały się intensywnym ciemnobrązowym kolorem).

Ze względu na zmienny skład różnych frakcji glicerynowych konieczne jest bieżące kontrolowanie pH podczas dodawania kwasu, gdyż w zależności od zawartości katalizatora i mydeł ilość dodawanego kwasu może się istotnie różnić dla różnych partii surowej frakcji glicerynowej.

3.7. FERMENTACJA METANOWA

Jako surowce w procesie wykorzystano fazy glicerynowe pochodzące z własnych syntez. Pochodziły one z reakcji transestryfikacji rafinowanego oleju rzepakowego produkcji ZT Kruszwica S.A. Osad ściekowy do fermentacji pochodził z Oczyszczalni Ścieków Kapuściska w Bydgoszczy.

Proces fermentacji metanowej przeprowadzano równolegle umieszczając próby osadu czynnego zawierające fazę glicerynową oraz bez jej dodatku w kolbach stożkowych zamykanych przy pomocy rurki fermentacyjnej. Kolby umieszczono w wytrząsarce laboratoryjnej w łaźni wodnej o temperaturze 38°C. Dodatek fazy glicerynowej wynosił 2,5% mas. Próbkę pobierano w określonych odstępach do 21 dni fermentacji.

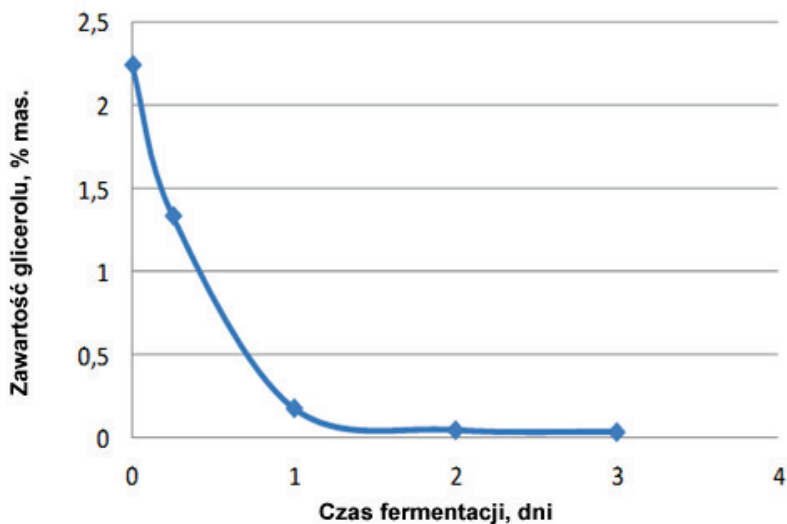
Niezależnie od powyższego fermentację prowadzono na większą skalę w dwóch termostatowanych bioreaktorach zaopatrzonych w mieszadła mechaniczne. Oba reaktory zawierały 10,5 kg zaszczerpionego osadu czynnego, przy czym do jednego z nich dodano 2,5% fazy glicerynowej. Proces prowadzono w temperaturze 38°C przez 21 dni.

Przeprowadzono analizy metodą chromatografii gazowej w celu określenia zmian stężenia wolnego glicerolu i estrów metylowych w badanych próbkach w czasie trwania procesu fermentacji.

Próbki do badań chromatograficznych przygotowano odważając 5g badanego osadu. Przygotowaną naważkę poddawano ekstrakcji przy użyciu 25 cm³ metanolu przez 24 godziny, po czym filtrowano pod zmniejszonym ciśnieniem i przemywano osad kolejnymi porcjami alkoholu metylowego. Następnie badana próbka ekstraktu była zateżana poprzez odparowanie metanolu w strumieniu gazu obojętnego (azotu). Analizy wykonywano przy użyciu chromatografu gazowego HP 6890 zaopatrzonego w detektor FID. Do rozdziału produktów zastosowano polarną kolumnę kapilarną HP-FFAP o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,53 mm. Stężenia wybranych estrów metylowych oraz glicerolu oznaczano na podstawie krzywych wzorcowych wykonanych na bazie wzorców chromatograficznych estrów metylowych oleju rzepakowego oraz roztworów glicerolu o czystości cz.d.a. produkcji POCh SA.

Przeprowadzone badania wykazały, że wolny glicerol był praktycznie niewykrywalny w mieszaninie reakcyjnej już po trzech dobach procesu fermentacji.

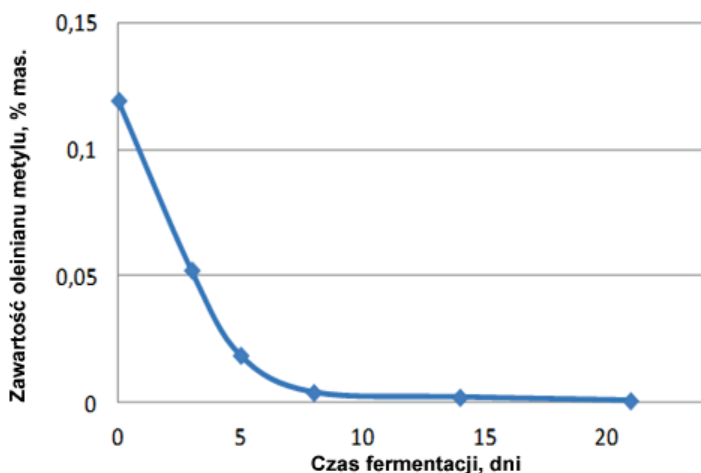
Co więcej rozszerzone badania wskazały, że blisko 90% obecnego w mieszaninie glicerolu ulega dekompozycji już po jednej dobie procesu fermentacji (rys. 47).



Rys. 47. Kinetyka rozkładu wolnego glicerolu podczas fermentacji metanowej

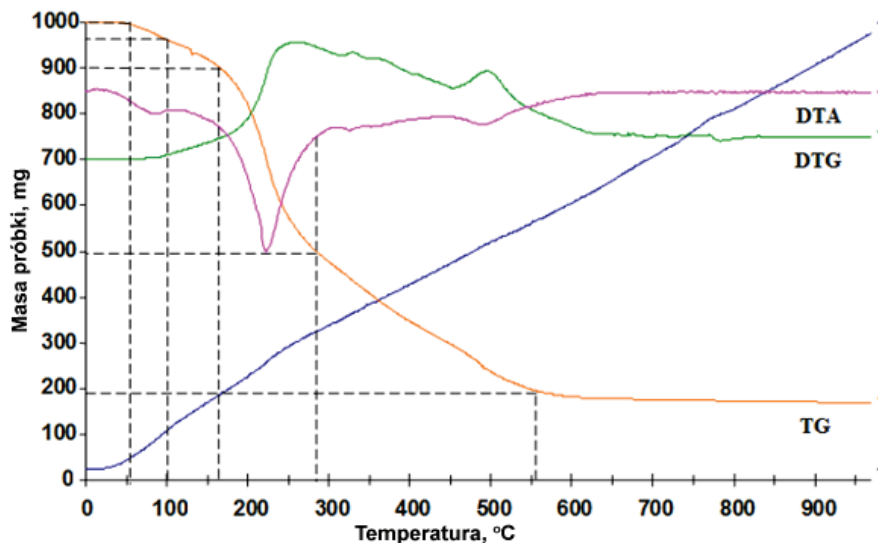
Niewielkie ilości estrów metylowych obecne w fazie glicerynowej również ulegały rozkładowi w procesie fermentacji. Kinetyka rozkładu estrów została zbadana na przykładzie estru o najwyższej zawartości w produktach transestryfikacji oleju rzepakowego – oleinianu metylu.

Stwierdzono, że około 95% oleinianu metylu uległo rozkładowi w ciągu 8 dni procesu fermentacji (rys. 48). Szybki spadek zawartości estrów przy jednoczesnym spadku pH mieszaniny reakcyjnej jest przypuszczalnie efektem procesu hydrolizy estrów do wolnych kwasów tłuszczowych.

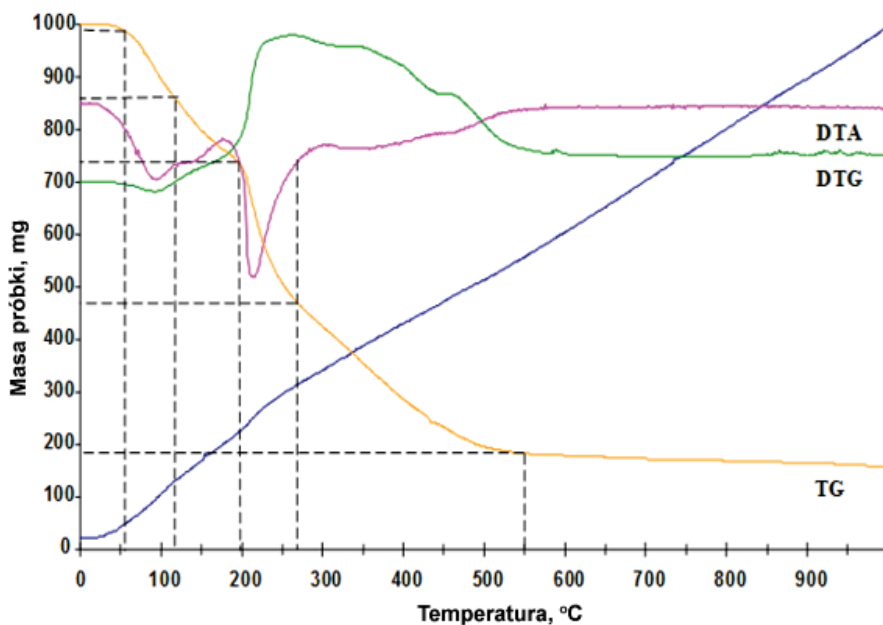


Rys. 48. Kinetyka rozkładu oleinianu metylu podczas fermentacji metanowej

Po wykonaniu analizy termo grawimetrycznej (rys. 49 i 50), można stwierdzić, że termiczny rozkład prób jest dwuetapowy. Etap 1 ma zachodzi w zakresie około 160-310°C, co obrazuje pik na krzywej DTA (ubytek masy połączony z efektem endotermicznym).



Rys. 49. Analiza termogravimetryczna próbki osadu bez dodatku gliceryny

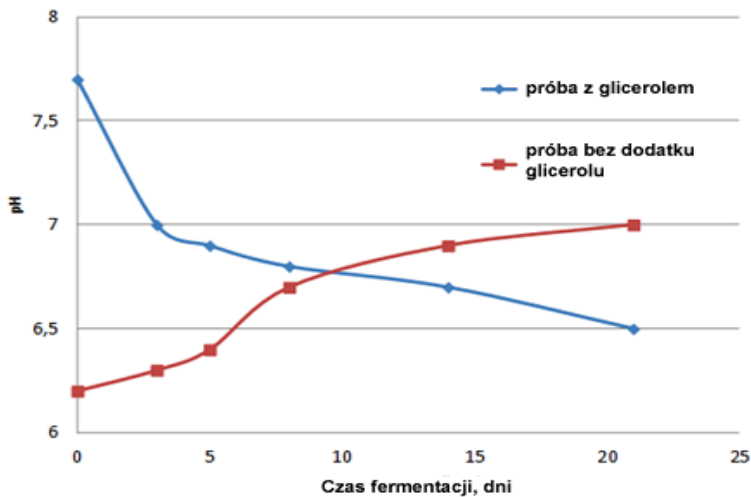


Rys. 50. Analiza termogravimetryczna próbki osadu z dodatkiem gliceryny

Drugi istotny etap zachodzący w zakresie temperatur od 300 do ponad 500°C jest wynikiem termicznej dekompozycji związków zawartych w wykorzystanym osadzie ściekowym. Przebieg tego etapu nie jest zależny od użytego dodatku fazy glicerynowej. Wszystkie analizowane próbki osiągnęły około 80% ubytku masy w tym zakresie temperatur. W przypadku próbek zawierających fazę glicerynową, rozkład termiczny w zakresie 60-200°C przebiega szybciej niż w przypadku próbek bez dodatku gliceryny.

Analiza krzywej DTA pokazuje, że w przypadku próbek z dodatkiem fazy glicerynowej, termiczny rozkład w zakresie 50-160°C (I etap) jest bardziej endotermiczny, niż w przypadku próbek zawierających surowy osad ściekowy bez dodatku fazy glicerynowej.

Należy zauważyć, że dodatnie warstwy glicerynowej z zawartością alkalicznego katalizatora może istotnie wpływać na pH osadu ściekowego w czasie trwania procesu fermentacji. Analizie poddano pH pobranych próbek (rys. 51). Chociaż początkowe wartości pH w przypadku próbek zawierających glicerynę są istotnie wyższe, to podczas rozkładu estrów oraz glicerolu pH ulegało wyraźnemu obniżeniu (szczególnie w ciągu pierwszych trzech dni procesu pH obniżyło się do około 7, co jest optymalną wartością dla procesu fermentacji metanowej). W kolejnych dniach wartości pH obniżały się powoli, lecz systematycznie aż do osiągnięcia wartości około 6,5 po zakończeniu procesu (21 dniach).



Rys. 51. Przebieg zmian pH podczas procesu fermentacji

W przeciwieństwie do próbek zawierających fazę glicerynową, dla surowego osadu ściekowego, początkowa wartość pH wynosiła ok. 6,2 i systematycznie wzrastała, w ciągu 21 dni procesu fermentacji. Maksymalne wartości pH (ok. 7,0) odnotowano po 21 dniach procesu.

Szybki spadek wartości pH dla próbek z zawartością fazy glicerynowej prawdopodobnie spowodowany jest zachodzącą hydrolizą estrów i mydeł zawartych w fazie glicerynowej. Reakcje te zachodzą w pierwszym etapie

W toku przeprowadzonych badań potwierdzono, iż dodanie fazy glicerynowej pochodzącej z procesu transestryfikacji olejów roślinnych do procesu fermentacji metanowej osadów ściekowych prowadzi do rozkładu substancji będących głównymi składnikami fazy glicerynowej. Skład pozostałości po przeprowadzonym procesie fermentacji nie zależy istotnie od obecności fazy glicerynowej lub jej braku w mieszaninie reakcyjnej.

Dodatek zasadowej fazy glicerynowej do osadu ściekowego nie powoduje zaburzenia procesu fermentacji metanowej przy spełnieniu warunku, że pH mieszaniny reakcyjnej mieści się w granicach optymalnych dla prowadzonego procesu i zastosowanych szczepów bakterii fermentacyjnych (zazwyczaj poniżej 8).

Wartość pH winna być stale monitorowana podczas przebiegu procesu fermentacji metanowej. Wynika to z silnej tendencji do spadku pH fermentującego osadu zawierającego dodatek fazy glicerynowej (szczególnie w pierwszych dniach procesu).

Wpływ dodatku fazy glicerynowej na efektywność produkcji i skład otrzymanywanego w procesie fermentacji biogazu powinien być dokładnie zbadany w celu optymalizacji parametrów procesu.

Dodanie fazy glicerynowej, produktu ubocznego reakcji transestryfikacji tłuszczów do procesu fermentacji osadów ściekowych może stanowić jeden z alternatywnych sposobów zagospodarowania tego dodatkowego produktu z produkcji biopaliw, szczególnie gdy zapotrzebowanie na inne zastosowania gliceryny będzie niewystarczające. Metoda ta jest przyjazna dla środowiska. Należy także podkreślić aspekt ekonomiczny - możliwość produkcji i wykorzystania energii z powstającego biogazu.

4. PODSUMOWANIE

Proces transestryfikacji olejów roślinnych alkoholem metylowym stanowi ważne źródło biodiesla – odnawialnego i przyjaznego środowisku paliwa służącego przede wszystkim zasilaniu silników o zapłonie samoczynnym. Produkcja tego biopaliwa już jest prowadzona w wielkoskalowych instalacjach połączonych z przemysłem petrochemicznym, lecz wciąż nie wykorzystuje się potencjału jaki mogą dać małe wiejskie agorafinerie. Pomimo możliwości jakie stwarza ustawa o biopaliwach oraz teoretycznie prostej technologii produkcji biodiesla metodą okresową, która właśnie nadaje się do zastosowań w małoskalowej produkcji, nadal nie udało się wprowadzić szeroko rozproszonej produkcji biodiesla na potrzeby własne.

Zagadnienia opracowane w niniejszej pracy, zarówno zaczerpnięte w źródłach literaturowych, jak i będące wynikami badań własnych, skierowane są przede wszystkim do podmiotów zainteresowanych produkcją biodiesla metodą okresową, jak również nieodłącznie towarzyszącemu tej produkcji problemowi zagospodarowania faz glicerynowych.

W efekcie przeprowadzonych badań opracowano prostą i skuteczną metodę analityczną pozwalającą analizować zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych oraz glicerolu w produktach reakcji transestryfikacji olejów roślinnych. Metoda ta oparta jest na chromatografii gazowej, co wymaga dostępu do aparatury analitycznej, jednakże cechuje się relatywnie prostym przygotowaniem próby oraz możliwością oznaczenia zarówno estrów, jak i glicerolu w jednym przebiegu analizy. Przeprowadzone analizy (zarówno na próbach wzorcowych, jak i rzeczywistych) wykazały, że metoda ta zapewnia dobrą powtarzalność, jak i pozwala na zachowanie liniowości wyników w dosyć szerokim zakresie stężeń, pozwalającym na skuteczne oznaczenie zawartości analitów i badanie zmienności składu produktów w zależności od parametrów procesu, czy proporcji reagentów.

Przeprowadzono analizę szybkości otrzymywania estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że w warunkach prowadzenia procesu metodą okresową w temperaturze zbliżonej do temperatury wrzenia metanolu już po kilkunastu minutach prowadzenia reakcji uzyskuje się około 95% wydajności estrów metylowych kwasów tłuszczowych. W przypadku zastosowania niższych temperatur (ok. 30°C) podobny efekt uzyskuje się po czasie około 60 minut. Jeżeli weźmiemy pod uwagę kilkunastogodzinny czas potrzebny do grawitacyjnego rozdziału mieszaniny poreakcyjnej na fazy estrową i glicerynową, podczas którego w pewnym zakresie proces może dalej zachodzić, to niezależnie od temperatury prowadzenia reakcji można przyjąć, że prowadzenie procesu w czasie dłuższym niż 1 godzina nie ma merytorycznego uzasadnienia.

Badania przeprowadzone nad doбором katalizatora wskazują na możliwość zastosowania zarówno wodorotlenku potasu, jak również heterogenicznego węgla potasu. Zastosowanie wodorotlenku sodu, jako

mającego niższą skuteczność przy podobnym sposobie prowadzenia procesu należy uznać za rozwiązanie mniej korzystne. Warto zastanowić się nad dokładniejszym zbadaniem poprawy jakości paliwa uzyskanego przy zastosowaniu węglanu potasu, gdyż ekonomiczne i ekologiczne korzyści wynikające z możliwości zastosowania K_2CO_3 , biorąc pod względ zasygnalizowany aspekt czystości frakcji glicerynowej oraz możliwość powtórnego użycia katalizatora wydają się być obiecujące.

Analizowano także wybór pomiędzy jedno i dwustopniową metodą syntezy. Teoria wskazuje że synteza dwustopniowa powinna być bardziej korzystna ze względu na przesunięcie stanu równowagi w kierunku tworzenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Wyniki prowadzonych badań wskazały, że ilości otrzymania biodiesla jak i zawartości estrów dla obu metod są porównywalne. Jeżeli zatem uwzględnimy fakt, że synteza dwustopniowa wymaga więcej czasu, a otrzymany biodiesel niezależnie od zastosowanej metody produkcji powinien być poddany procesowi oczyszczania przed użyciem go jako paliwa silnikowego, aby spełniał on warunki jakości wymaganej w normach europejskich, proces jednostopniowy zdaje się być korzystniejszym rozwiązaniem.

Zaobserwowano, że duży nadmiar metanolu nie spowodował istotnego wzrostu zawartości estrów w otrzymanym biopaliwie, a prowadzi do wzrostu ilości fazy glicerynowej. Należy zatem uznać, że prowadzenie procesu z niewielkim nadmiarem metanolu jest korzystniejsze. Podwójny nadmiar metanolu względem ilości stechiometrycznej przekłada się na wymierne efekty jedynie w przypadku niskotemperaturowej ($30^{\circ}C$) syntezy dwustopniowej.

Przeanalizowano także wpływ jakości oleju jako wyjściowego surowca na skład i parametry produktów procesu. Jest to istotne z powodu licznych sugestii wykorzystania odpadowego oleju roślinnego jako surowca do produkcji biodiesla. Przeprowadzone badania wykazały jednak, że biodiesel otrzymany z oleju posmażalniczego charakteryzował się znacznie wyższą lepkością. Ponadto zastosowanie oleju posmażalniczego implikuje konieczność jego wstępnego oczyszczenia, co wyraźnie wpływa na ekonomię procesu. Wybór pomiędzy olejem rafinowanym, a surowym nie stwarza istotnych różnic technologicznych, zatem ostateczną decyzję należy podjąć w oparciu o rachunek ekonomiczny uwzględniający zarówno różnice w kosztach uzyskania surowców, jak również końcowy proces oczyszczania otrzymanego biopaliwa, który w przypadku wykorzystania jako surowca oleju surowego może być bardziej kosztowny i długotrwały.

Przebadano możliwości rozdzielenia składników faz glicerynowych pochodzących z produkcji biodiesla w oparciu o stosowanie kwasów mineralnych. Zastosowana metoda pozwala na skuteczne oddzielenie od glicerolu resztek estrów metylowych kwasów tłuszczowych, mydeł oraz obecnego w surowej frakcji glicerynowej alkalicznego katalizatora. Powstałe po separacji górne fazy zawierają szereg substancji organicznych, które można następnie rozdzielać metodami fizykochemicznymi na poszczególne wolne

kwasy tłuszczowe i estry. Produkty takiego rozdziału mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym czy kosmetycznym.

Warstwy dolne zawierające głównie glicerol, wodę i metanol można poddać dalszej obróbce metodą rektyfikacji, lub innymi opisanymi w części literaturowej, co pozwoli na otrzymanie czystego glicerolu znajdującego zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, a także odzyskanie alkoholu metylowego, który można ponownie zawrócić do procesu transestryfikacji.

Dodatkowym produktem rozdziału są sole nieorganiczne potasu (szczególne znaczenie mogą tutaj mieć fosforany powstałe wskutek prowadzenia procesu z wykorzystaniem kwasu fosforowego). Sole te stosunkowo łatwo można oczyścić od organicznych pozostałości poprzez przemywanie alkoholem metylowym. Warto zauważyć, że fosforan potasu może znaleźć zastosowanie w produkcji nawozów fosforowych.

Na uwagę zasługują wyniki badań nad wykorzystaniem nieoczyszczonej fazy glicerynowej pochodzącej z procesu transestryfikacji olejów roślinnych jako dodatku do procesu fermentacji metanowej osadów ściekowych. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że główne składniki fazy glicerynowej (zarówno glicerol jak i estry kwasów tłuszczowych) ulegają szybkiemu rozkładowi w procesie fermentacji metanowej. Metoda ta jest szczególnie godna uwagi przy procesie produkcji biodiesla metodą okresową w małych rozproszonych agrorafineriach, gdyż nie wymaga ona budowy skomplikowanych technologicznie i drogich instalacji do przerobu i oczyszczania gliceryny, których budowa i eksploatacja dla małoskalowej produkcji mogłaby być zwyczajnie nieopłacalna. Tymczasem biogazownie, w których prowadzi się fermentację metanową funkcjonują również w dużym rozproszeniu w wielu gminach przy oczyszczalniach ścieków lub dużych fermach niezależnie od agrorafinerii. Sprzężenie tych dwóch procesów powodowało by rozwiązanie problemu zagospodarowania zanieczyszczonych faz glicerynowych w warunkach lokalnych obniżając koszty transportu faz glicerynowych do odległych zakładów zajmujących się profesjonalnym oczyszczaniem gliceryny. Oczywiście produktem procesu fermentacji jest biogaz, który może służyć za cenne lokalne źródło energii. Warunkiem wykorzystania fazy glicerynowej w procesie fermentacji jest oczywiście zachowanie proporcji właściwych do danych warunków pracy biogazowni oraz parametrów i składu dodawanych faz glicerynowych. Ze względu na znaczne skoki pH mieszaniny reakcyjnej (początkowy wzrost spowodowany obecnością alkalicznego katalizatora, po czym zakwaszenie wskutek procesów hydrolizy) konieczne jest także zoptymalizowanie i właściwa kontrola warunków prowadzenia procesu fermentacji osadów z dodatkiem fazy glicerynowej.

Należy zauważyć, że aspekty produkcji biopaliwa z olejów roślinnych metodą okresową opisane w niniejszej pracy skupiają się na wielu wybranych problemach związanych z samym procesem transestryfikacji oraz oczyszczania czy wykorzystania fazy glicerynowej. Nie poruszono tutaj części problemów technologicznych związanych z całością procesu produkcyjnego, takich jak

oczyszczanie i magazynowanie surowca, czy końcowe oczyszczanie biopaliwa. Należy pamiętać, że wszystkie te problemy należy wziąć pod uwagę podczas projektowania czy eksploatacji kompletnych linii produkcyjnych uwzględniając warunki lokalizacji instalacji czy możliwości techniczne zastosowania konkretnych rozwiązań w projektowanej instalacji. Niemniej jednak mam nadzieję, że przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań własnych oraz przytaczane doniesienia literaturowe będą okazały się cennymi wskazówkami dla osób zainteresowanych produkcją biodiesla na potrzeby własne w małych agrorafineriach.

ABSTRACT

Recently, the problems concerning the necessity of increasing the contribution of the renewable energy are risen very often. In the aspect of combustion engines, the most common and promoted method consists in production of liquid fuels from the plant raw materials which are subsequently added to the conventional mineral fuels. In the case of petrol engines, the dehydrated alcohols (methyl and ethyl) and their ethers (MTBE, ETBE, TAME) can be applied. The main solution purposed for compression-ignition engines are fatty acid methyl esters, named biodiesel.

The aim of this study was to investigate the correlation between the conditions of the transesterification reaction and quality of resulting products including glycerin phase. The study also considered the quality of vegetable oil as raw material and the possibility of using different catalysts.

An additional aim of this work was to optimize the process of phase separation of the glycerol using mineral acids, and also to examine the possibility of using glycerin phase as addition to the methane fermentation process.

The present work should be a source of useful information for those interested in the production of biodiesel using the periodic method, about dependencies between the conditions of the transesterification reaction, used raw materials and the final effects in the form of the yield of individual products.

As a effect of the studies a simple and effective analytical method allows to analyze the content of fatty acid methyl esters and glycerol in the reaction products of transesterification of vegetable oils was developed. This method is based on gas chromatography, has a relatively simple sample preparation and the possibility of identification of both esters and glycerol in a single pass analysis. The analyzes carried out (both on samples or reference material) showed that this method provides good repeatability, and maintains the linearity results in a relatively wide range of concentrations.

An analysis of the speed of preparation of fatty acid methyl esters was also carried. The results clearly show that in a batch processing at a temperature close to the boiling point of methanol after a few minutes the reaction will result in approximately 95% yield of fatty acids methyl esters. In the case of the lower temperature (approx. 30°C), a similar effect is achieved after a period of about 60 minutes.

Studies carried out on selection of the reaction catalyst indicate the possibility of both potassium hydroxide (homogeneous) and potassium carbonate (heterogeneous). The use of sodium hydroxide, having a lower yield with a similar mode of carrying out the process must be regarded as less suitable solution. It is worth reflecting on closer examination to improve the quality of the biofuel obtained using potassium carbonate as the economic and

ecological benefits of using the heterogeneous potassium carbonate, taking into consideration signaled aspect of purity glycerol phase and the ability to reuse the catalyst seem to be promising.

The influence of the quality of vegetable oil as the primary raw material on the final products quantities and quality was investigated. This is important because of the numerous suggestions to use waste vegetable oil as raw material for biodiesel production. The study showed, that biodiesel derived from used cooking oil was characterized by a much higher viscosity. In addition, the use of used cooking oil implies the need for the preliminary treatment, which significantly affects the economics of the process.

The possibility of separation of glycerol phase compositions from biodiesel production using mineral acids was also examined. The method used allows for effective separation of residual fatty acid methyl esters, soaps and an alkaline catalyst present in crude glycerol phase. Upper phase obtained after the separation contain a number of organic substances, which can then be separated by physicochemical methods for individual free fatty acids and esters. Products of this process may be used in the pharmaceutical and cosmetic industries.

Especially noteworthy are the results of research about the use of unrefined glycerin phase from a process of transesterification of vegetable oils as addition to the process of methane fermentation of sewage sludge. The results clearly show that the main ingredients of glycerin phase (both glycerol and fatty acid esters) are rapidly decomposed in the process of fermentation. This method is particularly notable in the process of biodiesel production using a periodic method in small rural refineries, because it does not require the construction of technologically complex and expensive installations for the processing and purification of glycerol, whose construction and operation for small scale production could be simply unprofitable.

LITERATURA

- [1] BP Statistical World Energy Review 2015, 20 czerwca 2015. Koncern British Petroleum (ang.) [dostęp 23 czerwca 2015].
- [2] Energia ze źródeł odnawialnych. Notatka informacyjna GUS http://odnawialneźrodlaenergii.pl/ozeaktualnosci/item/download/83_118cd6b20638d8027da2b8b347fb5a3c, dostęp 05.05.2015.
- [3] Wartości opałowe (WO) i wskaźniki emisji CO₂ (WE) w roku 2006 do raportowania w ramach Wspólnotowego Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji za rok 2009 http://www.mos.gov.pl/g2/big/2009_04/b46054626c838344c3c67a0349ad7268.pdf.
- [4] Wanin S., Nauka o drewnie, PWRiL Warszawa 1953, s. 67.
- [5] Buczkowski R., Materiały konferencji Eko-Euro-Energia, Bydgoszcz 06.2004, s. 203.
- [6] Łukasiewicz J., Materiały konferencji Eko-Euro-Energia, Bydgoszcz 06.2004, s. 247.
- [7] Krakowiak D., Zakład Gospodarki Komunalnej w Sępólnie Krajeńskim, Pismo do WFOŚ w Toruniu z dnia 23.01.2004.
- [8] Demirbas A., Progress in Energy and Combustion Science, 30 (2004), s. 219-230.
- [9] Jędrzak A., Biologiczne przetwarzanie odpadów, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
- [10] Kwaśny J. i in. Czasopismo Techniczne Politechniki Krakowskiej, Chemia, 2Ch/2012, s. 83-102.
- [11] Dz.U. 2003 nr 199 poz. 1934.
- [12] Dz.U. 2006 nr 169 poz. 1199.
- [13] Dz.U. 2015 poz. 151.
- [14] Dyrektywa 2003/30/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dn. 8 maja 2003 roku.
- [15] Gradziuk P.(red.), Biopaliwa, Wyd. „Wieś jutra”, Warszawa 2003, s.125.
- [16] Hsieh W. i in., Atmospheric Environment 36 (2002), s. 403-410.
- [17] Mayer L. Radzimirski S., Przemysł Chemiczny 58/5 (1979), s. 129.
- [18] Pucci G., Florist T., Hydrocarbon Proces 76(12) (1997), s. 98.
- [19] Grzechkowski S. i in., Materiały konferencyjne X seminarium: 150 lat rozwoju Przemysłu Rafineryjnego od I. Łukasiewicza do PKN Orlen S.A., 12-13.06.2003 Płock.
- [20] Richard J. i in. , Environmental Sciences Technology 34(2000), s. 210.
- [21] Achten C., Kolb A., Püttman W., Environmental Sciences Technology 36 (2002), s. 3652.

- [22] Walker K., *Alternative fuels for transport*, Financial Times Energy Publishing, London 1996.
- [23] Domkundwar V., *A course on I.C. engines*, Dhanpat Rai & Co, 2001.
- [24] Frąckowiak P., *Przegląd Tech. Rolniczej i Leśnej*, 1996, s. 4.
- [25] Altin R. i in., *Energy conversion and Management*, 42 (2001), s. 529-538.
- [26] Kaufmman K. i in., *SAE Transactions*, (85) 1985, s. 2089.
- [27] Hemmerlein N. i in., *SAE Technical Papers Series*, (91) 1991, s. 848.
- [28] Raadni S., *Wear*, 254 (2003), s. 1281 – 1288.
- [29] Senthil Kumar M., *Biomass and Bioenergy* 25 (2003), s. 309-318.
- [30] Zabłocki M. *Sprawozdanie z realizacji projektu badawczego KBN, nr PB 9 03131 91 01 Cz. I i II*, Kraków 1994.
- [31] Walisiewicz-Niedbalska W., Kijeński J., *Przemysł Chemiczny* 12/2006, s. 1586-1591.
- [32] Kijeński J., Jamróz M., *Przemysł Chemiczny* 4/2007, s. 278-281.
- [33] Ruwwe J., Markolwitz M., *Przemysł Chemiczny* 12/2006, s. 1546-1547.
- [34] Podkówka W. (red.), *Biopaliwo, Gliceryna pasza z rzepaku*, Wydawnictwo Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej, Bydgoszcz 2004.
- [35] Nowicki J., *Przemysł Chemiczny* 9/2007, s. 907-904.
- [36] Zuchniak W., Wrzesińska B., *Prace Naukowe Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej* 1/2007, s. 59-73.
- [37] Różycki K. i in. , *Przemysł Chemiczny* 12/2006, s. 1592-1597.
- [38] Altan R i in., *Energy conversion and Management*, 2001, s. 529-538.
- [39] Łukasik Z. , *Materiały III Sympozjum EKODIESEL '96*, Warszawa 1996.
- [40] Perkins L. i in., *SAE Transactions* (91) 1991, s. 1764.
- [41] Łukasik Z., *Proceedings of International Conference "Biomass for Energy and Industry"*, Wurzburg 1998.
- [42] Neto da Silva F., *Energy Conversion and Management*, 44 (2003), s. 2857-2878.
- [43] Frąckowiak P., *Materiały konferencji KONSSPAL 2002*, Wrocław 2002.
- [44] Sams T., *Proceedings of 2nd European Motor Biofuels Forum*, Graz 1996.
- [45] Zdrodowska B. i in., *Materiały III Sympozjum EKODIESEL '96*, Warszawa 1996.
- [46] Sacha D., *Nafta-Gaz* 69/11 2013, s. 858-867.
- [47] Gaca J. i in., *Collection of Scientific Papers, Faculty of Agriculture in Ceske Budejovice Series for Animal Sciences* 20/2 (2003), s. 145-155.
- [48] Senthil K., *Biomass and Bioenergy* 25 (2003), s. 309-318.

- [49] Rotkiewicz D., Rośliny Oleiste XVI 1995, s. 288.
- [50] Rotkiewicz D., Rośliny Oleiste XIX 1998, s.588-589.
- [51] Romig C., Spataru A. , Bioresource Technology 56 (1996), s. 25 – 34.
- [52] Yusuf A. i in., Bioresource Technology 52 (1993), s. 185 – 195.
- [53] Schumacher L. i in., Bioresource Technology 57 (1996), s. 31-36.
- [54] Kalligeros S. i in., Biomass and Bioenergy 24 (2003), s. 141-149.
- [55] Cardone M. i in., Biomass and Bioenergy 25 (2003), s. 623-636.
- [56] Krahl J. i in., SAE Transactions 96 (1996), s. 2096.
- [57] Tulisalo U. i in., Materiały z konferencji „Rzepak – stan obecny i perspektywy”, Radzików 1993.
- [58] Pągowski Z. , Materiały III Sympozjum EKODIESEL’96, Warszawa 1996.
- [59] Neto da Silva F., Energy Conversion and Management 44 (2003), s. 2857-2878.
- [60] Kiss F.E. i in., Fuel Processing Technology 91 (2010), s.1316–1320.
- [61] Walisiewicz-Niedbalska W., Kijęński J., Chemik 57 (2004), s. 122-124.
- [62] Juliszewski T., Zajac T., Biopaliwo rzepakowe, wyd. PWRiL Poznań 2007.
- [63] Prus A. i in., Proceedings of Conference “New Technologies in Agriculture - BioDiesel “ (2003), s. 132.
- [64] Podkówka W. (red.), Biopaliwo, gliceryna, pasza z rzepaku, Wyd. Uczelniane ATR, Bydgoszcz 2004.
- [65] British Pharmacopoeia 2002, wyd. The Stationery Office London.
- [66] Farmakopea Polska V tom V. Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne, Warszawa 2000.
- [67] Food chemicals codex, Third edition., National Academy of Sciences, Washington, D.C. 1981.
- [68] Norma BN–87/6026–78. Półprodukty organiczne. Gliceryna do wyrobów kosmetycznych.
- [69] M. Sulewski i in., Materiały Konferencji Eco-Euro-Energia 2005, Bydgoszcz, s. 351-355.
- [70] Liszkowska J. i in., Inż. Ap. Chem. 54 (2015), s. 10-11.
- [71] Ryczkowski J. (red.), Wybrane technologie a środowisko, I Katalizatory, Uniwersytet Rzeszowski, Rzeszów 2012, s. 311.
- [72] Miesiąc I., Zagospodarowanie frakcji glicerynowej otrzymanej przy produkcji estrów metylowych oleju rzepakowego, s. 128-129.
- [73] Miesiąc I., Przemysł Chemiczny 8-9/2003, s. 126-129

- [74] Christoph R. i in., Glycerol, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/ueic/article/a12_477/current/paf.
- [75] Valverde J.L. i in., Journal of Chemical and Engineering 46 (2001), s. 73-78.
- [76] De Lucas A. i in., Chemical Engineering Science, 57 (2002), s. 1943-1954.
- [77] Szczepaniak W., Metody instrumentalne w analizie chemicznej, PWN, Warszawa, 2002.
- [78] Hoogendoorn A., Glycerine purification via biocatalysis and kolumn adsorption for high-quality applications, Ingenia Consultants & Engineers, 2007.
- [79] Narębska A. (red.), Membrany i membranowe techniki rozdzielcze, wyd. UMK Toruń 1997.
- [80] Miesiąc I., Sposób otrzymywania gliceryny farmaceutycznej, Opis patentowy, PL194652 B1, 2000, s. 2-6.
- [81] Schaffner F. i in., Filtration and Separation 40/10 (2003), s. 35-39.
- [82] Mah Shee-Keat i in., Journal of Membrane Science 450 (2014), s. 440-446.
- [83] Khairnar D.B., Pangarkar V.G., Journal of the American Oil Chemists' Society 81/5 (2004), s. 505 – 510.
- [84] Douette A. i in., Energy and Fuels 21 (2007), s. 3499-3504.
- [85] Adhikari S., Fernando S., Energy Conversion and Management 50 (2009), s. 2600-2604.
- [86] Davda R. i in., Appl. Catalysis B, Environmental 56 (2005), s. 171-186.
- [87] Daskalaki V., Kondarides D., Catalysis Today 144 (2009), s. 75-80.
- [88] Gombac V. i in., J. Phys. Chem. A 114 (2010), s. 3916-3925.
- [89] Lehr V., Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein in alternativen Lösemitteln unter Druck und hohen Temperaturen, rozprawa doktorska, Technische Universität Darmstadt, 2008.
- [90] Watanabe M. i in., Bioresour. Technol., 98 (2007), s. 1285.
- [91] Valliyappan T. i in., Bioresour. Technol. 99 (10) (2008), s. 4476–4483.
- [92] Krafft P. i in., Patent Międzynarodowy 2005/054167 A1 (2005).
- [93] Kesling H.S. i in. Patent USA 5,308,365 (1994) należący do ARCO Chemical Technology.
- [94] Gupta V.P., Patent USA 5,476,971 (1995).
- [95] Klepacova K., Mravec D., Bajus M., Chemical Papers-Chemicke Zvesti, 60 (2006), s. 224.
- [96] Morlat S. i in., Poly. Degrad. Stab., 72 (2001), s. 199.

- [97] Stuhler H., Patent USA 4,551,561 (1985).
- [98] Behr A. i in., *Green Chem.* 10 (2008), s. 13.
- [99] Garcia R. i in., *Appl. Catal. A: Gen.* 127 (1995), s. 165.
- [100] Dimitratos N. i in., *Catal. Lett.*, 99 (2005), s. 181.
- [101] Dimitratos N. i in., *Appl. Catal. A : Gen.* 291 (2005), s. 210.
- [102] Demirel S. i in., *Appl. Catal. B : Environ.*, 70 (2007), s. 637.
- [103] Miyazawa T. i in., *J. Catal.* 240 (2006), s. 213.
- [104] Drent E., Jager W.W., Patent USA 6,080,898 (2000) należący do Shell Oil Co.
- [105] Montassier P. i in., *Appl. Catal. A: Gen.*, 121 (1995), s. 231.
- [106] Ludwig S., Manfred E., Patent USA 5,616,817 (1997).
- [107] Anestis V. i in., *Biochemical Engineering Journal* 58– 59 (2011), s. 1–11.
- [108] Dharmadi Y., Murarka A., Gonzalez R., *Biotechnol. Bioeng.* 94 (2006), s. 821–829.
- [109] Barbirato F., Chedaille D., Bories A., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 47 (1997), s. 441–446.
- [110] Papanikolaou S. i in., *Biomass Bioenergy*, 32 (2008), s. 60–71.
- [111] Cavalheiro M. i in., *Process Biochem.* 44 (2009), s. 509–515.
- [112] Tang S.Q. i in., *Biochem. Eng. J.*, 43 (2009), s. 157–162.
- [113] Sulewski M. i in., *Proceedings of the 4th International Conference Oils & Environment AUZO 2005*, s. 316-321.
- [114] Wawrzyniak R. i in., *Chemical Papers* 59 (2005), s. 449-452.
- [115] Wawrzyniak R. i in., *Toxicology Mechanisms and Methods* 18 (2008), s. 531-536.
- [116] Ayoub M., Abdullah A.Z., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012), s. 2671-2686.