

**mgr inż. Mariusz Sulewski**

## **Streszczenie**

### **Rozprawy doktorskiej**

#### **Badania transestryfikacji olejów roślinnych metodą okresową w aspekcie wykorzystania warstwy glicerynowej**

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 agrorafinerie. 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 części literaturowej przedstawiono aspekty wykorzystania biomasy i biopaliw jako alternatywnych odnawialnych źródeł energii. Opisano informacje o reakcji transestryfikacji jako źródle otrzymywania estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Przedstawiono także istotne właściwości estrów metylowych kwasów tłuszczowych jako paliw do silników o zapłonie samoczynnym, zalety środowiskowe stosowania biodiesla oraz kontrowersje związane z wpływem stosowania biodiesla na trwałość i osiągi silników.

Opisano także istotne informacje dotyczące właściwości produktu ubocznego – warstwy glicerynowej w aspekcie jej wykorzystania jako źródła czystej gliceryny. Przedstawiono szeroki zakres zastosowań przemysłowych gliceryny oraz znane metody oczyszczania i separacji gliceryny z warstwy glicerynowej.

W części doświadczalnej przeprowadzono wiele serii syntez estrów metylowych kwasów tłuszczowych z różnych olejów roślinnych. Syntezy prowadzono w skali laboratoryjnej w termostatowanym reaktorze okresowym zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne. Przeprowadzono analizy otrzymanych produktów reakcji wykorzystując w tym celu głównie metody chromatograficzne oznaczania estrów metylowych oraz wolnego glicerolu. Do identyfikacji produktów reakcji wykorzystano również metody spektroskopowe. Wykonano widma rezonansu magnetycznego ( $H^1$  i  $C^{13}$  NMR) badanej warstwy glicerynowej.

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 odpowiednio 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 węglanu 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 wzgląd 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 otrzymywanego 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°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 rozdziału 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 powodowałoby 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.

## Wykaz dorobku naukowego

### Publikacje w czasopismach:

1. Radzymińska – Lenarcik E., Sulewski M., Urbaniak W.: Recovery of Zinc from metallurgic waste sludges. **Polish Journal of Environmental Studies** Vol. 24, No. 3 (2015), 1277-1282
2. Sulewski M., Urbaniak W., Traczykowski A., Budzińska K., Peter E.: Fermentacja metanowa jako sposób zagospodarowania frakcji glicerynowej, będącej produktem ubocznym produkcji biopaliwa z olejów roślinnych. **Przemysł Chemiczny** 94 12/2015; 2142-2145
3. Berleć K., Traczykowski A., Budzińska K., Szejniuk B., Michalska M., Jurek A., Sulewski M.; Zawartość azotu i fosforu w wodach rekultywowanego Jeziora Mogileńskiego.; **Przemysł Chemiczny** 94 11/2015; 1949-1953
4. Sulewski M., Traczykowski A., Urbaniak W., Budzińska K.; Technologiczne aspekty produkcji biodiesla metodą okresową; **Przemysł Chemiczny** 4/2014; 547-549
5. Traczykowski A., Szejniuk B., Budzińska K., Bochenek M., Jurek A., Sulewski M.; Wpływ chlorku glinu i nadtlenku wodoru na eliminację bakterii nitkowatych w osadzie czynnym; **Przemysł Chemiczny** 4/2014; 555-558
6. Sulewski, M., Urbaniak, W.; Variability of glycerin fractions obtained during biodiesel production; **Ars Separatoria Acta** 9-10, 2012-2013, 83-94
7. Sulewski M., Urbaniak W., Wasiak W.; On the utilization of the glycerin fraction – a side product of biofuel production from vegetable oils; **Archives of Waste Management and Environmental Protection**; 2010, vol. 12; 1; 57 – 66

### Rozdziały w monografiach:

1. Sulewski M.; Urbaniak W.: Treatment of glycerol obtained in the production of biodiesel. Editor: Markoš, J., Proceedings of the 41st International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranské Matliare, Slovakia, May 26 - 30, 944–953, 2014
2. Sulewski M.; Radzymińska-Lenarcik E.: Recovery of heavy metals from waste sludges. Editor: Markoš J., In Proceedings of the 41st International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranské Matliare, Slovakia, May 26 - 30, 282–291
3. Sulewski M., Urbaniak W.; Utilisation of glycerin fraction obtained in biodiesel production; Proceedings of 40th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering; 2013; 242-251;
4. Sulewski M.; Optymalizacja procesu produkcji biodiesla – wpływ katalizatora; Nowe trendy w naukach przyrodniczych 4, tom 1 monografia pod red. M. Kuczery, ,2014, 134-143
5. Sulewski M., Urbaniak W., Studies on the optimization of biodiesel production, Proceedings of the 38th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, 2011, 854–861
6. Sulewski M., Urbaniak W., Wasiak W., „Problem zagospodarowania frakcji glicerynowej – produktu ubocznego procesu produkcji biopaliw z olejów roślinnych”, Paliwa z odpadów 2009 – praca zbiorowa, Politechnika Śląska Gliwice 2009, s. 73 – 84
7. Sulewski M., Gaca J. „Problem zagospodarowania frakcji glicerynowej z produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych (biodiesla)”; Diagnostowanie stanu środowiska – monografia pod red. J. K. Garbacza, BTN 2009, s. 291 – 302

8. Gaca J., Sulewski M. „Biomasa – terażniejszość i przyszłość” Osiągnięcia Proekologiczne w Przemśle i Energetyce – monografia pod red. R. Buczkowskiego, Wyd. UMK Toruń 2007, s. 37-56

#### Konferencje:

1. Sulewski M.; Zagospodarowanie warstwy glicerynowej – ubocznego produktu syntezy biodiesla; Wpływ młodych naukowców na osiągnięcia polskiej nauki V Edycja; Poznań 1.12.2013
2. Sulewski M., Urbaniak W., Technological aspects of periodic biodiesel production, Proceedings of the 39th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, 2012, s. 282, Tatranské Matliare, Slovakia.
3. Sulewski M., Urbaniak W., Variability of glycerin fractions obtained during biodiesel production, Proceedings of 8<sup>th</sup> International Conference “Fuel from waste 2012” Szklarska Poręba November 14<sup>th</sup> – 16<sup>th</sup> 2012.
4. Sulewski M., Urbaniak W., Katalizatory alkaliczne w procesie produkcji biodiesla z olejów roślinnych, Materiały I Ogólnopolskiego Forum Chemii Nieorganicznej, Kraków 6 – 8 grudnia 2012, s. 172.
5. Sulewski M., Gaca J., Szmyt M., Wamka E.; “Variability of composition of the glycerol layer formed during production of fatty acid methyl esters”; Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference Oils & Environment AUZO 2005 s. 316-321
6. Sulewski M., Gaca J., Brzeski S. „Wpływ jakości oleju i warunków syntezy na wydajność i wybrane parametry biodiesla” Materiały III Międzynarodowej Konferencji Procesorów Energii Eco-Euro-Energia Bydgoszcz 2006 s. 365 – 373