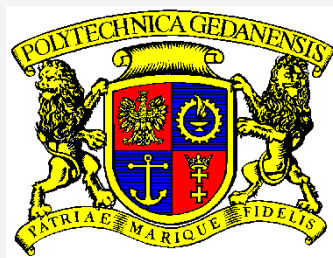


BIOPALIWA A ROZWÓJ ZRÓWNOWAŻONY

BIOPALIWA



Department of Chemical Technology
Chemical Faculty
Gdańsk University of Technology

BIOPALIWA PŁYNNE

- ❑ **Etanol** - alkohol etylowy (C_2H_5OH) powstaje w wyniku fermentacji alkoholowej cukrów (zboża, ziemniaki, kukurydza) a następnie procesów destylacji i rektyfikacji.

Etanol techniczny wytwarzany jest w wyniku fermentacji cukrów z hydrolizy drewna lub ługów posulfitowych.

- ❑ **Metanol** - alkohol metylowy (CH_3OH) znanym od dawna jako alkohol drzewny, produkowanym w procesie suchej destylacji drewna w temperaturze $500^{\circ}C$.

BIOPALIWA PŁYNNE

- ❑ **Biooleje**- powstają w wyniku przetwarzania biomasy metodą szybkiej pirolizy, tj. w czasie ok. 1 sekundy w temperaturze 400 – 600 °C przez kondensację „pary” wytwarzanej z biomasy.
- ❑ **Olej rzepakowy**- może znaleźć zastosowanie jako paliwo do celów opałowych. Natomiast z uwagi na wysoką temperaturę zapłonu w odniesieniu do oleju napędowego oraz dużą lepkość blokuje filtry w silnikach spalinowych.

BIOPALIWA PŁYNNE

Trudności w bezpośrednim zastosowaniu oleju rzepakowego jako paliwa wynikają z kilku cech istotnie różniących je od olejów napędowych, a szczególnie:

- ❑ lotność- olej napędowy odparowuje co najmniej w 85% do temperatury 350°C, zaś olej rzepakowy zaczyna się rozkładać już w 250°C
- ❑ lepkość- różni się znacznie i tak w temperaturze 10°C olej napędowy wykazuje lepkość ok. 10 centistokesów (cst), podczas gdy olej rzepakowy ponad 90
- ❑ podatność na samoczynny zapłon- charakteryzowana jest liczbą cetanową; dla oleju napędowego wynosi ona ok. 50, zaś dla oleju rzepakowego 32- 36.

Z tych właśnie powodów olej roślinny poddawany jest dalszemu przetwarzaniu metodami chemicznymi w celu uzyskania pełnowartościowego paliwa do silników z zapłonem samoczynnym

Charakterystyczne parametry oleju rzepakowego i oleju napędowego

<i>Parametr</i>	<i>Jednostka</i>	<i>Olej rzepakowy</i>	<i>Olej napędowy</i>
Gęstość	G/cm ³	0,92	0,88
Liczba cetanowa		37-44	48-50
Temperatura zapłonu	°C	285	60
Temp. blokady zimnego filtra	°C	20	0-12
Lepkość przy 20°C	cst	76,0	3,8
Wartość opałowa	MJ/kg	ok. 37	42-45

BIODIESEL

Biodiesel to olej napędowy stanowiący lub zawierający biologiczny komponent w postaci metylowych estrów rzepakowych.

Biodieslem są więc następujące rodzaje paliw:

- ❑ 100%, czyste EMKT, nazywane po prostu biodieslem
- ❑ mieszanki paliwowe w których komponentem są metylowe/ etylowe estry wyższych kwasów tłuszczowych, takie jak:
 - tzw. B20 (20% biodiesla - EMKT i 80% oleju napędowego)
 - tzw. B80 (80% biodiesla i 20% oleju napędowego)
 - inne mieszanki estrów i oleju napędowego

BIODIESEL

Surowcem dla produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych są tłuszcze zwierzęce i oleje roślinne:

- ☐ olej słonecznikowy
- ☐ olej bawełniany
- ☐ olej sojowy
- ☐ olej kukurydziany
- ☐ olej rzepakowy (najczęściej stosowany)

Stosuje się również odpadowe oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce.

BIODIESEL

Rzepak jako surowiec do produkcji biopaliw

Olej rzepakowy otrzymuje się w wyniku tłoczenia nasion rzepaku, a najczęściej poprzez ekstrakcję.

W Polsce rzepak uprawia się na terenie całego kraju, jednak produkcja koncentruje się w rejonie Żuław, Pomorza Zachodniego, Kujaw, Lubelskim, Opolskim, Wrocławskim, Olsztyńskim.

W uprawie jednoznacznie dominuje ozima forma rzepaku, która plonuje o 30% wyżej niż forma jara.

ODPADOWE OLEJE, TŁUSZCZE

Do odpadowych olejów, tłuszczów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego zalicza się:

- ☐ odpadowe tłuszcze zwierzęce pochodzące z zakładów przetwórstwa mięsnego
- ☐ odpady z przetwórstwa rybnego
- ☐ faza olejowa odzyskana ze ścieków
- ☐ oleje roślinne (olej rzepakowy niezdatny do spożycia)
- ☐ oleje posmażalnicze, frytura

ODPADOWE OLEJE, TŁUSZCZE

Przemysł przetwórstwa mięsnego

Do tłuszczów rzeźnianych zalicza się:

- ☐ tkanki tłuszczowe: okolic jelita grubego, okolic jelita cienkiego, tkankę okołozołądkową, okołonerkową, słoninową i okołotrzustkową.

Przemysł przetwórstwa rybnego

Ścieki z przetwórstwa rybnego zawierają:

- ☐ odpady rybne
- ☐ mieszanina wód powstających przy myciu i czyszczeniu ryb, aparatów i pomieszczeń
- ☐ zużyte kąpiele po marynowaniu

ODPADOWE OLEJE, TŁUSZCZE

Oleje roślinne

Odpadowe oleje roślinne pochodzą głównie z:

- ☐ punktów gastronomicznych:
 - barów
 - restauracji
 - stołówek
- ☐ gospodarstw domowych

Określane mianem: oleje
posmażalnicze

Frytura

**Frytura jest to uwodorniony olej
palmowy. Olej palmowy
otrzymuje się z miąższu
owoców palmy oleistej.**

Odpadowa frytura pochodzi głównie z
punktów gastronomicznych.

ODPADOWE OLEJE, TŁUSZCZE

Obecność olejów w sieci kanalizacyjnej

Źródła ścieków zawierających oleje \ tłuszcze doprowadzanych do kanalizacji:

- ☐ punkty gastronomiczne (bary, restauracje, smażalnie, stołówki)
- ☐ zakłady przetwórstwa mięsnego, rybnego
- ☐ gospodarstwa domowe

W celu przygotowania posiłków wykorzystuje się rafinowane oleje roślinne, które po przetworzeniu stają się odpadem. Taki olej powinien zostać przekazany do utylizacji, jednak w większości przypadków jest usuwany nielegalnie i trafia bezpośrednio do kanalizacji.

ODPADOWE OLEJE, TŁUSZCZE

Niekorzystny wpływ ścieków zawierających tłuszcze na sieć kanalizacji sanitarnej

Substancje oleiste mogą występować w ściekach w postaci:

- ☐ rozpuszczonej
- ☐ nierozpuszczonej
- ☐ zemulgowanej
- ☐ niezemulgowanej

ODPADOWE OLEJE, TŁUSZCZE

Tłuszcz trafiający do oczyszczalni powoduje:

- ☐ oklejanie aparatury (sito klasyfikujące, dekanter w bioreaktorach SBR)
- ☐ korozję urządzeń i betonu
- ☐ obciąża pracę dmuchaw (następuje wydłużenie czasu napowietrzania)
- ☐ zwiększenie nakładów energii
- ☐ zalega w stawach hodowli narybku, dafni (w stawach dekantacyjnych i stabilizacyjnych)
- ☐ zakłócanie pracy osadu czynnego.

To wszystko przyczynia się do obniżenia efektywności pracy oczyszczalni ścieków.

Sklejone tłuszczem kłaczki osadu czynnego w reaktorze SBR



ODPADOWE OLEJE, TŁUSZCZE

Możliwość zagospodarowania olejów, tłuszczów odpadowych

**Zebrany w ramach rzetelnej, selektywnej zbiórki olej, tłuszcz
posmażalniczy można zagospodarować w następujący sposób:**

- ☐ Wytwarzanie biopaliwa (biodiesel)
- ☐ Hydroliza olejów- otrzymywanie kwasów tłuszczowych
- ☐ Kompostowanie

BIODIESEL

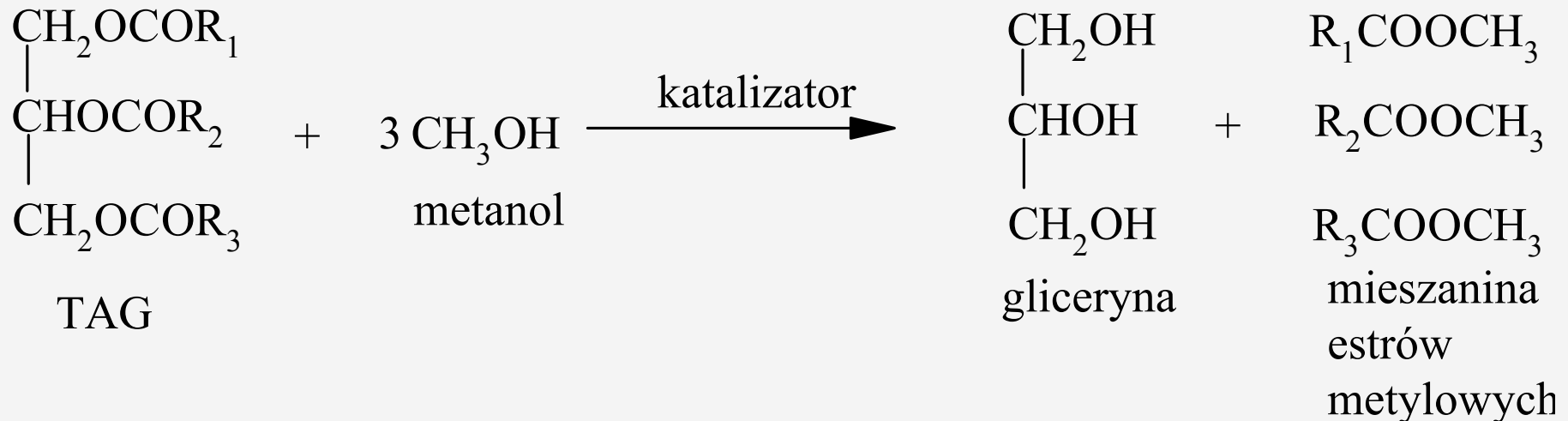
Lepkość można zmniejszyć przez:

- ☐ rozcieńczenie oleju roślinnego paliwem dieslowskim pochodzenia naftowego
- ☐ mikroemulgowanie z alkoholami małocząsteczkowymi, np. metanolem lub etanolem w obecności jonowego bądź niejonowego emulgatora
- ☐ pirolizę lub kraking i następnie wydzielenie odpowiedniej frakcji w drodze destylacji
- ☐ transestryfikację (określaną również jako alkoholizę) małocząsteczkowymi alkoholami (metanolem, etanolem i butanolem) .

Najczęściej stosuje się proces transestryfikacji

TRANSESTRYFIKACJA

Jest to proces polegającym na wymianie chemicznie związanej gliceryny w cząsteczce triacyloglicerolu na dodany alkohol metylowy lub etylowy w obecności katalizatora zasadowego lub kwasowego



TRANSESTRYFIKACJA

Reakcja transestryfikacji przebiega

- ☐ w temperaturze otoczenia, jeśli stosuje się katalizator alkaliczny
- ☐ w temperaturze ok. 100°C, jeśli używa się katalizatora kwaśnego
- ☐ W temperaturze powyżej 250°C, jeśli nie stosuje się katalizatora

Katalizatory reakcji transestryfikacji

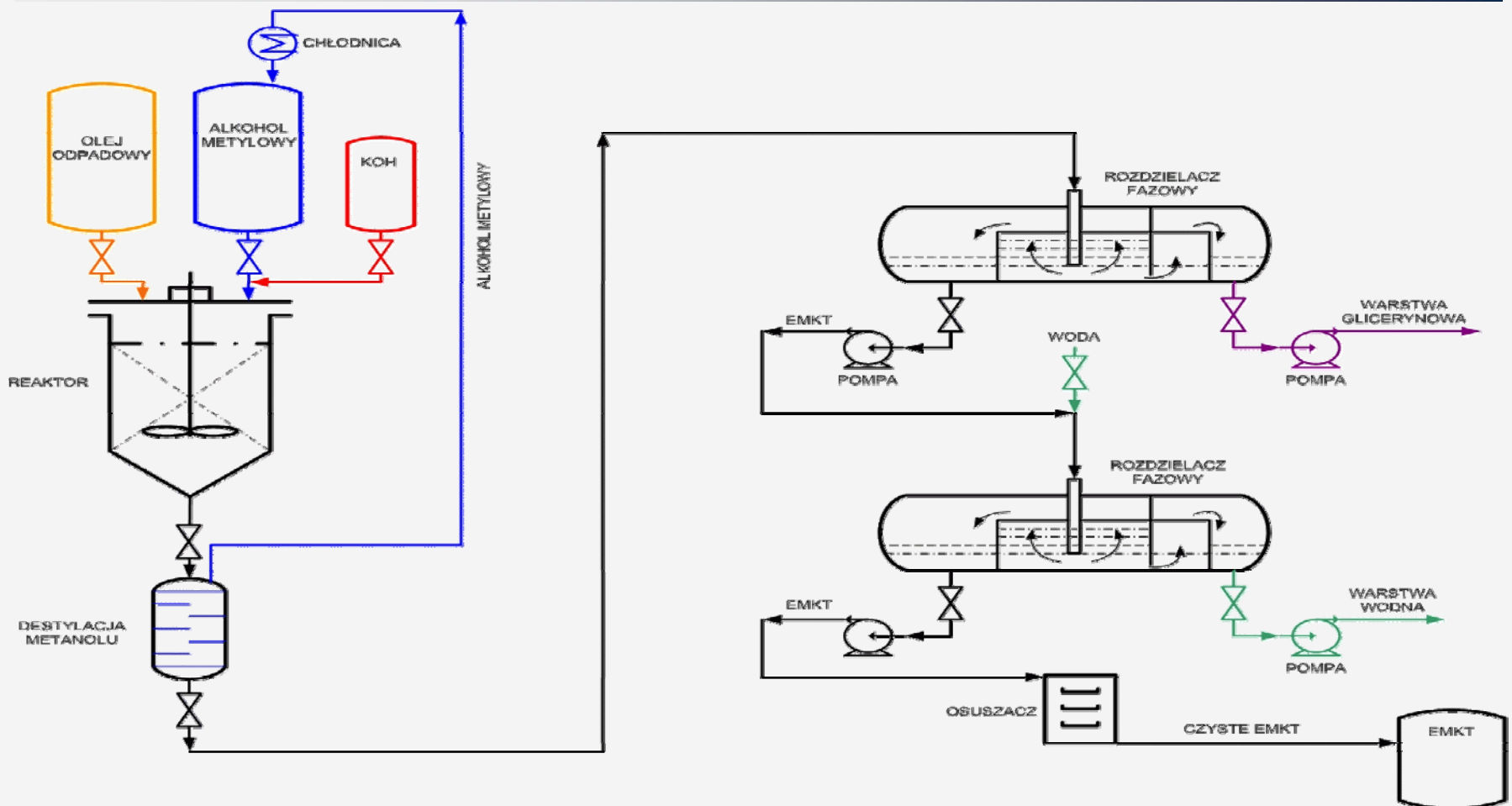
- ☐ KOH
- ☐ NaOH
- ☐ Na_2CO_3
- ☐ CH_3COONa
- ☐ CaCO_3
- ☐ Biokatalizatory: enzymy-immobilizowaną lipazę (*lipase candida rugosa*)

ESTRY METYLOWE KWASÓW TŁUSZCZOWYCH, GLICERYNA

Proces transestryfikacji olejów roślinnych metanolem prowadzi do otrzymania dwóch rozdzielających się faz:

- ☐ Użytkową- paliwową, zawierającą estry metylowe kwasów tłuszczowych (faza EMKT)
- ☐ Odpadową, zawierającą głównie glicerynę jak również związki niewykorzystywane gospodarczo (faza glicerynowa)

Schemat procesu transestryfikacji zasadowej



Właściwości estrów metylowych kwasów tłuszczowych i oleju napędowego pochodzenia naftowego

<i>Parametr</i>	<i>Jednostka</i>	<i>EMKT</i>	<i>Olej napędowy</i>
Wartość opałowa	[MJ/kg]	37,1	42,7
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C	[mm ² /s]	3,5-5,0	2,5-3,5
Gęstość w temperaturze 20°C	[kg/m ³]	0,88	0,81-0,89
Temperatura zapłonu	[°C]	>101	>55
Zawartość siarki	[%mas.]	<0,01	<0,05
Liczba cetanowa		>51	49-54
Biodegradacja	[%]	99,6	72
Klasa szkodliwości dla wody	4 stopniowa klasa	0	1

BIODIESEL

Olej posmażalniczy jako surowiec do produkcji biopaliw

Większość wytwarzanych olejów jadalnych jest spożywana, przy czym znaczna ich część stosowana do smażenia pozostaje jako odpad.

Oleje posmażalnicze są alternatywnym surowcem do produkcji biopaliwa.

W wielu krajach zużyte oleje posmażalnicze z zakładów spożywczych są gromadzone w oddzielnych pojemnikach i przeznaczone do karmienia zwierząt hodowlanych, natomiast olej zużywany w gospodarstwach domowych jest wylewany do kanalizacji, stanowiąc tym samym dodatkowe zanieczyszczenie ścieków.

BIODIESEL

Olej posmażalniczy jako surowiec do produkcji biopaliw

Rocznie w Austrii odzyskuje się ok. 5 kg oleju na osobę (czyli 37 tys. ton w skali kraju). Biopaliwo wyprodukowane z tej ilości oleju może pokryć 1,5% zapotrzebowania Austrii na paliwa.

W 1994 r. w Mureck w Austrii uruchomiono pierwszą fabrykę do produkcji EMKT pochodzących ze zużytych olejów smażalniczych. Fabrykę uruchomiła firma Vogel & Noot. Odpowiednia instalacja powstała na podstawie istniejącej już instalacji do przerobu oleju rzepakowego, a jej obecne moce produkcyjne wynoszą ok. 3 tys. ton rocznie. Zorganizowano system gromadzenia zużytego oleju smażalniczego.

Wymagania jakościowe surowca wsadowego dla procesu transestryfikacji

<i>Wyszczególnienie składników</i>	<i>Dopuszczalna ilość</i>
Woda [% wag]	0,5
Wolne kwasy tłuszczowe [%wag.]	3,0
Fosfor [ppm]	10
Polimery [% wag.]	2
Liczba jodowa	115
Temperatura topnienia [°C]	50
Zawartość siarki [% wag.]	0,02

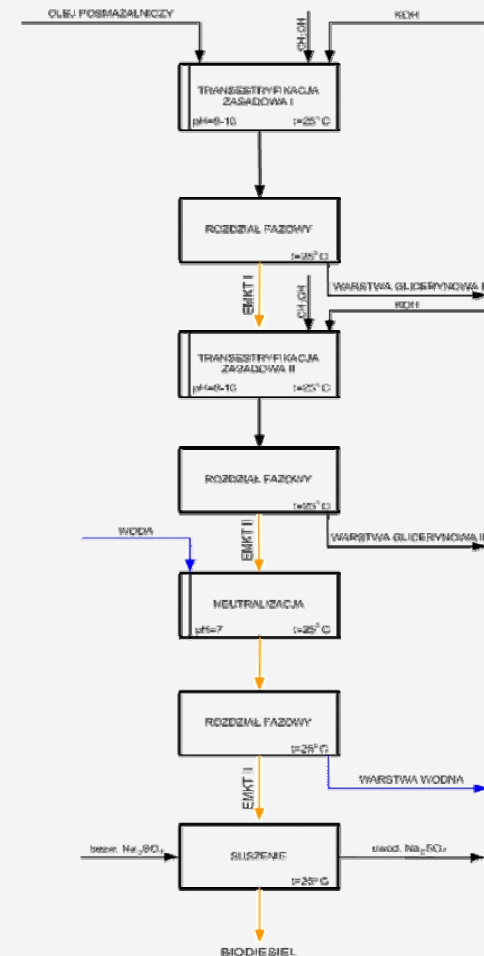
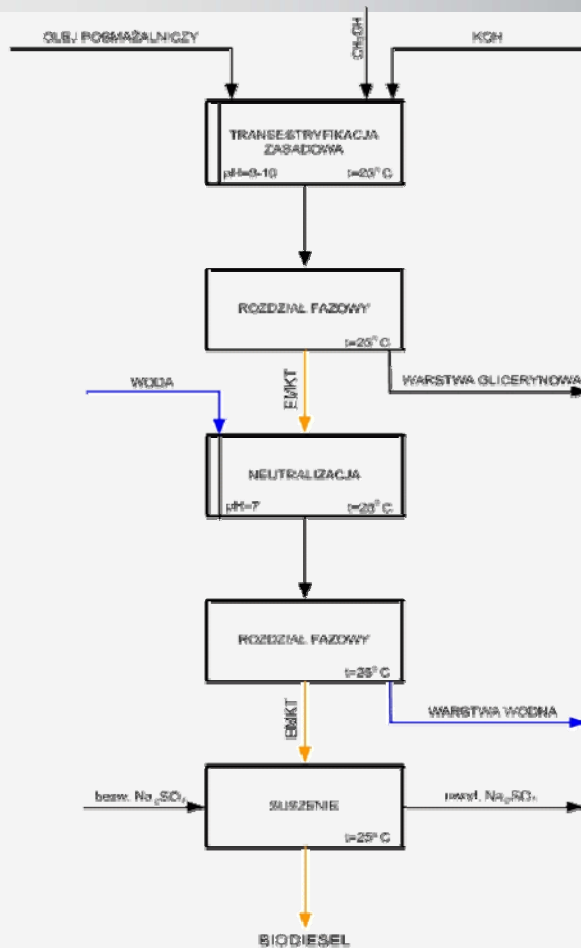
BIODIESEL

Olej posmażalniczy jako surowiec do produkcji biopaliw

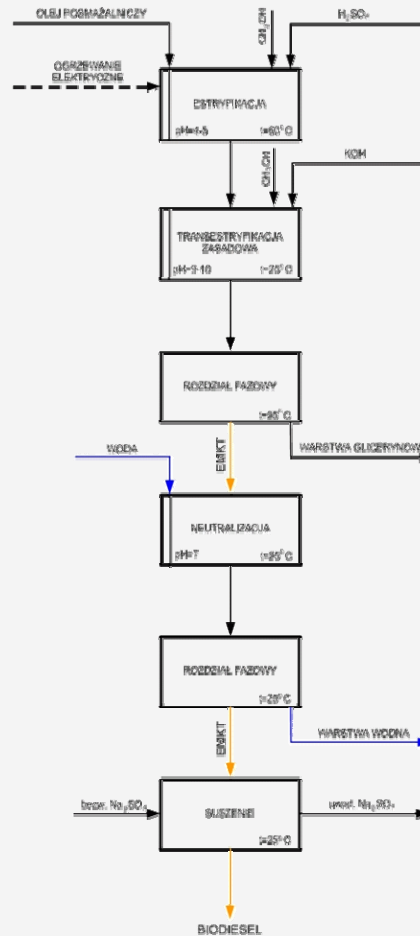
Postępowanie z olejem posmażalniczym powinno być następujące:

- ☐ Gromadzenie oleju
- ☐ Możliwe szybkie oddzielenie wszystkich części hydrofilnych
- ☐ Wytworzenie estrów

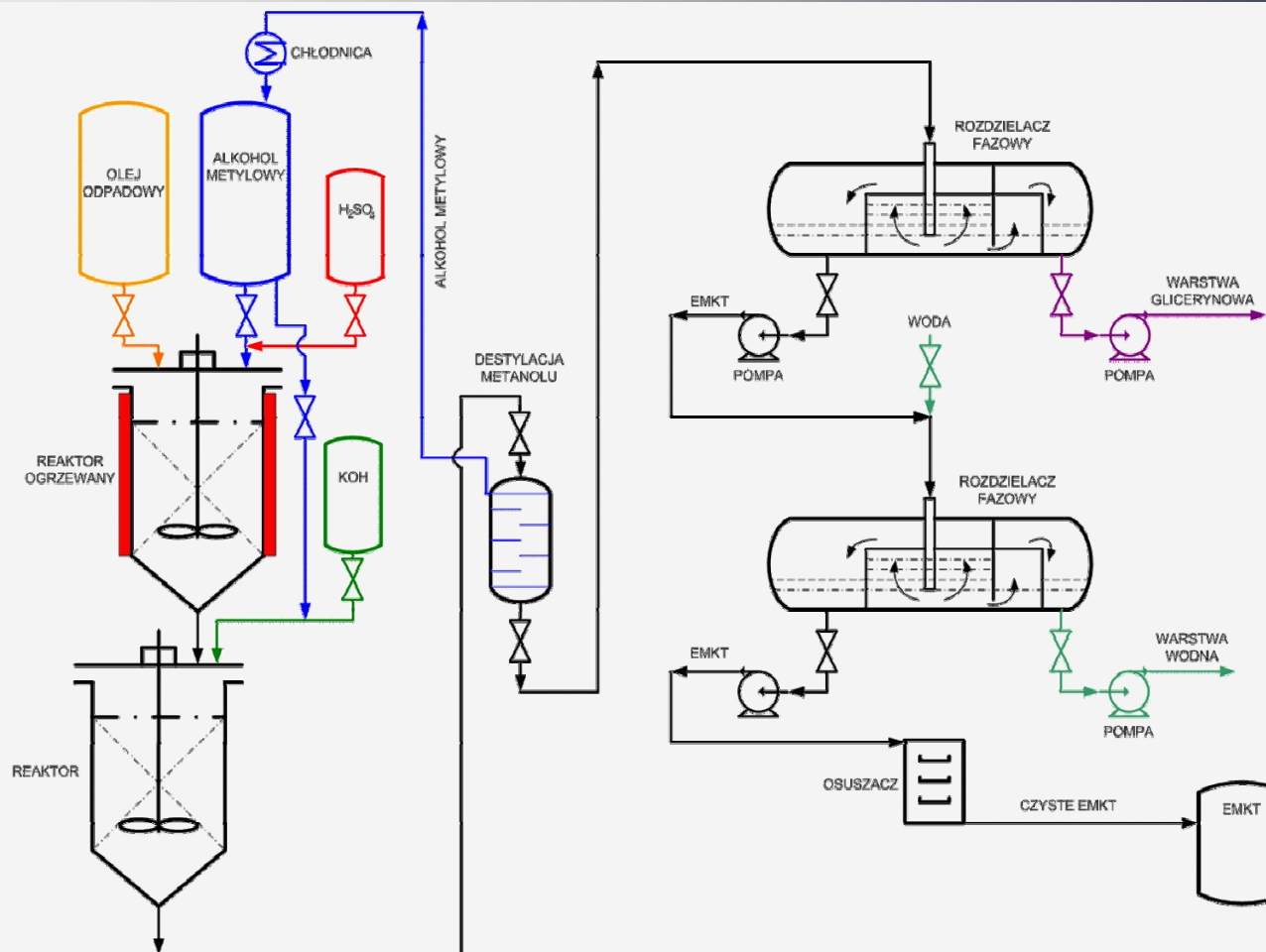
Transestryfikacja zasadowa I, II stopniowa



Transestryfikacja mieszana



Transestryfikacja mieszana



BIODIESEL

Olej posmażalniczy jako surowiec do produkcji biopaliw

- ☐ gdy liczba kwasowa surowca odpadowego nie przekracza 1 przeprowadza się proces transestryfikacji zasadowej
- ☐ wydajność procesu transestryfikacji zasadowej jest większa w przypadku prowadzenia transestryfikacji II stopniowej
- ☐ wysoka zawartość wolnych kwasów tłuszczowych w surowcu wyjściowym, powoduje znaczny wzrost zawartości mydeł, które emulgując roztwór uniemożliwiają prawidłowy rozdział na EMKT i warstwę glicerynową

BIODIESEL

Olej posmażalniczy jako surowiec do produkcji biopaliw

- ☐ gdy liczba kwasowa surowca olejowego\ tłuszczowego jest wyższa od 1 należy przeprowadzić proces transestryfikacji mieszanej
- ☐ zbyt wysoka liczba nadtlenkowa surowca wyjściowego uniemożliwia prawidłowy przebieg procesu – wydzielenie się poszczególnych frakcji
- ☐ w przypadku gdy wyjściowy surowiec stanowi mieszaninę olejów ciekłych i tłuszczu stałego np. frytura należy prowadzić proces w temperaturze ok. 50°C z nadmiarem metanolu

ZALETY STOSOWANIA BIODIESLA

Porównanie z paliwami pochodzenia mineralnego:

- ☐ obniżenie emisji siarki
- ☐ obniżenie emisji dwutlenku węgla, tlenku węgla, i cząstek stałych
- ☐ następuje obniżenie zadymienia spalin
- ☐ brak jest związków siarkowych i kancerogennych (między innymi pirobenzenu), związków mutagennych oraz innych węglowodorów
- ☐ biodegradowalność
- ☐ podczas stosowania biodiesla moc i moment obrotowy dla większości silników nie ulegają zmianie
- ☐ obciążenia mechaniczne i cieplne pozostają na tym samym poziomie

FRAKCJA GLICERYNOWA

Frakcja glicerynowa
otrzymana podczas
produkcji biodiesla z oleju
rzepakowego



FRAKCJA GLICERYNOWA

Skład frakcji glicerynowej:

- ☐ gliceryna czysta (ok. 50-60%)
- ☐ mono- i diglicerydy
- ☐ fosfolipidy
- ☐ tokoferole
- ☐ substancje barwne
- ☐ woda
- ☐ mydła
- ☐ metanol

FRAKCJA GLICERYNOWA

POTENCJALNE KIERUNKI WYKORZYSTANIA FRAKCJI GLICERYNOWEJ MOGĄ BYĆ NASTĘPUJĄCE

- ☐ **bezpośrednie wykorzystanie w rolnictwie w formie dodatków paszowych lub nawozowych**
- ☐ **w produkcji ekologicznych środków powierzchniowo czynnych**
- ☐ **w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym**
- ☐ **w przemyśle spożywczym i chemicznym**

Wyprodukowanie około 400-500 tys. ton warstwy glicerynowej może dostarczyć 150- 200 tys. ton gliceryny

FRAKCJA GLICERYNOWA

Przerób surowej gliceryny obejmuje następujące etapy:

- ☐ zakwaszenie w celu oddzielenia frakcji kwasów tłuszczowych i gliceryny
- ☐ odparowanie toksycznego metanolu

FRAKCJA GLICERYNOWA

Zakwaszenie frakcji glicerynowej przeprowadza się za pomocą kwasu mineralnego np. 85% kwasu fosforowego.

Dodatek kwasu powoduje rozdział wód na trzy fazy:

- ☐ **Górna** – zawiera wolne kwasy tłuszczowe
- ☐ **Środkowa** – zawiera glicerynę i metanol
- ☐ **Dolna** – zawiera kwaśny fosforan sodu, strącone białka, śluzy i inne zanieczyszczenia

GLICERYNA

Zastosowanie gliceryny

- ❑ Przemysł spożywczy (rozpuszczalnik aromatów, barwników, dodatek do słodczy, lodów, likierów)
- ❑ Przemysł kosmetyczny (składnik emulsji kosmetycznych nadający skórze miękkość, emulgator, wypełnicz w mydłach glicernowych, składnik detergentów)
- ❑ Przemysł farmaceutyczny (rozpuszczalnik w procesie otrzymywania zastrzyków, środek przeczyszczający, rozszerzający naczynia krwionośne- nitrogliceryna)
- ❑ Produkcja nitrogliceryny (otrzymuje się w wyniku działania mieszaniny nitrującej na glicerynę)

GLICERYNA

Zastosowanie gliceryny

- ☐ Przemysł tytoniowy (środek zapobiegający wysychaniu produktów tytoniowych)
- ☐ Materiały do owijania i pakowania (plastyfikator)
- ☐ Smary
- ☐ Produkcja gliptali (sztuczna żywica posiadająca właściwości izolacyjne)
- ☐ Przemysł lakierniczy (do estryfikacji kalafonii z dodatkiem tlenku ołowiu lub manganu, a otrzymane estry stosuje się do szybkoschnących lakierów)
- ☐ Woda chłodząca do silników w czasie zimy

PALIWO Z LIGNINY

DREWNO

Jest to surowiec otrzymywany ze ściętych drzew i formowany przez obróbkę w różnego rodzaju sortymenty. Drewno zajmuje przestrzeń między rdzeniem, a warstwą łyka i kory.

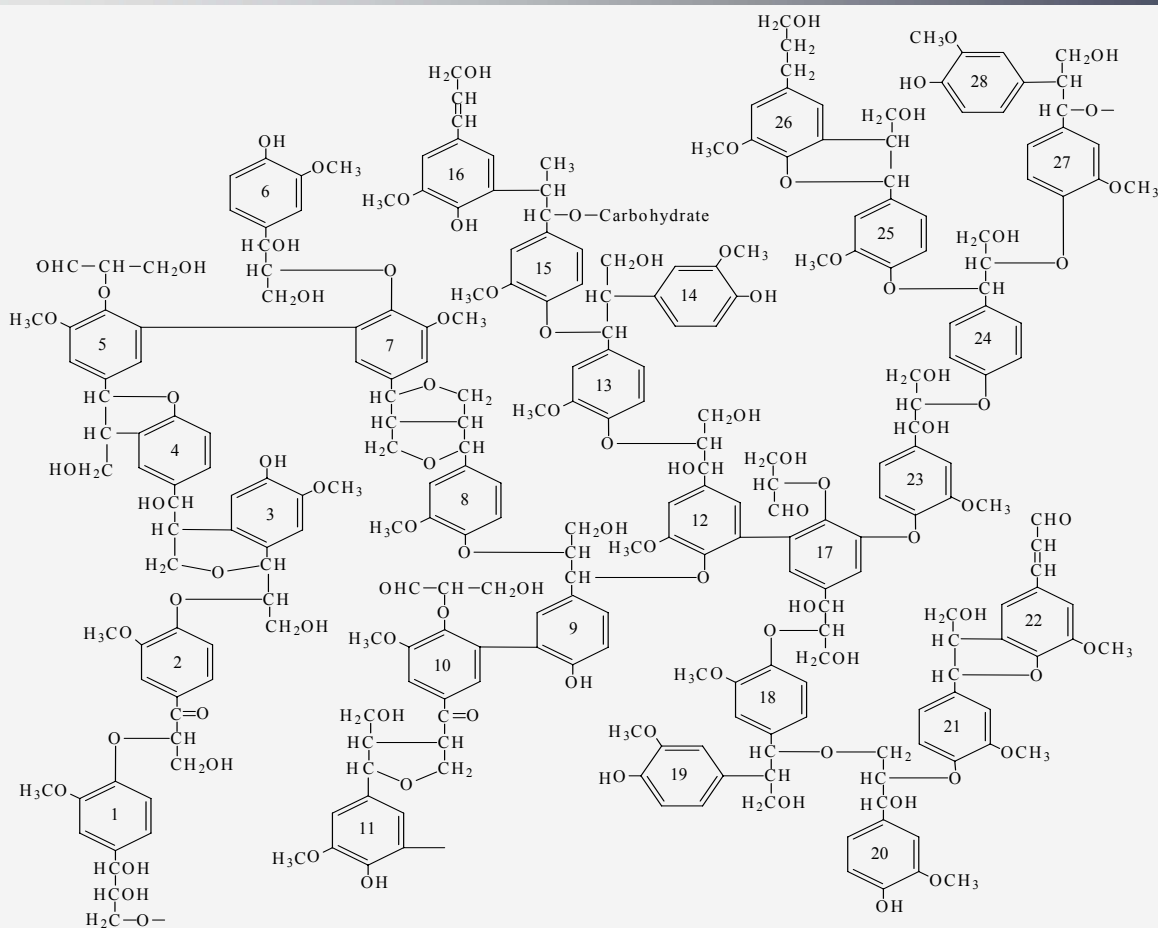
Podstawowe pierwiastki wchodzące w skład drewna to:

- Węgiel (49,5%)
- Tlen (43,8%)
- Wodór (6,0%)
- Azot (0,2%)

Tworzą one związki organiczne: celulozę, hemicelulozę, ligninę



PALIWO Z LIGNINY



PALIWO Z LIGNINY

Drewno składa się głównie z celulozy i ligniny.

Pod działaniem wysokiego ciśnienia i temperatury wydziela się lignina.

Po obniżeniu temperatury lignina zastyga i spaja surowiec w formie brykietów



PALIWO Z LIGNINY



Podstawowym surowcem do produkcji brykietów są trociny tartaczne.

Proces brykietowania ma na celu zagęszczenie i zmniejszenie objętości trocin.

PALIWO Z LIGNINY

Jako paliwo, brykiety posiadają następujące zalety:

- ☐ Wysoką wartość opałową (2kg brykietów odpowiada 1 litrowi oleju opałowego)
- ☐ Niską emisję pyłów i gazów do atmosfery
- ☐ Niewielką ilość popiołu (poniżej 3%)
- ☐ Możliwość opalania w piecach na węgiel lub koks
- ☐ Wygodne magazynowanie

PALIWO Z LIGNINY

Lignina jako paliwo do silników spalinowych

Proces konwersji ligniny do benzyn obejmuje badania naukowe, techniczne, ekonomiczne oraz rynkowe. Są one prowadzone przez naukowców z University of Utah, National Renewable Energy Laboratory (NREL) and Sandia National Laboratories (SNL).

PALIWO Z LIGNINY

Lignina jako paliwo do silników spalinowych

Corocznie produkuje się z drzew ok 7-9 mld m³ biomasy. Część organiczna biomasy zostaje przeznaczona do produkcji papieru natomiast ok.50 mln ton ligniny powstaje jako produkt uboczny.

PALIWO Z LIGNINY

Lignina jako paliwo do silników spalinowych

Konwersja ligniny w wysokiej jakości paliwa odbywać się może następującymi drogami:

- ☐ Lignina - benzyna (C_7 - C_{10} alkilobenzeny)
- ☐ Lignina – etery aromatyczne (wysokooktanowe paliwo rakietowe)