

## TECHNICZNE ASPEKTY WYTWARZANIA BIOPALIW ROLNICZYCH Z UWZGLĘDNIENIEM ZAGOSPODAROWANIA TŁUSZCZÓW ODPADOWYCH

mgr inż. Renata Golimowska  
ITP Oddział Poznań

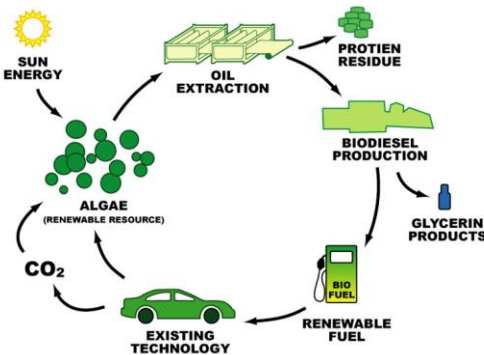
## BIODIESEL

- **Estry metylowe** kwasów tłuszczowych (ang. fatty acid methyl ester FAME) stosowane bezpośrednio lub w mieszaninie z ON jako paliwo do silnika Diesel, produkowane z tłuszczów roślinnych i zwierzęcych.
- **Biodiesel-100** – czyste estry metylowe kwasów tłuszczowych stosowane jako paliwo do silnika wysokoprężnego z dodatkiem lub bez komponentów uszlachetniających.
- **Biodiesel-n** – n określa procentowy udział FAME w mieszaninie z ON.
- **RME** – (ang. rapeseed methyl ester) – estry metylowe z oleju rzepakowego.



## Zalety wprowadzenia biopaliw

- ograniczone zasoby ropy naftowej
- zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych do atmosfery
- lepsze spalanie w silniku
- RME nie zawierają siarki, benzolu i związków aromatycznych
- temperatura zapłonu RME – 170 °C
- dodatek RME podnosi właściwości smarne ON
- w pełni biodegradowalny
- możliwość zagospodarowania nieużytków pod uprawy rzepaku
- poprawa bilansu pasz białkowych
- rozwój rolnictwa i przetwórstwa rolnego

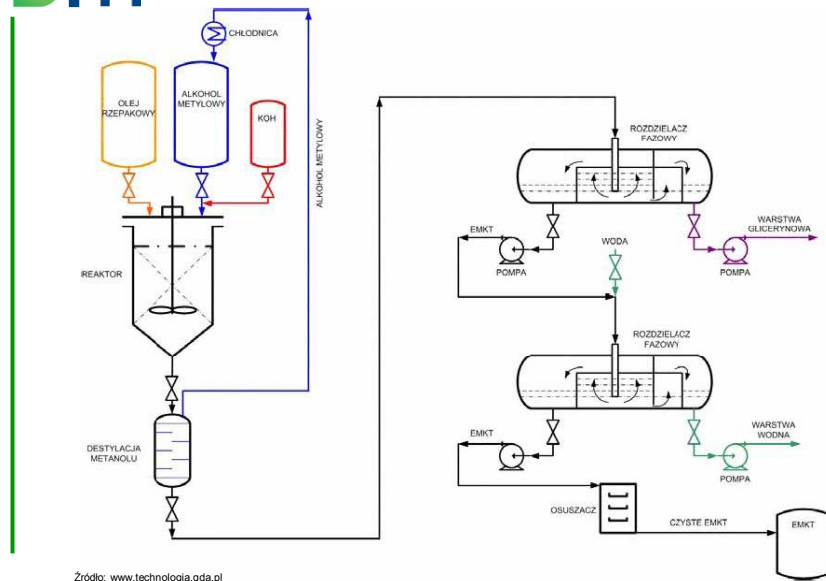


## Zastrzeżenia wobec wprowadzenia biodiesla

- wyższa cena RME niż oleju napędowego
- niższa wartość opałowa
- wyższa lepkość estrów w porównaniu do ON
- możliwość tworzenia się w silniku osadów
- powstawanie w spalinach formaldehydu i akroleiny
- zwiększona emisja NO<sub>x</sub> podczas spalania
- mniejsza odporność na utlenianie
- higroskopijność
- zwiększona podatność na rozwój mikroorganizmów
- możliwość blokowania systemu filtrującego paliwo
- działanie rozpuszczające wobec niektórych materiałów
- możliwość rozcieńczania oleju silnikowego
- konieczność częstszej wymiany filtra oleju



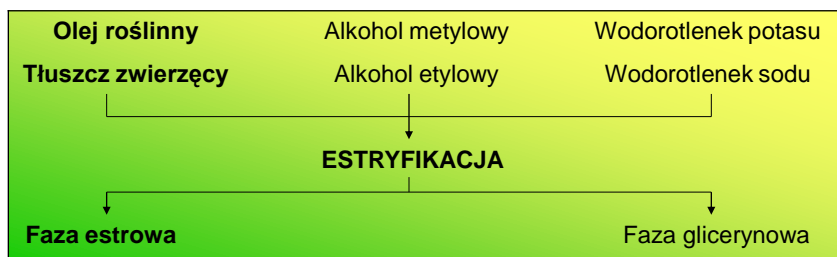
## Schemat otrzymywania biodiesla



Źródło: [www.technologia.gda.pl](http://www.technologia.gda.pl)



## ESTRYFIKACJA



**Estryfikacja** - (metanoliza) proces chemiczny polegający na zamianie triacylogliceroli na estry wyższych kwasów tłuszczowych w reakcji z alkoholem metylowym lub etylowym w obecności KOH lub NaOH.



## Surowce

- OLEJE ROŚLINNE
  - rzepakowy
  - Canola
  - palmowy
  - bawełniany
  - słonecznikowy
  - sojowy
  - kukurydziany
- TŁUSZCZE ZWIERZĘCE
  - tój wołowy
  - smalec wieprzowy
- TŁUSZCZE ODPADOWE
  - olej posmażalniczy
  - zjełczałe tłuszcze roślinne i zwierzęce



## Parametry oleju rzepakowego

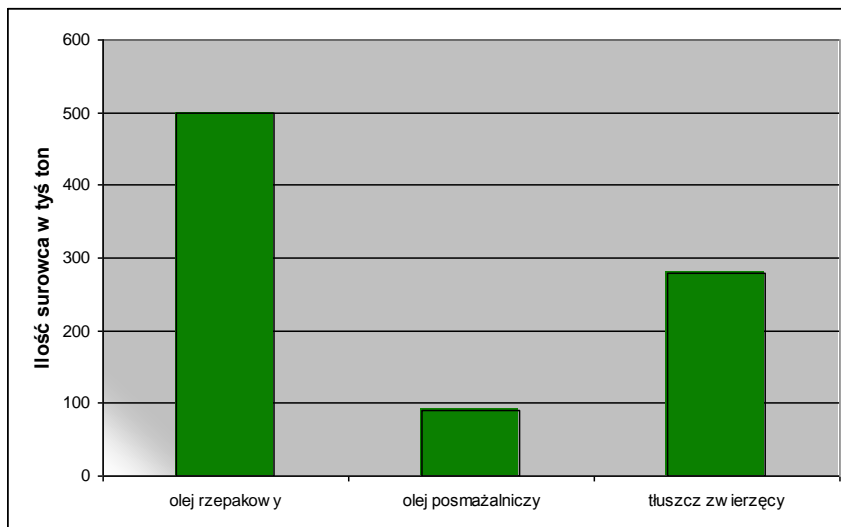
|                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| • gęstość                             | 0,909-0,920 g·cm <sup>-3</sup> w 15 °C |
| • zawartość fosforu                   | max 50 ppm                             |
| • liczba kwasowa                      | 0,5-1,0                                |
| • zawartość WKT                       | 0,2-0,5%                               |
| • zawartość wody                      | max 0,5%                               |
| • zawartość triacylogliceroli         | 96-98%                                 |
| • zawartość kwasu linolenowego        | max 12%                                |
| • zawartość kwasów wielonienasyconych | max 1%                                 |

## Tłuszcze zwierzęce i oleje posmażalnicze

- Łój lub smalec mogą stanowić surowiec do produkcji biopaliw po wcześniejszym przygotowaniu do procesu estryfikacji
- Oleje posmażalnicze
  - charakteryzują się zróżnicowanym składem
  - są łatwo dostępne i stosunkowo tanie



## Potencjał surowców do produkcji biodiesla w Polsce (2009)



## Alkohole

- metanol – alkohol metylowy,  $\text{CH}_3\text{OH}$ 
  - niskocząsteczkowy alkohol alifatyczny, łatwopalny, toksyczny
  - do procesu metanolizy stosuje się metanol techniczny, którego parametry określa norma PN-89/C-97905
  - norma określa wymagania dotyczące zawartości: wody, siarki, żelaza, aldehydów i ketonów
- etanol – alkohol etylowy,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 
  - obniża temperaturę i zadymienie spalin, zmniejsza emisję HC o 8%, CO o 4% i  $\text{NO}_x$  o 3%
  - niższy poziom przeestryfikowania (92-95%)
  - za drogi

## Katalizatory

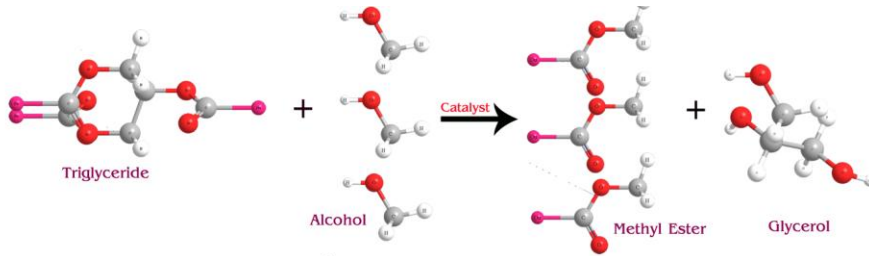
- homogeniczne alkaliczne (np. alkoholany, wodorotlenki, węglany)
- homogeniczne kwaśne (np. kwasy mineralne)
- heterogeniczne (m.in. tlenki metali, pochodne aminokwasów, zeolity, żywice jonowymienne)
- enzymatyczne (lipazy)

Katalizatory najczęściej stosowane w przemyśle to wodorotlenki sodu lub potasu



Fot. [www.wikimedia.org](http://www.wikimedia.org)

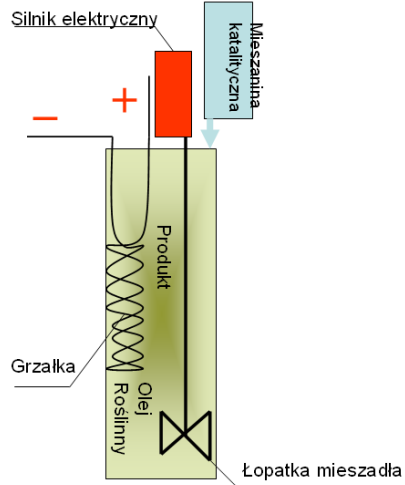
## Reakcja metanolizy



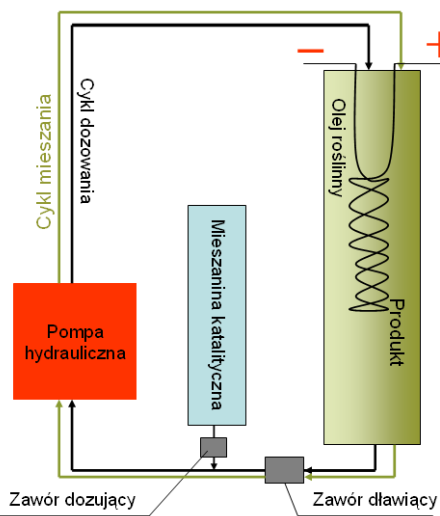
## Technologie estryfikacji oleju

- „na zimno”
  - 20-70 °C,
  - bezciśnieniowo,
  - kataliza alkaliczna
- „na gorąco”
  - 200 °C,
  - 10 MPa,
  - większa ilość metanolu,
  - wymaga dostępu do źródła taniej energii cieplnej

## Estryfikator z mieszadłem mechanicznym



## Estryfikator z mieszadłem hydraulicznym







## Etapy przetwarzania oleju na estry metylowe

- przygotowanie oleju na drodze filtracji
- przygotowanie surowców pomocniczych
- przygotowanie mieszaniny katalitycznej
- reakcja transestryfikacji
- rozdzielenie powstałych faz
- płukanie fazy paliwowej
- oddzielenie nadmiaru alkoholu
- odwirowanie estrów
- transport estrów do dystrybutora
- zebranie fazy glicerynowej do dalszego zagospodarowania



## Produkty estryfikacji

- **faza lekka, tzw. estrowa**
  - składa się estrów metylowych kwasów tłuszczowych (97%), nadmiaru metanolu, pozostałości katalizatora i nieprzereagowanego oleju.
  - oczyszczana na drodze destylacji, filtracji lub wirowania oraz przemywania
- **faza ciężka, tzw. glicerynowa**
  - zawiera: 30-40% gliceryny, 10-20% metanolu i 50% mieszaniny składającej się z mydeł, estrów metylowych, mono- i digliceroli, fosfolipidów, wody, barwników i innych.
  - jest odpadem mogącym stanowić zagrożenie dla środowiska z powodu wysokiego BZT oraz zawartego w niej metanolu.



## Wybrane parametry fizyczne wg normy EN14214

| Rodzaj oznaczenia   | Jednostki          | Min. | Max. |
|---------------------|--------------------|------|------|
| Gęstość w 15°C      | kg/m <sup>3</sup>  | 860  | 900  |
| Lepkość w 40°C      | mm <sup>2</sup> /s | 3,5  | 5    |
| Temperatura zapłonu | °C                 | 120  | -    |
| CFPP                | °C                 | -20  | +5   |
| Wartość kaloryczna  | MJ/kg              | -    | -    |



## Wybrane parametry chemiczne wg normy EN 14214

| Składniki       | Jednostka | Max. |
|-----------------|-----------|------|
| Monoglicerydy   | ppm       | 8000 |
| Diglicerydy     | ppm       | 2000 |
| Triglicerydy    | ppm       | 2000 |
| Gliceryna wolna | ppm       | 200  |

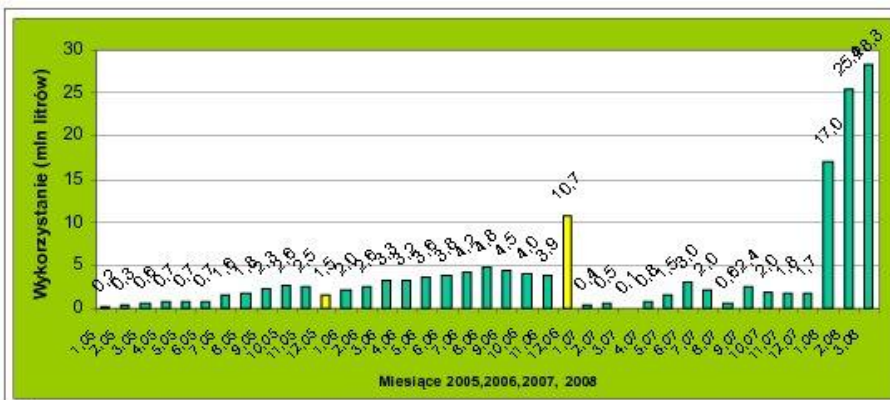


## Spalanie RME w silnikach spalinowych

- duża zawartość tlenu w RME powoduje intensywniejsze spalanie w fazie kinetycznej i powoduje:
  - skrócenie okresu opóźnienia samozapłonu
  - obniżenie dynamiki spalania
  - podwyższenie sprawności ogólnej silnika
- spadek mocy 10-15%
- większe zużycie paliwa nawet do 20%
- niższe jednostkowe zużycie energii, ze względu na niższą wartość opałową RME
- redukcja emisji tlenków węgla, węglowodorów i cząstek stałych
- wzrost emisji tlenków azotu



## Miesięczne wykorzystanie estrów jako komponentu oleju napędowego w Polsce





## Modele organizacji produkcji biodiesla

### • Model 1

- odolejnianie nasion rzepaku poprzez wyłaczanie
- transport oleju do estryfikacji w specjalistycznym zakładzie
- rolnicy są udziałowcami procesu skup-tłoczenie-sprzedaż oleju

### • Model 2

- rolnicy mogą być udziałowcami agrorafinerii
- dostarczają rzepak w zamian za należność, wyłtłoki lub paliwo
- nasiona skupowane w ramach kontraktu lub na wolnym rynku

### • Model 3

- zakład prowadzi kontraktację, skup, estryfikację, dystrybucję RME i wyłtłoków lub śrutę poestryfikacyjną
- właścicielami zakładu mogą być rolnicy, przedsiębiorcy lub grupy producenckie rolników



## Produkcja biodiesla w Europie

### • Francja

- wysoka centralizacja i produkcja w dużych zakładach obsługujących regiony rolnicze
- minimalna produkcja dla zakładu to 60 tysięcy ton estru rocznie
- silne powiązanie z przemysłem naftowym jako odbiorcą finalnym, gwarantującym zgodność paliw z normami UE

### • Austria

- małe agrorafinerie blisko producentów rolnych

### • Niemcy

- drugie miejsce w Europie pod względem produkcji estrów (15%)

### • Szwecja

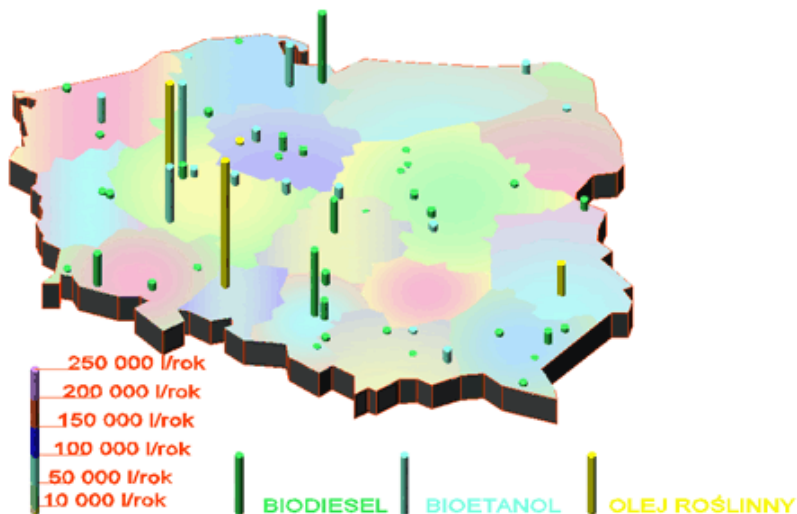
- dąży do 10% udziału biodiesla na rynku paliw ciekłych

### • Włochy

- działa 7 dużych zakładów przemysłowych, z czego 2 specjalizują się tylko w produkcji estrów



## Potencjał wytwórczy biopaliw w Polsce na rok 2007



## Oznaczenia paliw w Polsce



### OLEJ NAPĘDOWY

- Produkt PKN Orlen, Grupy Lotos i Slovnaft



### OLEJ NAPĘDOWY BIO-20

- Produkt Rafinerii Trzebinia - jest mieszaniną oleju napędowego pochodzenia mineralnego oraz Biodiesla, uzyskiwanego w procesie chemicznym z olejów roślinnych

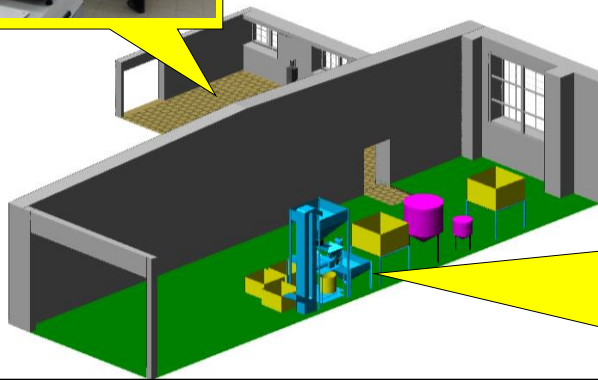
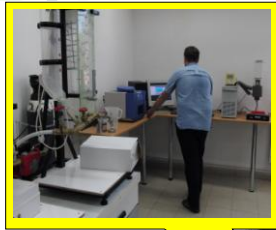


### BIOESTER

- biopaliwo produkowane na bazie olejów roślinnych przeznaczone do pojazdów z silnikiem DIESLA
- Spełnia standardy jakościowe określone dla tego biopaliwa w normie PN EN 14214



## Laboratorium biopaliw płynnych ITP oddział Poznań



## Wyposażenie pomieszczenia doświadczalnego

- Stanowisko do estryfikacji tłuszczów roślinnych i zwierzęcych
- Prasa ślimakowa do tłoczenia oleju o wydajności 35 kg/h do przygotowania prób oleju.
- Instalacja do rafinacji oleju roślinnego
- Stanowisko do sedymentacji produktów poestryfikacyjnych
- Wagi tensometryczne o łącznym zakresie pomiaru od 0,001g do 1500 kg



## Analiza parametrów fizykochemicznych paliw

- Oznaczanie temperatury zapłonu.
- Oznaczanie temperatury blokady zimnego filtra.
- Oznaczanie lepkości dynamicznej oraz funkcji temperatury względem lepkości.
- Oznaczanie prędkości i siły ścinania.
- Oznaczanie wartości opałowej paliw stałych i ciekłych.
- Oznaczanie glicerolu w estrach metylowych.
- Określanie liczby kwasowej.
- Wyznaczanie sprawności reakcji estryfikacji.
- Prowadzenie reakcji estryfikacji na próbach 10dm<sup>3</sup> w zadanych warunkach.
- Oznaczanie PH.
- Oznaczanie gęstości paliw.



## Kierunki badań

1. Badania nad wykorzystaniem fazy glicerynowej jako wysokoenergetycznego paliwa opałowego
2. Analiza zależności lepkości kinematycznej surowców i produktów reakcji estryfikacji w funkcji temperaturowej
3. Poprawa właściwości temperaturowych estrów metylowych kwasów tłuszczowych różnego pochodzenia



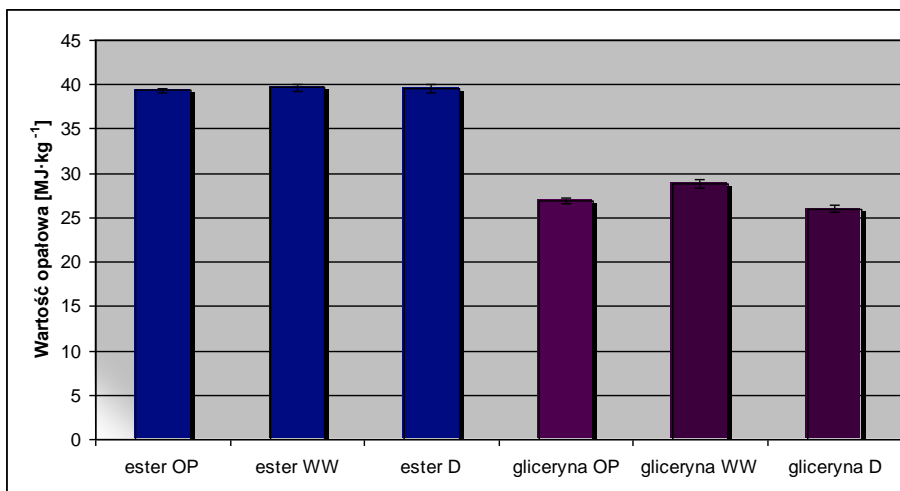
## Badania nad wykorzystaniem fazy glicerynowej jako wysokoenergetycznego paliwa opałowego



Głównym celem pracy było określenie produktów reakcji estryfikacji tłuszczów odpadowych – estrów metylowych wartości opałowej fazy glicerynowej oraz mieszanin fazy glicerynowej ze słomą i wyłokami rzepakowymi



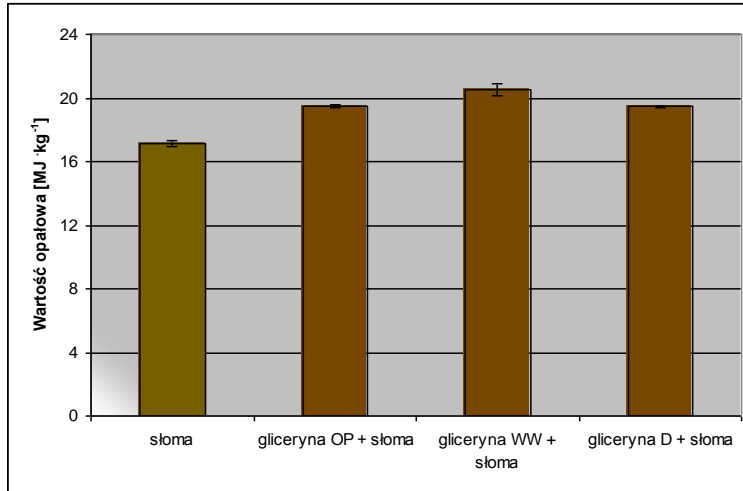
## Średnia wartość opałowa produktów reakcji estryfikacji z tłuszczów odpadowych ( $\pm$ SD)



Pochodzenie: OP – olej posmażalniczy; WW – tłuszcz wieprzowo-wołowy; D – tłuszcz drobiowy

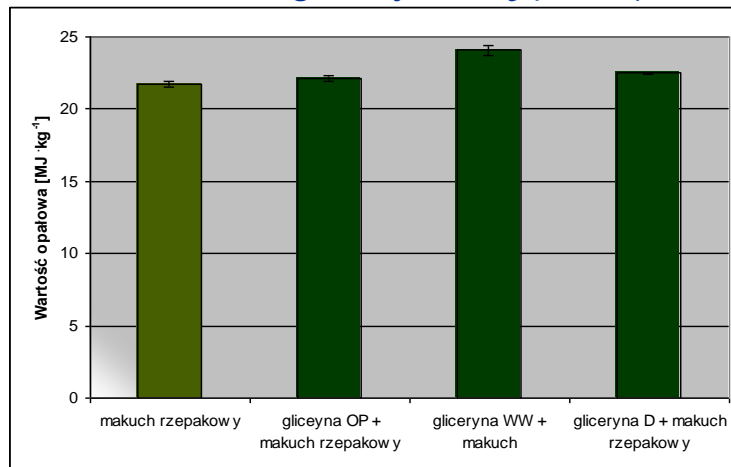


## Średnia wartość opałowa słomy i jej mieszanin z fazą glicerynową ( $\pm$ SD)



Pochodzenie: OP – olej posmażalniczy; WW – tłuszcz wieprzowo-wołowy; D – tłuszcz drobiowy

## Średnia wartość opałowa wyłoków rzepakowych i ich mieszanin z fazą glicerynową ( $\pm$ SD)



Pochodzenie: OP – olej posmażalniczy; WW – tłuszcz wieprzowo-wołowy; D – tłuszcz drobiowy



Dziękuję za uwagę

mgr inż. Renata Golimowska  
ITP Oddział w Poznaniu  
Ul. Biskupińska 67, 60-461 Poznań  
tel. 618 203 331  
[r.golimowska@itep.edu.pl](mailto:r.golimowska@itep.edu.pl)