

Hanna Pińkowska\*

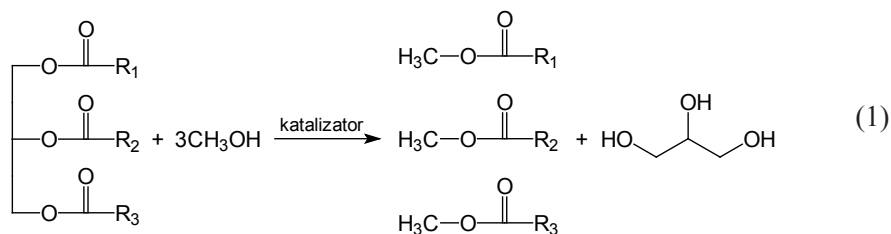
## TECHNICZNE ASPEKTY PRODUKCJI BIODIESLA – NOWE KIERUNKI BADAŃ

### 1. Wstęp

Terminem „biodiesel” określane jest paliwo do silników wysokoprężnych, składające się z estrów metylowych FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*) lub etylowych FAEE (*Fatty Acid Ethyl Ester*) kwasów tłuszczowych [Warowny 2006]. Biodiesel jako paliwo może być stosowany w czystej postaci lub jako dodatek do oleju napędowego. Ze względu na cenne właściwości biodiesla – jest wysokoenergetyczny, biodegradowalny, nietoksyczny – jego produkcja i zużycie rosną. W 2006 r. wyprodukowano na świecie 5 mln t biodiesla (o 30% więcej niż w 2005 r.) i prognozy przewidują, że do 2010 r. jego światowa produkcja osiągnie wielkość 12 mln t [Biofuel... 2006; International... 2004; Nexant 2007], a w Polsce – 570 tys. t [Nexant... 2007].

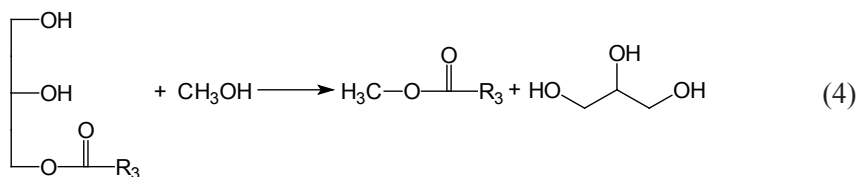
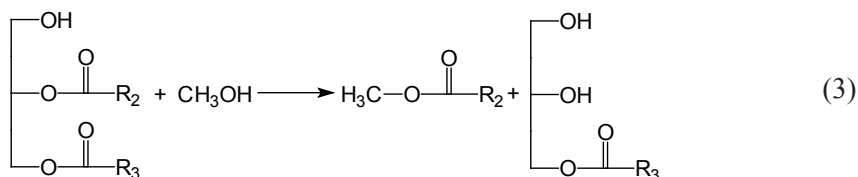
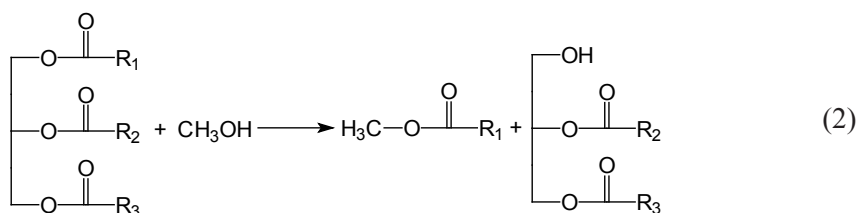
### 2. Tradycyjna metoda syntezy biodiesla

Biodiesel jest otrzymywany w przebiegającej w obecności katalizatora reakcji transestryfikacji (alkoholizy) triacylogliceroli alkoholem, którym, ze względu na dużą reaktywność i stosunkowo niską cenę, jest najczęściej metanol:



Produktem głównym alkoholizy są estry wyższych kwasów tłuszczowych. Transestryfikacja jest reakcją odwracalną i wieloetapową, której produktami pośrednimi są di- i monoglicerole, a produktem ubocznym przemiany jest glicerol (reakcje 2-4):

\* Katedra Technologii Chemicznej, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu, 53-345 Wrocław, ul. Komandorska 118/120.



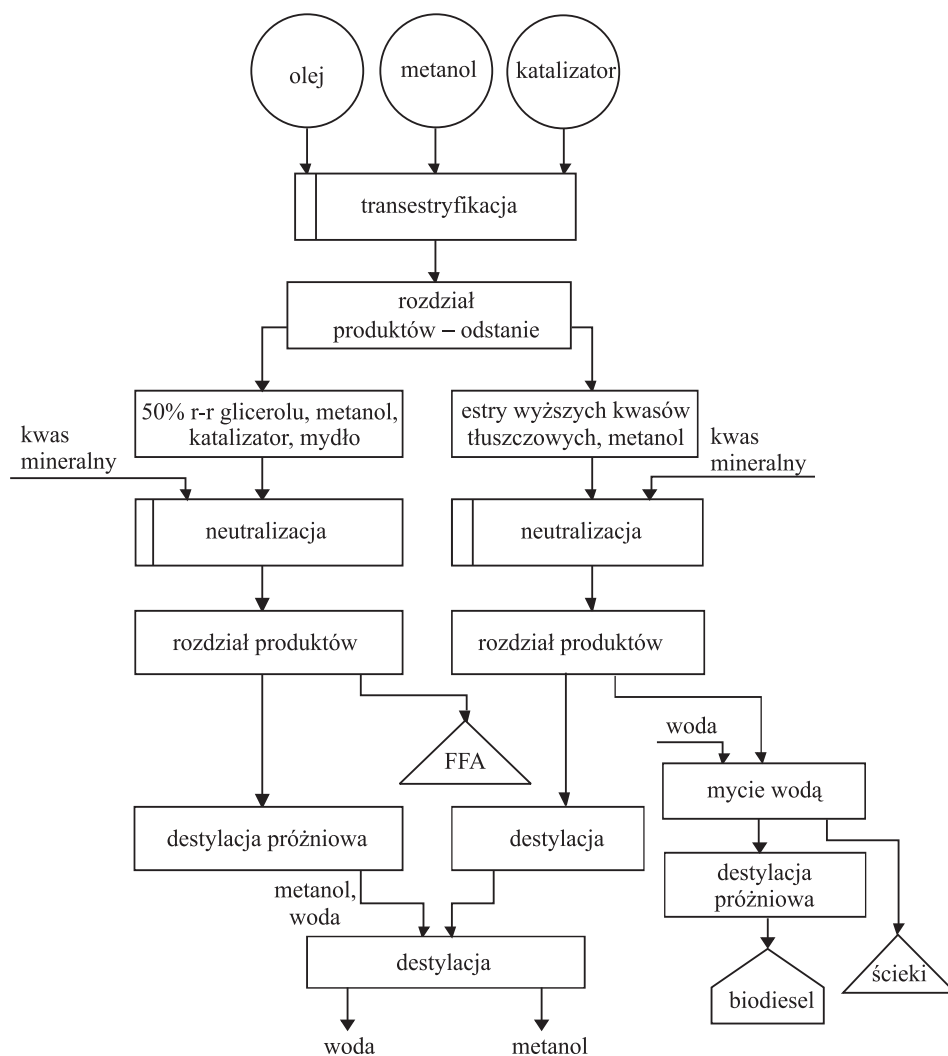
W tradycyjnej metodzie przemysłowej do produkcji biodiesla stosowane są oleje roślinne (rzepakowy, słonecznikowy, sojowy, kukurydziany, palmowy) i homogeniczny katalizator alkaliczny (NaOH, KOH, CH<sub>3</sub>ONa) [Ma, Hanna 1999; Gerpen 2005; Pinto i in. 2005; Walisiewicz-Niedbalska 2006; Huber i in. 2006]. Na przebieg procesu wywierają wpływ m.in. rodzaj użytych surowców olejarskich, stosunek molarowy alkoholu do oleju, temperatura reakcji transestryfikacji oraz rodzaj i ilość zastosowanego katalizatora [Ma, Hanna 1999; Walisiewicz-Niedbalska i in. 2006; Huber i in. 2006]. Typowa instalacja składa się z sekcji transestryfikacji, odzysku nieprzereagowanego metanolu, separacji biodiesla i glicerolu, odzysku glicerolu i oczyszczania biopaliwa (rys. 1).

Katalizator jest zużywany w ilości 0,5% w stosunku do wsadu oleju, stosunek molarowy metanolu do oleju wynosi zwykle 6:1 (stechiometrycznie 3:1), reakcja przebiega w temp. 60°C pod ciśnieniem 0,1 MPa w czasie 1 godz. [Ma, Hanna 1999]. Największy wpływ na efektywny przebieg procesu ma czystość użytych surowców olejarskich (zawartość wody, wolnych kwasów tłuszczowych, fosfolipidów). W reakcji wody, obecnej w środowisku reakcyjnym, z triacyloglicerolami i produktami pośrednimi alkoholizy: di- i monoglicerolami, oraz produktem końcowym – estrami alkilowymi, powstają wolne kwasy tłuszczowe (zmydlanie):



Wolne kwasy tłuszczowe FFA (*Free Fatty Acids*) obecne w surowcu olejarskim reagują z katalizatorem alkalicznym, tworząc mydła:





Rys. 1. Schemat ideowy procesu wytwarzania biodiesla metodą tradycyjną

Źródło: [Gerpen 2005].

Obecność tych zanieczyszczeń przyczynia się do wzrostu lepkości mieszaniny reakcyjnej, powoduje zmniejszenie wydajności reakcji, wzrost zużycia katalizatora alkalicznego i trudności w usunięciu glicerolu.

Oprócz homogenicznych katalizatorów alkalicznych do katalizowania reakcji transestryfikacji używane są często także homogeniczne katalizatory kwasowe (np.  $H_2SO_4$ ). W ich obecności nie tworzą się mydła, ale dla prawidłowego przebiegu procesu konieczne jest stosowanie wyższej temperatury, większego nadmiaru alkoholu oraz dłuższego czasu reakcji niż w procesie zachodzącym w obecności katalizatorów alkalicznych [Loteri in. 2005; Serio i in. 2005; Kulkarni, Dalai 2006; Walisie-

wicz-Niedbalska i in. 2006; Serio i in. 2007a]. Kwasowe katalizatory są najbardziej aktywne, gdy stosunek molowy metanolu do oleju wynosi 30:1, temp. procesu 55-80°C, co pozwala na uzyskanie biodiesla z wydajnością 99% [Akoh i in. 2007]. Przewaga homogenicznych katalizatorów kwasowych nad katalizatorami alkalicznymi polega na braku restrykcyjnych wymagań dotyczących zawartości FFA w surowcu. Katalizatory kwasowe katalizują reakcję zarówno transestryfikacji (reakcja 1), jak i estryfikacji FFA:



co pozwala na stosowanie bardziej zanieczyszczonych, tańszych surowców roślinnych lub zwierzęcych [Zhang i in. 2003a; Zhang i in. 2003b; Lotero i in. 2005; Huber i in. 2006; Ataya i in. 2007].

Produkcja biodiesla metodą tradycyjną obarczona jest szeregiem wad. Synteza biopaliwa odbywa się w procesie wieloetapowym, który jest energo-, materiałowo i kosztochłonny. Jednym z ważniejszych problemów są ograniczenia surowcowe. Koszty zakupu jadalnych olejów roślinnych są wyższe niż koszty produkcji oleju napędowego pochodzącego z ropy naftowej [Ma i in. 1999; Usta i in. 2005], a udział kosztów surowcowych w produkcji biodiesla wynosi 60-75% ceny produktu finalnego [Çetinkaya, Karaosmanoğlu 2004]. Dlatego konieczne jest upowszechnienie rozwiązań umożliwiających stosowanie tańszych od używanych obecnie surowców olejarskich [Ma, Hanna 1999; Pinto i in. 2005; Lotero i in. 2005; Kulkarni, Dalai 2006; Demirbas 2007].

Kolejna trudność występująca w produkcji biodiesla tradycyjną metodą wiąże się ze stosowaniem alkalicznego katalizatora homogenicznego, który w reakcji z FFA obecnymi w surowcu olejarskim tworzy mydła, a jego usuwanie ze środowiska reakcyjnego po zakończonej przemianie przebiega wieloetapowo. Do przeprowadzenia katalizatora z fazy organicznej do fazy wodnej konieczne jest zużycie dużych ilości wody, a więc nieuniknione jest powstanie znacznych ilości ścieków, co również wpływa na wzrost kosztów produkcji biodiesla [Ma, Hanna 1999; Kim i in. 2004].

Wśród poszukiwanych rozwiązań w zakresie doboru systemu katalitycznego odpowiedniego do syntezy biodiesla na szczególną uwagę zasługują katalizatory heterogeniczne (alkaliczne i kwasowe), niewykazujące wad katalizatorów homogenicznych. Do ich najważniejszych zalet należy łatwość oddzielenia po zakończeniu reakcji oraz możliwość wielokrotnego użycia. Zastosowanie katalizatorów heterogenicznych może pozwolić także na zmniejszenie liczby etapów w procesie produkcji biodiesla związanych z separacją i oczyszczaniem produktów oraz ograniczyć problemy z prowadzeniem gospodarki ściekowej. W ostatnich latach prowadzone są również badania nad opracowaniem „przyjaznych środowisku” metod syntezy biodiesla, wykorzystujących enzymy jako katalizatory w przetwarzaniu surowców olejarskich w estry kwasów tłuszczowych.

W pracy przedstawiono nowe kierunki badań w zakresie produkcji biodiesla, wykorzystujące niekonwencjonalne sposoby prowadzenia reakcji – promieniowanie

mikrofalowe oraz promieniowanie ultradźwiękowe i kawitację hydrodynamiczną. Omówiono także postępy prac prowadzonych w zakresie stosowania surowców olejarskich gorszej jakości, w tym odpadowych tłuszczów posmażalniczych, tłuszczów zwierzęcych, a także tzw. sopsztoków – produktów ubocznych powstających podczas rafinacji alkalicznej olejów do celów jadalnych (*soapstock*), oraz zastąpienia toksycznego metanolu węglanem dimetylu. Zaprezentowano ponadto podstawowe zagadnienia dotyczące stosowania katalizatorów heterogenicznych i enzymatycznych oraz syntezy biodiesla w procesie przebiegającym bez udziału katalizatorów.

### 3. Synteza biodiesla z udziałem alternatywnych rodzajów energii

#### 3.1. Promieniowanie mikrofalowe

Tradycyjną, niezbędną do przeprowadzenia reakcji chemicznej formą energii, dostarczaną z zewnątrz, jest energia cieplna, której najpopularniejszymi nośnikami są: przegrzana para wodna, gorące gazy, oleje grzewcze (rzadziej stałe nośniki ciepła) oraz ogrzewanie elektryczne [Burczyk 2006].

Proces wytwarzania biodiesla jest energochłonny. Energia zużywana jest na ogrzanie mieszaniny reakcyjnej i zasilanie aparatów stanowiących wyposażenie instalacji. Jako źródło energii cieplnej dla reakcji transestryfikacji może zostać wykorzystane promieniowanie mikrofalowe.

Mikrofale są rodzajem promieniowania elektromagnetycznego o długości fali  $10^4 - 3 \cdot 10^{-1}$  m i częstotliwości od 300 do 1 GHz [*Mikrofale...*]. Promieniowanie mikrofalowe może być pochłaniane przez materię przez polaryzację dipolową lub przewodnictwo jonowe, co umożliwi selektywne dostarczenie energii cieplnej związkom chemicznym zarówno będącym dipolami (np. woda, metanol), jak i mającym budowę jonową (np. zasady, kwasy, sole nieorganiczne). Temperatura pozostałych substancji, obecnych w mieszaninie reakcyjnej, poddanych działaniu promieniowania mikrofalowego, nie ulega zmianie [Burczyk 2006; *Mikrofale...*].

Badania wykorzystania promieniowania mikrofalowego jako źródła ciepła do katalitycznej transestryfikacji triacyloglicerydów metanolem prowadzono dla substancji modelowych, takich jak trioleina (trioleinian glicerolu) [Leadbeater, Stencel 2006] oraz olejów roślinnych: sojowego [Leadbeater, Stencel 2006; Hernando i in. 2007], rzepakowego [Mazzocchia i in. 2004; Hernando i in. 2007] i bawełnianego [Azcan, Danisman 2007]. Najczęściej stosowano generatory promieniowania mikrofalowego o częstotliwości 2,45 GHz i mocy 300-1000W. Reakcja metanolizy przebiegała w obecności tradycyjnych homogenicznych katalizatorów alkalicznych – NaOH i KOH [Leadbeater, Stencel 2006; Azcan, Danisman 2007; Hernando i in. 2007] oraz kwasowych katalizatorów heterogenicznych [Mazzocchia i in. 2004]. Badania wpływu ogrzewania mikrofalowego na przebieg transestryfikacji olejów prowadzono w reaktorach okresowych i przepływowych, a wyniki porównywano z rezultatami uzyskanymi w procesie syntezy biodiesla, w których reagenty ogrzewano metodami konwencjonalnymi.

W reaktorze mikrofalowym przeprowadzono udane próby transestryfikacji trio-  
leiny w obecności KOH. Najlepsze rezultaty (98% przemiany) uzyskano w reakcji  
przebiegającej w temp. 50°C w czasie 1 min przy 6-molowym nadmiarze metanolu  
w stosunku do oleiny i 5% mas. KOH. Reakcja metanolizy przebiegała szybko, efek-  
tywnie i bezpiecznie [Leadbeater 2006].

W przypadku stosowania oleju bawełnianego największą wydajność biodiesla  
uzyskano w reakcji metanolizy prowadzonej w obecności 1,5% NaOH w temp. 60°C  
w czasie 7 min. Podobne rezultaty otrzymano, stosując konwencjonalne źródło cie-  
pła, ale dopiero po upływie 30 min. Czystość estrów metylowych, otrzymanych w  
obu przypadkach z wydajnością 89,5-92,7%, wyniosła 78,9-99,8% [Azcan, Dani-  
sman 2007].

Przeprowadzono także analizę porównawczą przebiegu metanolizy oleju rzepa-  
kowego i sojowego, katalizowanej za pomocą NaOH w reaktorach okresowym i  
ciągłym, ogrzewanych promieniowaniem mikrofalowym. Reakcję alkoholizy pro-  
wadzono w temp. 60°C w środowisku MTBE (eter metylowo-*tert*-butylowy), pełni-  
ącego funkcję rozpuszczalnika reagentów, łatwego do usunięcia po zakończonej reak-  
cji i który można ponownie wykorzystać. W reaktorze zarówno okresowym, jak i  
przepływowym reakcja transestryfikacji triacylogliceroli przebiegała bardzo szybko  
i efektywnie. W obu przypadkach po trwającej 1 min reakcji uzyskano biodiesel z  
wydajnością 97% [Hernando i in. 2007].

Szczególnie interesujące było zastosowanie promieniowania mikrofalowego do  
ogrzewania układu reakcyjnego, w którym reakcja transestryfikacji oleju rzepako-  
wego zachodziła w obecności katalizatorów heterogenicznych. Reakcja alkoholizy  
przebiegała w reaktorze okresowym w temp. 170°C [Mazzocchia i in. 2004]. Spo-  
śród użytych katalizatorów najaktywniejszy był Montmorrillonite KSF – katalizator  
kwasowy [Mazzocchia i in. 2004] składający się 53,2% SiO<sub>2</sub>, 18,8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,1%  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,9% CaO, 2,8% MgO, 6% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [Habibi, Marvi 2007]. Po trwającej 60 min  
reakcji uzyskano FAME z wydajnością 51%, a po 10 godz. wydajność wzrosła do  
74,1%. Gdy układ reakcyjny ogrzewano konwencjonalnie, po upływie 60 min otrzy-  
mano biodiesel z wydajnością wynoszącą zaledwie 32% [Mazzocchia i in. 2004].

Okazało się, że synteza biodiesla wykorzystująca ogrzewanie układu reakcyjne-  
go mikrofalami jest bardziej efektywna od rozwiązań tradycyjnych. Zastosowanie  
promieniowania mikrofalowego przyczynia się do przyspieszenia przebiegu reakcji  
transestryfikacji, skrócenia czasu jej trwania i obniżenia temperatury, w jakiej efek-  
tywnie przebiega [Azcan, Danisman 2007]. Niestety, aktualne rozwiązania aparatu-  
rowe pozwalają na stosowanie ogrzewania mikrofalowego w syntezach prowadzo-  
nych tylko w niewielkiej skali (niewychodzącej poza kilogramy) [Burczyk 2006].

### 3.2. Kawitacja ultradźwiękowa i hydrodynamiczna

Poprawę funkcjonowania instalacji wytwarzającej biodiesel metodą tradycyjną  
można uzyskać, wykorzystując zjawisko kawitacji hydrodynamicznej i akustycznej  
[Stavarache i in. 2003; 2005; Ji i in. 2006; Stavarache i in. 2007; Singh, 2007; Geo-  
rgianni i in. 2007; Hanh i in. 2008; Kelkar i in. 2008].

Kawitacja jest zjawiskiem wywołanym zmiennym polem ciśnień cieczy, polegającym na tworzeniu się, powiększaniu i zaniku pęcherzyków lub innych obszarów zamkniętych zawierających parę danej cieczy, gaz lub ich mieszaninę [Kawitacja 1...].

Lokalny spadek ciśnienia statycznego w cieczy (poniżej ciśnienia krytycznego) może być spowodowany wzrostem prędkości jej przepływu na skutek przewężenia strumienia, opływem ciała zanurzonego w cieczy, uderzeniem strugi o przeszkodę (kawitacja hydrodynamiczna) [Kawitacja 1...; Kawitacja 2...; Kawitacja 3...] lub zostać wywołany falą akustyczną (kawitacja ultradźwiękowa) [Burczyk 2006; Kawitacja 4...].

Obszar objęty kawitacją hydrodynamiczną jest obszarem burzliwego przepływu cieczy i charakteryzuje się dużą złożonością [Kawitacja 2...]. Kawitacja hydrodynamiczna jest zjawiskiem gwałtownym i zwykle niepożądanym, ponieważ powstające w jej wyniku fale uderzeniowe mogą powodować zniszczenie np. śrub okrętowych, łopat turbin, zaworów [Kawitacja 2...]. Kawitacja hydrodynamiczna może mieć także użyteczne zastosowania, poprawiając wymianę masy pomiędzy dwoma różnorodnymi ośrodkami (np. dwie niemieszające się ciecze) [Kawitacja 2...].

W przypadku kawitacji akustycznej częstotliwość ultradźwięków wynosi od ok. 20 kHz do 10 MHz, a długość fal ultradźwiękowych 100-0,15 mm [Singh i in. 2007]. Technologie ultradźwiękowe można zastosować do aktywowania i przyspieszania przebiegu wielu procesów chemicznych [Burczyk 2006; Kawitacja 4...].

Zjawisko kawitacji hydrodynamicznej i ultradźwiękowej można wykorzystać jako czynnik pomocniczy do produkcji biodiesla, zapewniający poprawę wymiany masy pomiędzy surowcami (olej i alkohol) stosowanymi do syntezy biopaliwa. Zwiększenie kontaktu między reagentami powinno wpłynąć korzystnie na wzrost szybkości reakcji i skrócić przebieg procesu.

W badaniach określających wpływ kawitacji hydrodynamicznej i ultradźwiękowej na przebieg reakcji transestryfikacji triacylogliceroli metanolem w obecności tradycyjnych homogenicznych katalizatorów alkalicznych (KOH, NaOH) stosowano trioleinę (substancja modelowa) [Hanh i in. 2008] i surowce roślinne, m.in. olej sojowy [Ji i in. 2006; Singh i in. 2007; Georgogianni i in. 2007], olej palmowy [Stavarache i in. 2006] i sezamowy [Stavarache i in. 2006]. Kawitację wykorzystano także w reakcji estryfikacji wolnych kwasów tłuszczowych  $C_8-C_{10}$  metanolem, przebiegającej w obecności  $H_2SO_4$  [Kelkar i in. 2008].

Stosowano generatory ultradźwięków o częstotliwości od 19,7 kHz do 45 kHz i mocy od 120 do 600 W [Ji i in. 2006; Stavarache i in. 2005; 2006; Kelkar i in. 2008]. Kawitację hydrodynamiczną wywoływano w reaktorze kawitacyjnym [Kelkar i in. 2008], wykorzystując np. szybkoobrotowe mieszadła mechaniczne (900 obrotów/min) [Ji i in. 2006] lub wielostopniową pompę odśrodkową [Kelkar i in. 2008]. Parametry reakcji metanolizy (stosunek molowy reagentów, temperatura, czas) prowadzonych z użyciem kawitacji nie odbiegały zasadniczo od stosowanych w przemysłowej metodzie produkcji biodiesla.



W wyniku transestryfikacji oleju sojowego metanolem (stosunek molowy oleju do metanolu wynosił 6:1), wspomaganej kawitacją ultradźwiękową, prowadzonej w reaktorze okresowym, przebiegającej w obecności 1% mas. KOH w temp. 45°C w czasie 10 min, uzyskano FAME z wydajnością 100%. Takie same parametry reakcji zastosowano, wykorzystując kawitację hydrodynamiczną (szybkoobrotowe mieszadło i ciśnienie 0,7 MPa). Również w tym przypadku otrzymano biodiesel z wydajnością 100%, ale dopiero po upływie 30 min [Ji i in. 2006].

Bardzo dobre rezultaty uzyskano, prowadząc reakcję metanolizy wspomaganą ultradźwiękami (45 kHz, 600 W) w reaktorze przepływowym. Transestryfikacja oleju palmowego w obecności KOH przebiegała efektywnie w łagodnych warunkach temperaturowych (38-40°C) w czasie 10-30 min [Stavarache i in. 2007].

Zjawisko kawitacji akustycznej (20 kHz i 120 W) i hydrodynamicznej (wielostopniową pompą odśrodkową) wykorzystano do estryfikacji wolnych kwasów tłuszczowych C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> metanolem, przebiegającej w obecności H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 lub 2% mas.). W miarę wzrostu molowego nadmiaru metanolu w stosunku do użytego oleju (od 5:1 do 10:1) i wzrostu ilości użytego katalizatora następował wzrost stopnia przereagowania – w temp. 40°C po upływie 90 min stopień przemiany surowców wyniósł 100%, a estry metylowe otrzymano z wydajnością większą niż 95% [Kelkar i in. 2008].

Na przebieg transestryfikacji prowadzonej w reaktorze ultradźwiękowym duży wpływ wywiera dostarczona do mieszaniny reakcyjnej energia fal dźwiękowych i ich amplituda. W miarę wzrostu energii i amplitudy obserwowano wzrost wydajności biodiesla, ale tylko do pewnej wartości granicznej, po przekroczeniu której następował spadek wydajności produktu, spowodowany jego degradacją (kraking, utlenianie) [Singh i in. 2007]. Właściwości biodiesla uzyskanego w procesie wspomaganym kawitacją były podobne do właściwości oleju napędowego otrzymywanego z surowców petrochemicznych, z wyjątkiem wyższej liczby cetanowej i niższej zawartości siarki [Georgogianni i in. 2007].

Kawitacja hydrodynamiczna i ultradźwiękowa okazały się efektywnymi nośnikami energii, wspomagającymi przebieg reakcji transestryfikacji triacylogliceroli zawartych w surowcach olejarskich [Hanh i in. 2008; Stavarache i in. 2005] i estryfikacji wolnych kwasów tłuszczowych [Kelkar i in. 2008; Stavarache i in. 2003; 2005]. Dzięki zwiększeniu kontaktu międzyfazowego reagentów uzyskanemu w wyniku zastosowania kawitacji [Hanh i in. 2008] możliwe było skrócenie czasu trwania przemiany surowców z 60 do 5 min, a pomyślne rezultaty pozwoliły na zastosowanie metody w reaktorach ciągłych [Singh i in. 2007].

#### 4. Alternatywne surowce do syntezy biodiesla

Prognozowany na najbliższe lata wzrost produkcji biodiesla będzie powodować zwiększenie zapotrzebowania na oleje roślinne rafinowane, co przyczyni się zapewne do wzrostu ich cen. Z tego powodu konieczne jest zapewnienie tańszych i bar-



dziej dostępnych źródeł surowcowych do produkcji biodiesla. Pod uwagę brane są tłuszcze zwierzęce (łój, smalec), odpadowe tłuszcze posmażalnicze i tzw. sopsztoki (*soapstock*) [Walisiewicz-Niezbalska i in. 2006].

#### 4.1. Tłuszcze zwierzęce

Tłuszcze zwierzęce w cząsteczkach triacylogliceroli zawierają, oprócz kwasów nienasyconych, także znaczne ilości (nawet do 40% mas.) kwasów nasyconych (mirstynowego, palmitynowego, stearynowego) [Walisiewicz-Niezbalska i in. 2006]. Do produkcji biodiesla z tłuszczów zwierzęcych można zastosować np. łój wołowy [Ma i in. 1998; Walisiewicz-Niezbalska i in. 2006], smalec [Walisiewicz-Niezbalska i in. 2006] lub wykorzystać tłuszcze zwierzęce odpadowe WAF (*Waste Animal Fat*) [Tashtoush i in. 2004]. Do syntezy biodiesla stosowane są katalizatory homogeniczne alkaliczne [Ma i in. 1998] lub kwasowe [Tashtoush i in. 2004]. Ze względu na złą rozpuszczalność metanolu w tych tłuszczach częściej korzysta się z etanolu, który jest droższy niż metanol i mniej reaktywny. Uzyskiwana wydajność estrów metylowych lub etylowych wyższych kwasów tłuszczowych jest zadowalająca (97-99% w przypadku łaju wołowego i ok. 80% w przypadku WAF), ale proces separacji produktów i ich oczyszczania jest skomplikowany i wieloetapowy [Ma i in. 1998; Tashtoush i in. 2004].

#### 4.2. Odpadowe roślinne tłuszcze posmażalnicze

Skład odpadowych roślinnych tłuszczów posmażalniczych (*waste frying oil*) zależy od składu tłuszczu użytego do smażenia, dodatków wprowadzonych w celu poprawy jakości tłuszczu (antyutleniające, środki przeciwpienne) oraz składu chemicznego smażonych produktów [Walisiewicz-Niezbalska i in. 2006; Tomasevic, Siler-Marinkovic 2003]. Odpadowe tłuszcze posmażalnicze zawierają ok. 80% mas. triacylogliceroli, do 12% mas. diacylogliceroli, od 2 do 6% mas. wolnych kwasów tłuszczowych oraz od ok. 8 do ok. 40% mas. frakcji polarnej [Walisiewicz-Niezbalska i in. 2006].

Podejmowane są próby bezpośredniego otrzymywania biodiesla z odpadowych olejów posmażalniczych w reakcji transestryfikacji katalizowanej alkalinami [Tomasevic, Siler-Marinkovic 2003; Çetinkaya 2004; Encinar 2005]. Prowadząc reakcję w temp. 55°C, w czasie 30-120 min, stosując reagenty (alkohol i olej) w stosunku molowym 1:6 i 1:5 i 1 – 2% mas. NaOH otrzymano biodiesel z wydajnością 100% [Çetinkaya, Karaosmanoğlu 2004].

Zmniejszenie zawartości wolnych kwasów tłuszczowych można uzyskać, prowadząc syntezę biodiesla w obecności katalizatora kwasowego [Zheng i in. 2006] lub dwuetapowo – za pomocą katalitycznej, kwasowej estryfikacji kwasów alkoholem (reakcja 7) w etapie pierwszym i alkalicznej reakcji transestryfikacji alkoholem (reakcja 1) w etapie drugim [Kulkarni, Dalai 2006]. W syntezie katalizowanej kwa-

sem możliwe jest otrzymanie biodiesla z wydajnością 99%, ale dla prawidłowego przebiegu reakcji alkoholizy konieczne jest prowadzenie jej w obecności bardzo dużego nadmiaru alkoholu (stosunek molowy oleju do metanolu i do  $H_2SO_4$  powinien wynosić 1:245:3,8), w czasie 4 godz. w temp. 80°C [Zheng i in. 2006]. W procesie dwuetapowym, po reakcji estryfikacji, zawartość FFA w surowcu uległa zmniejszeniu z ok. 10-40% do mniej niż 1%, a transestryfikację metanolem prowadzono w obecności KOH, uzyskując biodiesel z wydajnością powyżej 90% [Kulkarni, Dalai 2006].

Porównano dwa warianty procesów syntezy biodiesla z odpadowych olejów posmażalnicy [Zhang i in. 2003a]. Według pierwszej propozycji instalacja produkcji biodiesla składała się z węzła transestryfikacji kwasowej, odzysku metanolu, usuwania katalizatora, oczyszczania biopaliwa i glicerolu. W drugim rozwiązaniu instalacja zawierała sekcję estryfikacji kwasowej, układ aparaturowy zapewniający usunięcie powstałej w reakcji estryfikacji wody oraz katalizatora kwasowego i metanolu, węzeł transestryfikacji alkalicznej i odzysku metanolu, sekcję mycia wodą surowego biodiesla oraz układ umożliwiający usunięcie katalizatora i oczyszczenie glicerolu. W obu procesach otrzymywano efektywnie biodiesel wysokiej jakości. Proces jednoetapowy dla prawidłowego przebiegu wymagał stosowania dużego nadmiaru alkoholu, a więc większego reaktora i kolumny destylacyjnej jego odzysku. Natomiast w przypadku procesu dwuetapowego konieczna była rozbudowa instalacji o układ wstępnej estryfikacji [Zhang i in. 2003a; Kulkarni, Dalai 2006]. Wybór metody otrzymywania biodiesla z surowców zawierających duże ilości wolnych kwasów tłuszczowych powinien być poprzedzony analizą ekonomiczną [Walisiewicz-Niebałska i in. 2006].

### 4.3. Sopsztoki

Kolejnym źródłem surowcowym do produkcji biodiesla mogą być sopsztoki. Szacuje się, że w czasie rafinacji alkalicznej olejów do celów jadalnych powstaje ok. 6% mas. sopsztoków, będących mieszaniną triacylogliceroli, diacylogliceroli, monoacylogliceroli i acylofosfogliceroli oraz soli sodowych kwasów tłuszczowych, zawierających także domieszki substancji barwnych i polarnych. W sopsztokach znajduje się o ok. 50% więcej kwasu palmitynowego i odpowiednio mniej kwasu oleinowego niż w oleju, z którego je otrzymano (np. sojowym) [Haas 2005]. Czynnikiem ograniczającym zastosowanie sopsztoków do produkcji biodiesla jest wysoka zawartość wody (ok. 50%), FFA (ok. 45-50%) i mydeł, tworzących trwałą i trudną do usunięcia emulsję. Jej rozbitcie uzyskuje się w procesie wykwaszenia mydeł, prowadzonym za pomocą kwasu mineralnego, co prowadzi do otrzymania tzw. kwasów porafinacyjnych (*acid oil*) [Haas 2005; Walisiewicz-Niebałska 2006]. Wodę usuwa się z sopsztoków przez suszenie sublimacyjne (*freeze-drying*). Zmniejszenie zawartości wolnych kwasów tłuszczowych można uzyskać, prowadząc syntezę biodiesla w procesie katalizowanym enzymami lub podobnie jak w przypadku odpadowych tłuszczów posmażalnicy – dwuetapowo (reakcje 7 i 1) [Haas 2005].

W procesach produkcji biodiesla z sopsztoków stosuje się tradycyjne katalizatory. Syntezę biopaliwa można prowadzić w procesie przebiegającym przez etap hydrolizy alkalicznej (NaOH) acylogliceroli i fosfoacylogliceroli do FFA, a następnie ich estryfikacji. Hydroliza przebiegała w temp. 100°C, w czasie od 2 do 4 godz., a dla prawidłowego przebiegu reakcji konieczne było użycie 4,2% mas. NaOH. Po usunięciu wody metodą suszenia sublimacyjnego produkt hydrolizy poddawany był estryfikacji za pomocą  $H_2SO_4$ . Reakcja przebiegała w obecności dużego nadmiaru metanolu w temp. 35°C. Stosunek molowy reagentów (kwas tłuszczowy/metanol/kwas siarkowy) wynosił 1:30:5. Reakcja zachodziła szybko (10 min) z dobrą wydajnością (99%). W reakcji NaOH (obecnego w sopsztoku) z kwasowym katalizatorem estryfikacji powstawał nierozpuszczalny w mieszaninie reakcyjnej odpady  $Na_2SO_4$ , który ulegał wytrąceniu. Niewielkie ilości zanieczyszczeń biopaliwa (metanol, glicerol, katalizator) były usuwane przez mycie surowego produktu wodnym roztworem NaCl,  $NaHCO_3$  i CaO. Otrzymany biodiesel był odpowiednio czysty, żeby zastosować go jako biopaliwo [Haas 2005].

Kolejną metodą otrzymania biodiesla z sopsztoków jest ich wykwaszenie za pomocą  $H_2SO_4$  i sprężonej pary. Pierwszym etapem procesu była hydroliza kwasowa mydeł i acylogliceroli do wolnych kwasów tłuszczowych. Po zakończeniu reakcji zachodził rozdział mieszaniny na dwie niemieszające się fazy: wodną i olejową. Faza olejowa, czyli tzw. kwasy porafinacyjne (*acid oil*), nie zawierała wody. Obecne w niej natomiast były, oprócz FFA, także niewielkie ilości acylogliceroli i innych składników lipofilowych (dostępne w handlu kwasy porafinacyjne zawierają ok. 59% mas. wolnych kwasów tłuszczowych, ok. 28% triacylogliceroli, 4% diacylogliceroli i ok. 1% monoacylogliceroli). Otrzymany produkt poddano kwasowej estryfikacji, prowadzącej do FAME, ale reakcja przebiegała nieefektywnie i po upływie 26 godz. w mieszaninie reakcyjnej znajdowało się ok. 15% nieprzeragowanych FFA [Haas 2005].

Zastosowano rozwiązanie alternatywne, w którym acyloglicerole zawarte w sopsztokach ulegały początkowo parowej hydrolizie alkalicznej, a dopiero w drugiej fazie zakwaszeniu. Otrzymany produkt (kwasy porafinacyjne) zawierał ponad 95% FFA (*high-acid*). Frakcję tę poddawano następnie estryfikacji kwasowej za pomocą  $H_2SO_4$ . Najlepsze rezultaty uzyskano, prowadząc estryfikację w temp. 65°C w czasie 14 godz., przy stosunku molowym reagentów (wolne kwasy tłuszczowe/alkohol/kwas siarkowy) wynoszącym 1:1,8:0,17. Poprawę wyników uzyskiwano, prowadząc dodatkowo estryfikację kwasową produktu otrzymanego po pierwszej estryfikacji, co pozwalało na otrzymanie biodiesla zawierającego tylko ok. 0,2% FFA [Haas 2005]. Mimo że przedstawiony proces otrzymywania biodiesla z sopsztoków jest wieloetapowy, to obliczono, że ich wykorzystanie powoduje zmniejszenie całkowitych kosztów produkcji biodiesla o 75% [Haas 2005].

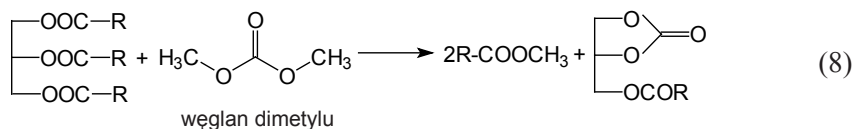
Poprawę efektywności procesu otrzymywania biodiesla z sopsztoków można uzyskać, stosując je w mieszaninie z surowcem lepszej jakości, np. odpadowym olejem słonecznikowym [Usta i in. 2005]. Do badań użyto mieszaninę 50% obj.

sopsztoków i 50% obj. oleju. Pierwszym etapem syntezy biodiesla było usunięcie zawartej w niej wody (ogrzewanie mieszaniny do 100°C). Następnie przeprowadzono estryfikację kwasową FFA (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Reakcja zachodziła w temp. 35°C w ciągu 1 godz. Po zestyfikowaniu FFA triacyloglicerole poddawano transestryfikacji alkalicznej (NaOH), ogrzewając mieszaninę reakcyjną w temp. 55°C przez 90 min. Po zakończeniu reakcji i rozwarstwieniu produktów oddzielono dolną fazę glicerolową i fazę estrową, którą przemyto wodą i ogrzano do 100°C w celu usunięcia resztek wody. Otrzymany produkt miał bardzo wysoką lepkość, dlatego można go stosować tylko jako dodatek do oleju napędowego [Usta i in. 2005].

#### 4.4. Węglan glicerolu

Glicerol jest produktem ubocznym reakcji transestryfikacji triacylogliceroli alkoholem. Na 1 t wytworzonego biodiesla przypada od 90 do 110 kg glicerolu [Yori i in. 2007]. Przewiduje się, że w 2010 r. w Europie konieczne będzie zagospodarowanie ok. 1,2 mln t tego produktu pochodzącego z produkcji biodiesla [Behr i in. 2008]. Tradycyjne kierunki przerobu glicerolu nie gwarantują wykorzystania jego nadwyżek. Dlatego prowadzone są intensywne badania zarówno nad opracowaniem nowych metod przemiany glicerolu do użytecznych produktów, jak i nad ograniczeniem ilości glicerolu powstającego w trakcie produkcji biodiesla.

Aby zapobiec tworzeniu się glicerolu, można syntezę biodiesla przeprowadzić w reakcji transmetylacji, w której metanol zastępuje się węglanem dimetylu DMC (*dimethyl carbonate*):



Produktem reakcji jest biodiesel i węglan glicerolu (zamiast glicerolu), który usuwano z mieszaniny reakcyjnej przez destylację [Fabbri i in. 2007]. Węglan glicerolu można użytecznie wykorzystać jako rozpuszczalnik np. do produkcji kosmetyków, w przemyśle farmaceutycznym oraz jako monomer w chemii polimerów do syntezy nowych rodzajów polimerów (polieterów) [Behr i in. 2008]. Węglan dimetylu (temp. topnienia 4,6°C, temp. wrzenia 90,3°C) [Burczyk 2006] jest otrzymywany w reakcji CO<sub>2</sub> z metanolem [Delledonne i in. 2001]. DMC jest biodegradowalnym i nietoksycznym odczynnikiem metylującym, stosowanym także jako dodatek do paliw [Burczyk 2006].

Synteza biodiesla w reakcji transmetylacji triacylogliceroli zawartych w oleju sojowym z użyciem nadmiaru DMC przebiegała w obecności CH<sub>3</sub>ONa jako katalizatora (roztwór w metanolu) w temp. 90°C w czasie 6 godz. Po zakończeniu reakcji i zneutralizowaniu katalizatora (za pomocą 85-procentowego wodnego roztworu kwasu fosforowego) nieprzereagowany DMC, metanol i wodę usuwano przez destylację

próżniową, a stałą pozostałość poreakcyjną zawierającą  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  i węglan glicerolu usuwano przez filtrację. Surowy biodiesel rozcieńczano za pomocą MTBE i przemysłowano wodą. Uzyskaną warstwę organiczną poddano destylacji próżniowej, co pozwoliło na MTBE. Otrzymano biodiesel z wydajnością 99,5% [Fabbri i in. 2007].

## 5. Alternatywne systemy katalityczne stosowane w syntezie biodiesla

### 5.1. Katalizatory heterogeniczne

Reakcja transestryfikacji triacylogliceroli alkoholem w obecności katalizatorów homogenicznych przebiega efektywnie w stosunkowo łagodnych warunkach. Proces usuwania katalizatorów homogenicznych jest wieloetapowy i powoduje powstanie niepożądanych produktów ubocznych oraz zanieczyszczenie frakcji glicerolowej [Walisiewicz-Niedbalska i in. 2006]. Zastąpienie katalizatorów homogenicznych heterogenicznymi, nierozpuszczalnymi w środowisku reakcji, może się przyczynić do wyeliminowania istniejących trudności operacyjnych. Do najważniejszych zalet katalizatorów heterogenicznych należy łatwość usunięcia po zakończonej reakcji i możliwość wielokrotnego użycia bez utraty aktywności katalitycznej, co prowadzi do uproszczenia procesu, w którym katalizatory stałe biorą udział, a także do zmniejszenia strumieni ścieków. Katalizatory heterogeniczne, które mogłyby zastąpić katalizatory homogeniczne, powinny spełniać bardzo wysokie wymagania: katalizować reakcję transestryfikacji i estryfikacji (w procesie otrzymywania biodiesla z surowców gorszej jakości), być odporne na działanie wody, stabilne mechanicznie, chemicznie i termicznie, aktywne w niskiej temperaturze oraz wykazywać wysoką selektywność katalityczną [Serio i in. 2008].

W skali laboratoryjnej zbadano przydatność wielu katalizatorów heterogenicznych, które stosowano samodzielnie lub nanoszono na obojętne nośniki ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ). Do aktywnych układów katalitycznych najczęściej wykorzystywanych w reakcji transestryfikacji należą wodorotlenki lub sole metali alkalicznych [Kim i in. 2004; Jitputti i in. 2006; Xie, Li 2006; Wenlei i in. 2006], tlenki i wodorotlenki metali II grupy układu okresowego [Gryglewicz 1999; 2000; Suppes i in. 2004; Serio i in. 2006; Liu i in. 2007], hydrotalkit (uwodniony węglan magnezowo-glinowy) [Serio i in. 2006; Liu i in. 2007], dolomit modyfikowany metalami II grupy (Mg, Ca, Ba) i metalami trójwartościowymi (Al, La) [Ngamcharussrivichai i in. 2007], a także układ  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  [Ramu i in. 2004],  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [Serio i in. 2007b],  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  [Li i in. 2007].

Większość ze zbadanych heterogenicznych układów katalitycznych jest mniej aktywna niż katalizatory homogeniczne [Jitputti i in. 2006]. Do zapewnienia efektywnego przebiegu reakcji katalizowanej (transestryfikacji lub estryfikacji) konieczne jest jej prowadzenie w wysokiej temperaturze (220-240°C) pod zwiększonym ciśnieniem (4-6 MPa) [Serio i in. 2008].

Natomiast sukcesem zakończyła się próba zastosowania katalizatorów cynkowych do alkoholizy olejów roślinnych. Najbardziej aktywny okazał się heterogeniczny układ katalityczny wykorzystujący tlenek cynku i glinu, który zastosowano w uruchomionej w 2006 r. dwustopniowej instalacji Esterfif-H (roczna produkcja biodiesla 160 tys./rok) [Bournay i in. 2005]. Reakcja transestryfikacji przebiegała w temp. 200-250°C i pod zwiększonym ciśnieniem [Serio i in. 2008]. W instalacji Esterfif-H uzyskiwane są produkty (biodiesel i glicerol) o bardzo wysokiej czystości (powyżej 98%) i z wydajnością bliską wartości teoretycznej [Bournay i in. 2005].

Odrębną grupę heterogenicznych katalizatorów wykorzystywanych do produkcji biodiesla są wymiennicze jonowe, zarówno anionity, jak i kationity. W zależności od rodzaju zastosowanego surowca olejarskiego, w obecności jonitów możliwe jest efektywne prowadzenie reakcji transestryfikacji i estryfikacji. Bardziej szczegółowo problematykę zastosowania wymienniczy jonowych w produkcji biodiesla przedstawiono w odrębnej pracy [Kociołek-Balawejder, Pińkowska].

## 5.2. Katalizatory enzymatyczne

Oprócz homogenicznych i heterogenicznych katalizatorów alkalicznych i kwasowych do katalizowania reakcji transestryfikacji można użyć także katalizatorów enzymatycznych [Kulkarni, Dalai 2006].

Podjęmowane są próby wykorzystania katalizatorów enzymatycznych (lipaz) [Fukuda i in. 2001; Kulkarni, Dalai 2006; Różyckii in. 2006; Akoh i in. 2007, Kumari i in. 2007]. Lipazy katalizują równocześnie zarówno reakcję transestryfikacji triacylogliceroli, jak i estryfikację FFA, a synteza biodiesla przebiega w łagodniejszych warunkach temperaturowych (30-50°C) niż proces tradycyjny, choć trwa zwykle znacznie dłużej (nawet do 120 godz.) [Fukuda i in. 2001; Akoh i in. 2007]. Niestety, lipazy łatwo tracą aktywność katalityczną, ulegając zatruciu np. pod wpływem fosfolipidów obecnych w surowcu tłuszczowym [Różycki i in. 2006; Huber i in. 2006]. Są również bardzo drogie, a ich masowe użycie spowodowałoby niemożliwy do zaakceptowania wzrost kosztów produkcji biodiesla [Fukuda i in. 2001; Huber i in. 2006; Varma, Madras 2007].

## 5.3. Synteza biodiesla w procesie przebiegającym bez udziału katalizatorów

Produkcja biodiesla może odbywać się także w procesie przebiegającym bez udziału katalizatora [Kusdiana, Saka 2004; Han i in. 2005; Demirbas 2006; Varma, Madras 2007]. Dla prawidłowego przebiegu reakcji konieczne jest wówczas zastosowanie temperatury ok. 250-350°C i ciśnienia 10-25 MPa, co odpowiada parametrom krytycznym użytego do reakcji alkoholu – najczęściej metanolu (estryfikacja FFA, transestryfikacja triacylogliceroli) lub wody (hydroliza triacylogliceroli do FFA).



Płyny w stanie nadkrytycznym SCFs (*Supercritical Fluids*) uzyskuje się z cieczy i gazów po przekroczeniu ich temperatur i ciśnień krytycznych ( $T_{kr}$  i  $P_{kr}$ ). SCFs nie mogą być skroplone przez podniesienie ciśnienia ani przejść w stan gazowy przez podwyższenie ich temperatury. Po przekroczeniu punktu krytycznego zanika granica między stanem ciekłym i gazowym, a powstała faza wykazuje właściwości pośrednie pomiędzy właściwościami cieczy i gazu. Przez zmianę temperatury lub ciśnienia można zmieniać wiele właściwości SCFs, m.in. iloczyn jonowy, stałą dielektryczną, lepkość, współczynnik dyfuzji, napięcie powierzchniowe. Zachodzące zmiany powodują, że procesy transportowe zachodzące w obecności płynów mogą przebiegać prawie bez ograniczeń. Przez odpowiedni dobór temperatury i ciśnienia (lub gęstości) płynu można modyfikować jego właściwości [Pińkowska 2007]. Synteza biodiesla w warunkach nadkrytycznych pozwala na otrzymanie produktu w procesie przebiegającym bez udziału katalizatora, ponieważ zarówno alkohol, jak i wodę cechuje w stanie nadkrytycznym wysoka wartość iloczynu jonowego. Mogą więc pełnić funkcję katalizatora kwasowo/alkalicznego [Pińkowska 2007; Saka, Kusdiana 2001; Kusdiana, Saka 2001a]. Równocześnie w warunkach krytycznych wartości stałej dielektrycznej, metanolu i wody są niskie, co powoduje, że w pobliżu i powyżej punktu krytycznego rozpuszczalniki te stają się niepolarne i dobrze rozpuszczają się w nich związki niepolarne obecne w mieszaninie reakcyjnej (triacyloglicerole, diacyloglicerole, monoacyloglicerole), co przyspiesza przebieg reakcji [Lee i in. 2006; Minami, Saka 2006].

W zależności od rodzaju użytego surowca olejarskiego bezkatalityczne otrzymywanie biodiesla w warunkach nadkrytycznych może przebiegać jako proces jedno- lub dwuetapowy. Jednoetapowa synteza biopaliwa, odpowiednia dla olejów rafinowanych, zachodzi w metanolu w stanie nadkrytycznym ( $T_{kr} = 239^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{kr} = 8,09\text{ MPa}$ ,  $d_{kr} = 0,27\text{ gcm}^{-3}$ ) [Cansell i in. 1998; Saka, Kusdiana 2001; Kusdiana, Saka 2001a; 2001b; 2004; Saka 2006]. Po zakończeniu reakcji i ochłodzeniu reaktora odbierana jest mieszanina składająca się z metanolu, glicerolu i biodiesla, którą po usunięciu metanolu poddaje się separacji przez odstanie, otrzymując fazę górną (estrową) i dolną (glicerolową). Instalacja składa się z reaktora transestryfikacji, sekcji rozdzielania produktów oraz odzysku metanolu oraz usuwania resztek metanolu z surowego biodiesla i glicerolu [Saka, Kusdiana 2001]. W wariacie dwuetapowym syntezy biodiesla [Lee i in. 2006; Saka 2006; Minami, Saka 2006], odpowiednim dla olejów nierafinowanych i odpadowych, w wodzie w stanie podkrytycznym ( $T_{kr} = 374,2^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{kr} = 22,05\text{ MPa}$ ,  $d_{kr} = 0,27\text{ gcm}^{-3}$ ) [Cansell i in. 1998] następuje początkowo hydroliza triacylogliceroli zawartych w surowcu do FFA, a w etapie drugim – ich metanoliza za pomocą metanolu w stanie nadkrytycznym. Produktem hydrolizy zachodzącej w warunkach hydrotermalnych są dwie niemieszające się fazy – olejowa zawierająca wolne kwasy tłuszczowe (górną) i wodna (dolną) zawierająca glicerol. Faza olejowa poddawana jest następnie metanolizie, prowadzącej do otrzymania biodiesla. Dwuetapowy proces produkcji biodiesla w warunkach nadkrytycznych jest bardziej złożony od wariantu jednoetapowego, ale jego zaletą jest możliwość usunięcia glicerolu wraz z wodą już po pierwszym etapie procesu.



W warunkach nadkrytycznych synteza biodiesla zachodzi bardzo szybko (po ok. 7-15 min) i efektywnie, co pozwala na uzyskanie biodiesla z wydajnością 98%. Ponadto w procesie prowadzonym w warunkach nadkrytycznych nie ma ograniczeń co do zawartości wody i wolnych kwasów tłuszczowych w surowcu olejarskim [Kusdiana, Saka 2001a; Minami, Saka 2006], ponieważ równocześnie z transestryfikacją triacylogliceroli następuje estryfikacja kwasów. W nadkrytycznej transestryfikacji otrzymuje się estry metylowe o czystości 99,8% i czysty glicerol (96,4%) [Saka, Kusdiana 2001; Kusdiana, Saka 2001a; 2001b; Saka 2006; Lee i in. 2006; Minami, Saka 2006; Van Kasteren, Nisworo 2007].

Prowadzone są także badania nad możliwością zastosowania etanolu w stanie nadkrytycznym ( $T_{kr} = 243,5^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{kr} = 6,38 \text{ MPa}$ ,  $d_{kr} = 0,28 \text{ g cm}^{-3}$ ) [Cansell i in. 1998] do produkcji estrów etylowych wyższych kwasów tłuszczowych. Optymalne wyniki (80% przemiany triacylogliceroli) uzyskano, prowadząc reakcję alkoholizy oleju sojowego w reaktorze rurowym, w temp.  $350^{\circ}\text{C}$ , pod ciśnieniem 20 MPa, przy stosunku molowym olej/etanol = 1:40, w czasie 15 min [Silva i in. 2007].

Synteza biodiesla w płynach w stanie nadkrytycznym przebiegająca bez udziału katalizatora, mimo licznych zalet, nie stanowi obecnie alternatywy dla tradycyjnych technologii, wykorzystujących surowce olejarskie wysokiej czystości. Aby proces ten stał się konkurencyjny, konieczne jest oszacowanie kosztów produkcji biodiesla w warunkach nadkrytycznych, ale z odpadowych surowców (np. olejów posmażalnicych). Okazało się, że użycie surowca nierafinowanego, a więc tańszego, pozwala na znaczne obniżenie kosztów inwestycyjnych i procesowych instalacji (brak węzła rafinacji olejów i wstępnej estryfikacji wolnych kwasów tłuszczowych, brak katalizatora, łatwość usuwania glicerolu), prowadząc równocześnie do otrzymania produktów o bardzo wysokiej czystości. W procesie syntezy biodiesla z odpadowych olejów posmażalnicych w metanolu w stanie nadkrytycznym uzyskano estry metylowe i glicerol o czystości odpowiednio 99,8% i 96,4%. Koszty poniesione na zapewnienie przebiegu procesu w warunkach nadkrytycznych były niższe niż uzyskane oszczędności [Van Kasteren, Nisworo 2007].

## 6. Podsumowanie

Rosnąca produkcja biodiesla powoduje konieczność kompleksowego wprowadzenia nowych rozwiązań poprawiających efektywność technologiczną i ekonomiczną procesu. Przedstawione w pracy kierunki zmian w zakresie syntezy biodiesla dotyczą wyników badań uzyskanych głównie w skali laboratoryjnej, a o komercjalizacji nowych propozycji będą przesądzać aspekty techniczne, technologiczne i ekonomiczne. Rezultaty doświadczalne zachęcają do prowadzenia dalszych badań nad zastosowaniem reaktorów mikrofalowych oraz kawitacji ultradźwiękowej i hydrodynamicznej. Korzystne jest także wykorzystanie w produkcji biodiesla tanich i odpadowych surowców roślinnych, takich jak oleje posmażalnicy i sopsztoki.

W nowych propozycjach metod otrzymywania biodiesla na uwagę zasługuje próba zastąpienia katalizatorów homogenicznych katalizatorami heterogenicznymi, które mimo że nie są tak aktywne jak katalizatory tradycyjne, mają liczne zalety, takie jak łatwość usuwania katalizatora ze środowiska reakcyjnego, możliwość regeneracji i wielokrotnego wykorzystania. Prowadzi to do uproszczenia procesu, lepszego wykorzystania surowców oraz zmniejszenia liczby produktów ubocznych, odpadowych i ścieków.

Perspektywicznym i obiecującym kierunkiem badań jest prowadzenie syntezy biodiesla bez udziału katalizatora, w warunkach nadkrytycznych. Dzięki temu możliwe jest stosowanie surowców olejarskich nierafinowanych i odpadowych, reakcja przebiega szybciej, prostsze jest oczyszczanie produktu, a wyniki przeprowadzonych obliczeń ekonomicznej opłacalności pozwalają sądzić, że proces w przyszłości może stanowić alternatywę w stosunku do istniejących rozwiązań.

## Literatura

- Akoh C.C., Chang S.W., Lee G.C., Shaw J.F.: *Enzymatic approach to biodiesel production*, J. Agric. Food Chem. 2007 nr 55, s. 8995-9005.
- Ataya F., Dube M.A., Ternan M.: *Acid-catalyzed transesterification of Canola Oil to biodiesel under single- and two-phase reaction conditions*, Energ. Fuel. 2007 nr 21, s. 2450-2459.
- Azcan N., Danisman A.: *Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation*, „Fuel” 2007 nr 86, s. 2639-2644.
- Behr A., Eilting J., Irawadi K., Leschinski J., Lindner F.: *Improved utilisation of renewable resources: new important derivatives of glycerol*, Green Chem. 2008 nr 10, s. 13-30.
- Biofuel Market Worldwide, <http://www.mcos.com/Report/IM043.htm>, 2006.
- Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G., Chodoroge J.A.: *New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of crude glicerol produced by biodiesel plants*, Catal. Today 2005 nr 106, s. 190-192.
- Burezyk B.: *Zielona chemia. Zarys.*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.
- Cansell F., Rey S., Beslin P.: *Thermodynamic aspects of supercritical fluids processing: applications of polymers and wastes treatment*, „Revue De L'Institut Francais Du Petrole” 1998 nr 53, s. 71-98.
- Çetinkaya M., Karaosmanoğlu F.: *Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil*, Energ. Fuel. 2004 nr 18, s. 1888-1895.
- Delledonne D., Rivetti F., Romano U.: *Developments in the production and application of dimethylcarbonate*, Appl. Catal. A: General 2001 nr 221, s. 241-251.
- Demirbas A.: *Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics*, Energ. Convers. Manage. 2006 nr 47, s. 2271-2282.
- Demirbas A.: *Progress and recent trend in biofuels*, Prog. Energ. Combust. Sci. 2007 nr 33, s. 1-18.
- Encinar J.M., Gonzalez J.F., Rodriguez-Reinares A.: *Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel*, Ind. Eng. Chem. Res. 2005 nr 44, s. 5491-5499.
- Fabbri D., Bevoni V., Notari M., Rivetti F.: *Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transmethylation with dimethyl carbonate*, „Fuel” 2007 nr 86, s. 690-697.
- Fukuda H., Kondo A., Noda H.: *Biodiesel fuel production by transesterification of oils*, J. Biosci. Bioeng. 2001 nr 92, s. 405-416.

- Georgogianni K.G., Kontominas M.G., Tegou E., Avlonitis D., Gergis V.: *Biodiesel production: reaction and process parameters of alkali-catalyzed transesterification of waste frying oils*, *Energ. Fuel*. 2007 nr 21, s. 3023-3027.
- Gerpen J.V.: *Biodiesel processing and production*, *Fuel Process. Technol.* 2005 nr 86, s. 1097-1107.
- Gryglewicz S.: *Alkaline-earth metal compounds as alcoholysis catalysts for ester oils synthesis*, *Appl. Catal., A: General* 2000 nr 192, s. 23-28.
- Gryglewicz S.: *Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts*, *Bioresource Technol.* 1999 nr 70, s. 249-253.
- Haas M.J.: *Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock*, *Fuel Process. Technol.* 2005 nr 86, s. 1087-1096.
- Habibi D., Marvi O.: *Montmorillonite KSF clay as an efficient catalyst for the synthesis of 1,4-dioxo-3,4-dihydrophthalazine-2(1H)-carboxamides and -carbothioamides under solvent-free conditions using microwave irradiation*, *Catal. Commun.* 2007 nr 8, s. 127-130.
- Han H., Cao W., Zhang J.: *Preparation biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent*, *Process Biochem.* 2005 nr 40, s. 3148-3151.
- Hanh H.D., Dong N.T., Starvarache C., Okitsu K., Maedda Y., Nishimura R.: *Methanolysis of triolein by low frequency ultrasonic irradiation*, *Energ. Convers. Manage.* 2008 nr 49, s. 276-280.
- Hernando J., Leton P., Matia M.P., Novella J.L., Alvarez-Builla J.: *Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves: homogeneous batch and flow processes*, „*Fuel*” 2007 nr 86, s. 1641-1644.
- Huber G.W., Iborra S., Corma A.: *Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering*, *Chem. Rev.* 2006 nr 106, s. 4044-4098.
- International Energy Agency, *Biofuels for transport*, <http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2004/bio-fuels2004.pdf>.
- Ji J., Wang J., Li Y., Yu Y., Xu Z.: *Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation*, „*Ultrasonics*” 2006, s. e411-e414.
- Jitputti J., Kitiyanan B., Rangsunvigit P., Bunyakiat K., Attanatho L., Jenvanitpanjakul P.: *Transesterification of crude palm oil and crude cocnut oil by different solid catalysts*, *Chem. Eng. J.* 2006 nr 116, s. 61-66.
- Kawitacja 1, *Badanie zjawiska kawitacji*, [http://www.mech.pk.edu.pl/~m52/pdf/%5B13\\_opis%5D.pdf](http://www.mech.pk.edu.pl/~m52/pdf/%5B13_opis%5D.pdf).
- Kawitacja 2, <http://pl.wikipedia.org/wiki/Kawitacja>.
- Kawitacja 3, [http://www.wme.pwr.wroc.pl/pl\\_kawit.htm](http://www.wme.pwr.wroc.pl/pl_kawit.htm).
- Kawitacja 4, <http://www.telsonic.com/haupt.asp?spr=2>.
- Kelkar M.A., Gogate P.R., Pandit A.B.: *Intensification of esterification of acids for synthesis of biodiesel using acoustic and hydrodynamic cavitation*, *Ultrason. Sonochem.* 2008 nr 5, s. 188-194.
- Kim H.J., Kang B.S., Kim M.J., Park Y.M., Kim D.K., Lee J.S., Lee K.Y.: *Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst*, *Catal. Today* 2004 nr 93, s. 315-320.
- Kociołek-Balawejder E., Pińkowska H.: *Jonity w produkcji i oczyszczaniu biodiesla oraz oczyszczaniu i zagospodarowaniu glicerolu*, *Przem. Chem.* 2008 nr 87, s. 1012-1018.
- Kulkarni M.G., Dalai A.K.: *Waste cooking oil-an economical source for biodiesel: a review*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006 nr 45, s. 2901-2913.
- Kumari V., Shah S., Gupta M.N.: *Preparation of Biodiesel by Lipase-Catalyzed Transesterification of High Free Fatty Acid Containing Oil from Madhuca indica*, *Energ. Fuel*. 2007 nr 21, s. 368-372.
- Kusdiana D., Saka S.: *Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment*, *Bioresource Technol.* 2004 nr 91, s. 289-295.
- Kusdiana D., Saka S.: *Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol*, „*Fuel*” 2001a nr 80, s. 693-698.
- Kusdiana K., Saka S.: *Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol*, *J. Chem. Eng. Jpn.* 2001b nr 34, s. 383-387.

- Leadbeater N.E., Stencel L.M.: *Fast, easy preparation of biodiesel using microwave heating*, *Energ. Fuel*. 2006 nr 20, s. 2281-2283.
- Lee S.Y., Hubbe M.A., Saka S.: *Prospects for biodiesel as a byproduct of wood pulping – a review*, „*Bioresources*” 2006 nr 1, s. 150-171.
- Li X., Lu G., Guo Y., Wang Y., Zhang Z., Liu X., Wang Y.: *A novel solid superbase of  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  and its catalytic performance for the transesterification of soybean oil to biodiesel*, *Catal. Commun.* 2007 nr 8, s. 1969-1972.
- Liu X., He H., Wang Y., Zhu S.: *Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst*, *Catal. Commun.* 2007 nr 8, s. 1107-1111.
- Liu Y., Lotero E., Goodwin J.G. Mo X.: *Transesterification of poultry fat with methanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts*, *Appl. Catal., A: General*, 2007 nr 331, s. 138-148.
- Lotero E., Liu Y., Lopez D.E., Suwannakarn K., Bruce D.A., Goodwin J.G.: *Synthesis of biodiesel via acid catalysis*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005 nr 44, s. 5353-5363.
- Ma F., Clements L.D., Hanna M.A.: *Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998 nr 37, s. 3768-3771.
- Ma F., Hanna M.A.: *Biodiesel production: a review*, *Bioresource Technol.* 1999 nr 70, s. 1-15.
- Mazzocchia C., Modica G., Kaddouri A., Nannicini R.: *Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysts in the presence of microwaves*, „*C.R. Chimie*” 2004 nr 7, s. 601-605.
- Mikrofales*, <http://pl.wikipedia.org/wiki/Mikrofales>.
- Minami E., Saka S.: *Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process*, „*Fuel*” 2006 nr 85, s. 2479-2483.
- Nexant Chem Systems, *Przemysł chemiczny w statystyce*, „*Chemik*” 2007 nr 6, s. 319.
- Ngamcharussrivichai C., Wiwatnimit W., Wangnoi S.: *Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification*, *J. Mol. Catal., A: Chemical*, 2007 nr 276, s. 24-33.
- Pińkowska H.: *Woda w stanie pod- i nadkrytycznym jako nowe medium reakcyjne*, [http://www.wiedzainfo.pl/wyklady/686/woda\\_w\\_stanie\\_pod\\_i\\_nadkrytycznym\\_jako\\_nowe\\_medium\\_reakcyjne.html](http://www.wiedzainfo.pl/wyklady/686/woda_w_stanie_pod_i_nadkrytycznym_jako_nowe_medium_reakcyjne.html), 2007.
- Pinto A.C., Guarieiro L.L.Nn, Rezende M.J.C., Ribeiro N.M., Torres E.A., Lopes W.A., Pereira P.A.P., Andrade J.P.: *Biodiesel: an overview*, *J. Braz. Chem. Soc.* 2005 nr 16, s. 1313-1330.
- Ramu S., Lingaiah N., Prabhavathi B.L.A., Prasad R.B.N., Suryanarayana I., Prasad P.S.S.: *Esterification of palmitic acid with methanol over tungsten oxide supported on zirconia solid acid catalysts: effect of method of preparation of the catalyst on its structural stability and reactivity*, *Appl. Catal., A: General*, 2004 nr 276, s. 163-168.
- Różycki K., Kijeński J., Walisiewicz-Niedbalska W., Lipkowski A.W.: *Zastosowanie katalizy enzymatycznej do otrzymywania biopaliwa do silników wysokoprężnych*, *Przem. Chem.* 2006 nr 85, s. 1592-1593.
- Saka S., Kusdiana D.: *Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol*, „*Fuel*” 2001 nr 80, s. 225-231.
- Saka S.: *Recent progress in supercritical fluid science for biodiesel production from woody biomass*, *For. Stud. China* 2006 nr 8, s. 9-15.
- Serio D.M., Cozzolino M., Giordano M., Tesser R., Patrono P., Santacesaria E.: *From homogeneous to heterogeneous catalysts in biodiesel production*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007a nr 46, s. 6379-6384.
- Serio M.D., Cozzolino M., Tesser R., Patrono P., Pinzari F., Bonelli B., Santacesaria E.: *Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production*, *Appl. Catal., A: General* 2007b nr 320, s. 1-7.
- Serio M.D., Ledda M., Cozzolino M., Minutillo G., Tesser R., Santacesaria E.: *Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006 nr 45, s. 3009-3014.

- Serio M.D., Tesser R., Dimiccoli M., Cammarota F., Nastasi M., Santacesaria M.: *Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst*, J. Mol. Catal., A: Chemical 2005 nr 239, s. 111-115.
- Serio M.D., Tesser R., Pengmei L., Santacesaria E.: *Heterogeneous catalysts for biodiesel production*, Energ. Fuel. 2008 nr 22, s. 207-217.
- Silva C., Weschenfelder T.A., Rovani S., Corazza F.C., Corazza M.L., Dariva C., Oliveira J.V.: *Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol*, Ind. Eng. Chem. Res. 2007 nr 46, s. 5304-5309.
- Singh A.K., Fernando S.D., Hernandez R.: *Base-catalyzed transesterification of soybean oil using ultrasonication*, Energ. Fuel. 2007 nr 21, s. 1161-1164.
- Stavarache C., Vinatoru M., Maeda Y., Bandow H.: *Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification*, Ultrason. Sonochem. 2007 nr 14, s. 413-417.
- Stavarache C., Vinatoru M., Maeda Y.: *Ultrasonic versus silent methylation of vegetable oils*, Ultrason. Sonochem. 2006 nr 13, s. 401-407.
- Stavarache C., Vinatoru M., Nishimura R., Maeda Y.: *Conversion of vegetable oil to biodiesel using ultrasonic irradiation*, Chem. Lett. 2003 nr 32, s. 716-717.
- Stavarache C., Vinatoru M., Nishimura R., Maeda Y.: *Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy*, Ultrason. Sonochem. 2005 nr 12, s. 367-372.
- Suppes G.J., Dasari M.A., Doskocil E.J., Mankidy P.J., Goff M.J.: *Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts*, Appl. Catal., A: General 2004 nr 257, s. 213-223.
- Tashtoush G.M., Al-Widyan M.I., Al-Jarrah M.M.: *Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel*, Energ. Convers. Manage. 2004 nr 45, s. 2697-2711.
- Tomasevic A.V., Siler-Marinkovic S.S.: *Methanolysis of used frying oil*, Fuel Process. Technol. 2003 nr 81, s. 1-6.
- Usta N., Öztürk E., Can Ö., Conkur E.S., Nas S., Çon A.H., Can A.Ç., Topcu M.: *Combustion of biodiesel fuel produced from hazelnut soapstock/waste oil mixture in a diesel engine*, Energ. Convers. Manage. 2005 nr 46, s. 741-755.
- Van Kasteren J.M.N., Nisworo A.P.: *A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from cooking oil by supercritical transesterification*, Resour. Conserv. Recy. 2007 nr 50, s. 442-458.
- Varma M.N., Madras G.: *Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids*, Ind. Eng. Chem. Res. 2007 nr 46, s. 1-6.
- Walisiewicz-Niedbalska W., Kijeński J., Lipkowski A.W., Różycki K.: *Postępy w rozwoju badań nad otrzymywaniem biodiesla*, Przem. Chem. 2006 nr 85, s. 1586-1591.
- Warowny W., Kwiecień K.: *Paliwa z biomasy i ich wykorzystanie*, Przem. Chem. 2006 nr 85, s. 1598-1610.
- Wenlei X., Hong P., Chen L.: *Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid- base catalyst*, Appl., Catal. A: General, 2006 nr 300, 67-74.
- Xie W., Li H.: *Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil*, J. Mol., Catal., A: Chemical, 2006 nr 255, s. 1-9.
- Yori J.C., Ippolito S.A.D., Pieck C.L., Vera C.R.: *Deglycerolization of biodiesel streams by adsorption over silica beds*, Energ. Fuel. 2007 nr 21, s. 347-353.
- Zhang Y., Dube M.A., McLean D.D., Kates M.: *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment*, Bioresource Technol. 2003a nr 89, s. 1-16.
- Zhang Y., Dube M.A., McLean D.D., Kates M.: *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Economical assessment and sensitivity analysis*, Bioresource Technol. 2003b nr 90, s. 229-240.
- Zheng S., Kates M., Dube M.A., McLean D.D.: *Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil*, Biomass Bioenerg. 2006 nr 30, s. 267-272.

## TECHNICAL ASPECTS OF BIODIESEL PRODUCTION – NEW RESEARCH AREAS

### Summary

Biodiesel, which is derived from triglycerides by transesterification with alcohols (methanol, ethanol) using alkali-catalysts, has attracted considerable attention as renewable, biodegradable, and non-toxic fuel. This paper reports a bibliography survey on new technical trends in biodiesel production. The review also describes the preparation of biodiesel using microwave heating, and ultrasonic or hydrodynamic cavitation. The review covers current and potential new low-cost raw feedstocks for making biodiesel, heterogeneous and enzymatic catalysts, and recent progress in supercritical fluid science for biodiesel production via non-catalytic esterification and transesterification reactions. The most important achievements and examples are described in detail.