

**Wydział Przyrodniczo-Technologiczny
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu**



Rozprawa doktorska

**Bezodpadowe wykorzystanie oleju posmażalniczego
do produkcji niskoemisyjnych nośników energii**

Waste-free use of frying oil for the production of low-emission
energy carriers

mgr inż. Michał Kamiński

Promotor: prof. dr hab. inż. Leszek Romański

Wrocław, 2023

Spis treści

Streszczenie	6
Summary	7
Wykaz oznaczeń, skrótów i symboli.....	8
Wprowadzenie.....	12
1. Charakterystyka i podział biopaliw	18
1.1. Biomasa I generacji.....	22
1.2. Biopaliwa II generacji	24
1.3. Biopaliwa III generacji.....	25
1.4. Biopaliwa IV generacji	27
2. Biopaliwa płynne – produkcja i potencjał energetyczny	29
2.1. Produkcja biopaliw płynnych i perspektywy rozwoju	29
2.2. Produkcja biopaliw płynnych w Polsce i w Europie.....	30
2.3. Produkcja biopaliw na świecie.....	34
3. Olej posmażalniczy jako odpad do produkcji biopaliw	37
3.1. Olej posmażalniczy jako odpad	37
3.2. Olej posmażalniczy jako biopaliwo	39
4. Charakterystyka procesu transestryfikacji	44
4.1. Rodzaj zastosowanego alkoholu	46
4.2. Udział molowy alkoholu do oleju	46
4.3. Rodzaj reakcji oraz udział masowy zastosowanego katalizatora.....	47
4.3.1.1. Transestryfikacja wykorzystująca katalizatory homogeniczne	47
4.3.1.2. Transestryfikacja wykorzystująca katalizatory heterogeniczne	52
4.3.1.3. Transestryfikacja wykorzystujące katalizatory enzymatyczne.....	55
4.3.1.4. Transestryfikacja niekatalityczna	56
4.4. Mieszanie i czas trwania reakcji	56
5. Cel i zakres pracy	58
6. Tezy pracy	59
7. Metodyka.....	60
7.1. Pozyskanie materiałów badawczych.....	60
7.1.1. Olej posmażalniczy.....	60
7.1.2. Biomasa pochodzenia rolniczego	60
7.2. Analiza jakościowa pozyskanego oleju posmażalniczego	61

7.2.1.	Określenie liczby kwasowej	61
7.2.2.	Określenie liczby nadtlenkowej.....	62
7.3.	Przygotowanie próbki do transestryfikacji.....	62
7.3.1.	Oczyszczenie oleju posmażalniczego	62
7.3.2.	Określenie parametrów procesowych.....	63
7.4.	Charakterystyka stanowisk badawczych do analiz biopaliw płynnych	67
7.4.1.	Przeprowadzenie reakcji transestryfikacji w skali laboratoryjnej	67
7.4.2.	Przeprowadzenie reakcji transestryfikacji w skali półprzemysłowej	68
7.4.3.	Badania chromatograficzne	70
7.4.4.	Pomiar gęstości wytworzonych biopaliw oraz oleju napędowego	70
7.4.5.	Określenie lepkości kinematycznej	71
7.4.6.	Określenie temperatury zapłonu	72
7.4.7.	Określenie składu frakcyjnego	73
7.4.8.	Określenie ciepła spalania (górną wartość opałową) i wyznaczenie wartości opałowej (dolną wartość opałową) dla biopaliw i ON.....	74
7.4.9.	Określenie energochłonności i wskaźników ekonomicznych dla procesu transestryfikacji	75
7.4.10.	Określenie efektu ekologicznego.....	76
7.5.	Produkcja zmodyfikowanych nośników energii	79
7.5.1.	Charakterystyka stanowisk badawczych do analiz biopaliw stałych.....	79
7.5.1.1.	Rozdrobnienie biomasy	79
7.5.1.2.	Analiza sitowa biomasy	80
7.5.1.3.	Analiza techniczna biomasy	80
7.5.1.3.1.	Określenie zawartości wilgoci	81
7.5.1.3.2.	Określenie pozostałości po spopieleniu.....	81
7.5.1.3.3.	Określenie ciepła spalania oraz wartości opałowej	82
7.5.1.4.	Określenie udziałów frakcji glicerynowej w biomacie.....	82
7.5.1.5.	Analiza fizykochemiczna uzyskanych nośników energii	83
7.5.1.6.	Brykietowanie biomasy	83
7.5.1.6.1.	Przygotowanie próbek do badania - brykietowanie.....	83
7.5.1.6.2.	Analiza wytrzymałości mechanicznej brykietu	84
7.5.1.6.3.	Analiza odporności brykietu na zrzut grawitacyjny	85
8.	Wyniki badań	86
8.1.	Analiza jakościowa pozyskanego oleju posmażalniczego	86

8.1.1.	Liczba kwasowa.....	86
8.1.2.	Liczba nadtlenkowa	86
8.2.	Analiza jakościowa wyprodukowanych biopaliw płynnych.....	87
8.2.1.	Analiza jakościowa (chromatograficzna) uzyskanych biopaliw	87
8.2.2.	Gęstość biopaliw.....	90
8.2.3.	Lepkość kinematyczna biopaliw.....	91
8.2.4.	Temperatura zapłonu biopaliw	91
8.2.5.	Skład frakcyjny biopaliw (krzywa destylacji)	92
8.2.6.	Ciepło spalania i wartość opałowa	94
8.2.7.	Energochłonność procesu transestryfikacji	95
8.2.8.	Analiza ekonomiczna procesu transestryfikacji w skali makro.....	98
8.2.9.	Efekt ekologiczny zastąpienia oleju napędowego biodiesłem.....	99
8.3.	Analiza jakościowa wyprodukowanego nośnika energii – biopaliwo stałe.....	100
8.3.1.	Analiza jakościowa paliwa biomasowego	100
8.3.1.1.	Analiza techniczna biomasy	100
8.3.1.2.	Analiza sitowa biomasy	101
8.3.1.3.	Badania wytrzymałościowe brykietu ze słomy pszenicznej.....	104
8.3.1.3.1.	Wytrzymałość mechaniczna brykietu – tester mechaniczny	104
8.3.1.3.2.	Odporność brykietu na zrzut grawitacyjny	107
8.3.1.3.3.	Analiza statystyczna wpływu rozmiaru frakcji biomasy na własności wytrzymałościowe.....	108
8.3.2.	Analiza jakościowa czynnika wzbogacającego	110
8.3.3.	Analiza jakościowa paliwa zmodyfikowanego	111
8.3.3.1.	Analiza właściwości energetycznych mieszaniny	111
8.3.3.2.	Badania wytrzymałościowe zmodyfikowanego paliwa.....	111
9.	Wnioski	113
	Literatura	118
	Spis rysunków	129
	Spis tabel	131

Składam serdeczne podziękowania:

Panu Prof. dr hab. inż. Leszkowi Romańskiemu za opiekę nad pracą, poświęcony czas, wsparcie, dyskusje oraz wskazówki merytoryczne.

Panu dr. inż. Przemysławowi Koblowi za wsparcie techniczne i cenne porady merytoryczne przy opracowaniu metodyki badawczej.

Pracownikom Małopolskiego Centrum Odnawialnych Źródeł Energii „BioEnergia” za umożliwienie wykonania oznaczeń jakościowych wykonanych biopaliw.

Rodzicom za ich wsparcie na całej mojej drodze edukacji, pomoc w wyborze drogi zawodowej, cierpliwość oraz nieustanną wiarę we mnie.

Przyjaciółom za nieustanne wsparcie i motywację.

A także **Wszystkim** niewymienionym z imienia i nazwiska, których wsparcie pozwoliło mi dotrzeć do miejsca, w którym się znajduję.

Streszczenie

Stale rosnące zapotrzebowanie na energię, wyczerpywanie się paliw kopalnych, a także zwiększający się strumień produkcji odpadów oraz ich wpływ na środowisko naturalne stanowią szereg wyzwań w funkcjonowaniu sektora transportowego oraz energetycznego, których rozwiązanie wzajemnie oddziałuje na siebie. Dysertacja wpisuje się i stanowi wsparcie w obszarze dywersyfikacji pozyskiwanych źródeł energii wykazując jednocześnie możliwości do zmniejszania degradacji środowiska naturalnego, poprzez utylizację odpadów.

Niniejsza rozprawa doktorska traktuje o możliwościach przekształcenia odpadu, jakim jest olej posmażalniczy, w pełni użyteczne i wartościowe z ekonomicznego oraz ekologicznego punktu widzenia nośniki energii w postaci biokomponentów, jako formy płynnej, a także frakcji glicerynowej jako dodatku poprawiającego właściwości energetyczne biopaliw stałych.

W ramach przeprowadzonych i zaprezentowanych badań laboratoryjnych i analiz, skupiono się przede wszystkim na określeniu optymalnych parametrów prowadzenia reakcji transestryfikacji, przy wykorzystaniu najpopularniejszych i łatwo dostępnych substratów na rynku, zarówno pod kątem ich stopnia konwersji do biopaliw oraz opłacalności ekonomicznej. Określono wpływ stopnia rozdrobnienia biomasy na wytrzymałość mechaniczną wyprodukowanych brykietów. Ponadto, zbadano wpływ dodatku frakcji glicerynowej do biomasy pochodzenia roślinnego na podstawowe parametry energetyczne mieszaniny umożliwiającej produkcję zmodyfikowanych biopaliw stałych.

Przygotowana praca składa się z 9 rozdziałów – cztery pierwsze rozdziały stanowią wprowadzenie do omawianej problematyki oraz przegląd literatury, w którym przedstawiono generacje biomas oraz potencjał energetyczny, tkwiący w biopaliwach płynnych. Ponadto, w rozdziałach tych scharakteryzowano olej posmażalniczy zarówno jako odpad, a także jako paliwo oraz szczegółowo opisano proces transestryfikacji pod kątem stosowania różnorodnych parametrów procesowych.

Kolejne trzy rozdziały przedstawiają kolejno cel i zakres pracy, postawione tezy badawcze w trakcie prowadzenia badań oraz metodologię, według której prowadzono badania laboratoryjne.

Ostatnie dwa rozdziały obejmują prezentację wyników i wniosków z przeprowadzonych testów laboratoryjnych i analiz.

Summary

The ever-increasing demand for energy, the depletion of fossil fuels, as well as the increasing stream of waste production and their impact on the environment pose a number of challenges in the functioning of the transport and energy sectors, the solution of which affects each other.

The dissertation is in line with and supports the diversification of energy sources, while demonstrating the possibility of reducing the degradation of the natural environment through waste disposal.

This doctoral dissertation deals with the possibilities of transforming waste, which is used cooking oil, into fully useful and valuable from the economic and ecological point of view energy carriers in the form of biocomponents, as a liquid form, as well as the glycerine fraction as an additive improving the energy properties of solid biofuels.

As part of the laboratory tests and analyzes carried out and presented, the focus was primarily on determining the optimal parameters for conducting the transesterification reaction, using the most popular and easily available substrates on the market, both in terms of their degree of conversion to biofuels and economic profitability. The influence of the degree of biomass fragmentation on the mechanical strength of the produced briquettes was determined. In addition, the influence of the addition of glycerine fraction to biomass of plant origin on the basic energy parameters of the mixture enabling the production of modified solid biofuels was investigated.

The prepared work consists of 9 chapters - the first four chapters are an introduction to the discussed issues and a review of the literature, which presents the generation of biomass and the energy potential of liquid biofuels. In addition, these chapters characterize used cooking oil both as a waste and as a fuel, and the transesterification process is described in detail in terms of the application of various process parameters.

The next three chapters present the purpose and scope of the work, the research theses formulated during the research and the methodology according to which the laboratory tests were conducted.

The last two chapters include the presentation of the results and conclusions from the laboratory tests and analyzes carried out.

Wykaz oznaczeń, skrótów i symboli

a – objętość roztworu tiosiarczanu użytego na zmiareczkowanie próby tłuszczu, cm^3

AC – zawartość części mineralnych w próbce paliwa, %

AlCl_3 – chlorek glinu

Al_2O_3 – tritlenek diglinu

b – objętość roztworu tiosiarczanu potasu użytego na zmiareczkowanie ślepej próby, cm^3

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ – wodorotlenek baru

BIO1 – biomasa jednokrotnie rozdrobniona za pośrednictwem rozdrabniacza bijakowego

BIO2 – biomasa trzykrotnie rozdrobniona za pośrednictwem rozdrabniacza bijakowego

BIO3 – biomasa BIO 1 dodatkowo, jednokrotnie rozdrobniona za pośrednictwem rozdrabniacza nożowego

BtL – przetwarzanie biomasy na paliwa ciekłe (Biomass to Liquid)

BtG – przetwarzanie biomasy na paliwa gazowe (Biomass to Gas)

c – stężenie roztworu KOH, 0,1N

$\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$ – kwas trifluorooctowy

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – alkohol etylowy

$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ – etanolan sodu

CaO – tlenek wapnia

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – wodorotlenek wapnia

CH_3OH – alkohol metylowy

CH_3OK – metanolan potasu

CH_3ONa – metanolan sodu

CNG – sprężony gaz ziemny (Compressed Natural Gas)

CO – tlenek węgla

CO_2 – dwutlenek węgla

E_{en} – zużycie energii elektrycznej dla określonej temperatury procesowej, kWh/cykl

E_{ON} – poziom emisji CO_2 do atmosfery w wyniku spalania oleju napędowego, tCO_2/rok ,

E_{PME} – całkowita emisja CO₂ do atmosfery na biopaliwo, tCO₂/rok,

FAA – wolne kwasy tłuszczowe (Free Fatty Acids)

FAEE – estry etylowe kwasów tłuszczowych (Fatty Acid Ethyl Ester)

FAME – estry metylowe kwasów tłuszczowych (Fatty Acid Methyl Ester)

Fe₃O₄ – tlenek żelaza (II) diżelaza (III)

F_n – procentowa zawartość frakcji, %

GLI – frakcja glicerynowa

H₂SO₄ – kwas siarkowy IV

HCl – chlorowódór

k_{alk} – koszt wykorzystanego alkoholu w analizowanej konfiguracji, zł/dm³

k_{en} – koszt energii elektrycznej, zł/kWh

KE – Komisja Europejska

KEO – Karta Ewidencji Odpadów

k_{kat} – koszt wykorzystanego katalizatora w analizowanej konfiguracji, zł/kg

KNO₃ – azotan potasu

KOH – wodorotlenek potasu

KPO – Karta Przekazania Odpadów

LK – liczba kwasowa

LK_{FF} – wartość liczby kwasowej dla próbek oleju pochodzących z restauracji typu fast-food, mg KOH/g

LK_{RG} – wartość liczby kwasowej dla próbek oleju pochodzących z restauracji garmażeryjnej, mg KOH/g

LNG – skroplony gaz ziemny (Liquefied Natural Gas)

LOO – liczba nadtlenkowa

LOO_{FF} – wartość liczby nadtlenkowej dla próbek oleju pochodzących z restauracji typu fast-food, mmol O₂⁻²/ kg tłuszczu

LOO_{RG}, wartość liczby nadtlenkowej dla próbek oleju pochodzących z restauracji garmażeryjnej, mmol O₂⁻²/ kg tłuszczu

LZO – lotne związki organiczne

m – masa próbki tłuszczu, g

M – masa molowa, g/mol

Mg – megagram

MgO – tlenek magnezu

Mg(OH)₂ – wodorotlenek magnezu

MPa – megapaskal

m_a – masa tygla z próbką biomasy po spopieleniu, g

m_{ab} – masa próbki biomasy wziętej do analizy, g

m_{alk} – masa wykorzystanego alkoholu w analizowanej konfiguracji, kg/cykl

m_c – masa pustego tygla, g

m_{kat} – masa wykorzystanego katalizatora w analizowanej konfiguracji, kg/cykl

m_m – masa tygla z próbką biomasy przed spopieleniem, g

m_{nb} – masa nieuszkodzonych brykietów po przeprowadzonej próbie, g

m_{ob} – masa odsiewu, g

m_p – masa początkowa pojedynczego brykietu przed zrzutem grawitacyjnym, g

m_{wb} – masa wejściowa próbki brykietu poddanego badaniu, g

m_z – masa końcowa pojedynczego brykietu po zrzucie grawitacyjnym, g

NaOH – wodorotlenek sodu

NIK – Najwyższa Izba Kontroli

NO_x – tlenki azotu

O₂ – tlen

OZE – odnawialne źródła energii

Pb95 – benzyna bezołowiowa

PEE – estry etylowe oleju palmowego (Palm Ethyl Esters)

PI – wskaźnik opłacalności ekonomicznej procesu, zł/dm³

PME – estry metylowe oleju palmowego (Palm Methyl Esters)

ppm – liczba części na milion (Parts Per Million)

SO₂ – dwutlenek siarki

Q_{ON} – wartość opałowa oleju napędowego, MJ/kg,

Q_{PME} – wartość opałowa oleju napędowego, MJ/kg,

t – założony czas pracy urządzeń, godz./rok,

T_b – trwałość brykietu, %

UE – Unia Europejska

V – objętość roztworu wodorotlenku potasu użytego na zmiareczkowanie próby tłuszczu, cm³

V_o – objętość roztworu wodorotlenku potasu użytego na zmiareczkowanie ślepej próby, cm³

W_{em_ON} – wskaźnik emisji CO₂ do atmosfery dla oleju napędowego, kgCO₂/MJ,

W_{em_PME} – wskaźnik emisji CO₂ do atmosfery dla biopaliwa, kgCO₂/MJ,

WtL – przetwarzanie odpadów na paliwa ciekłe (Waste to Liquid)

WtG – przetwarzanie odpadów na paliwa gazowe (Waste to Gas)

x – założona liczba cykli

z – przyjęta liczba urządzeń, -.

z_{ON} – zużycie oleju napędowego, dm³/godz.,

z_{PME} – zapotrzebowanie na biopaliwo, dm³/rok,

ZG – odporność brykietu na zrzut grawitacyjny, %

ρ_{ON} – gęstość oleju napędowego, g/dm³,

ρ_{PME} – gęstość biopaliwa, g/dm³,

η_i – średnia wydajność produkcji bioestrów w analizowanej konfiguracji, %

Wprowadzenie

Na przestrzeni ostatnich dziesięcioleci zauważalny jest intensywny rozwój sektora transportu drogowego w Europie i na świecie. Historycznie, pierwszy okres rozkwitu zmotoryzowanego transportu samochodowego szacuje się na lata 1905-1915, gdzie w oparciu o wynalezienie pierwszej taśmowej linii produkcyjnej H. Ford do szerokiej dystrybucji wprowadził samochód osobowy Ford model T. Kolejnym kamieniem milowym był wybuch I wojny światowej i konieczność wdrożenia wydajnych i szybkich metod transportu sprzętu, który wprowadził do powszechnego użytku pojazdy ciężarowe o tłokowym napędzie spalinowym. W kolejnych latach obserwowany rozwój cywilizacji, idący za nim postęp technologiczny i przyzwyczajanie społeczeństwa do dóbr materialnych spowodowało gwałtowny wzrost liczby pojazdów spalinowych na drogach. Stan europejskiej motoryzacji na rok 1949 wynosił około 190 tysięcy pojazdów, w roku 1979 liczba ta wzrosła do około 2,9 mln sztuk, aktualne raporty statystyczne pokazują, że w Europie w roku 2021 liczba zarejestrowanych pojazdów przekroczyła 405 mln sztuk [1].

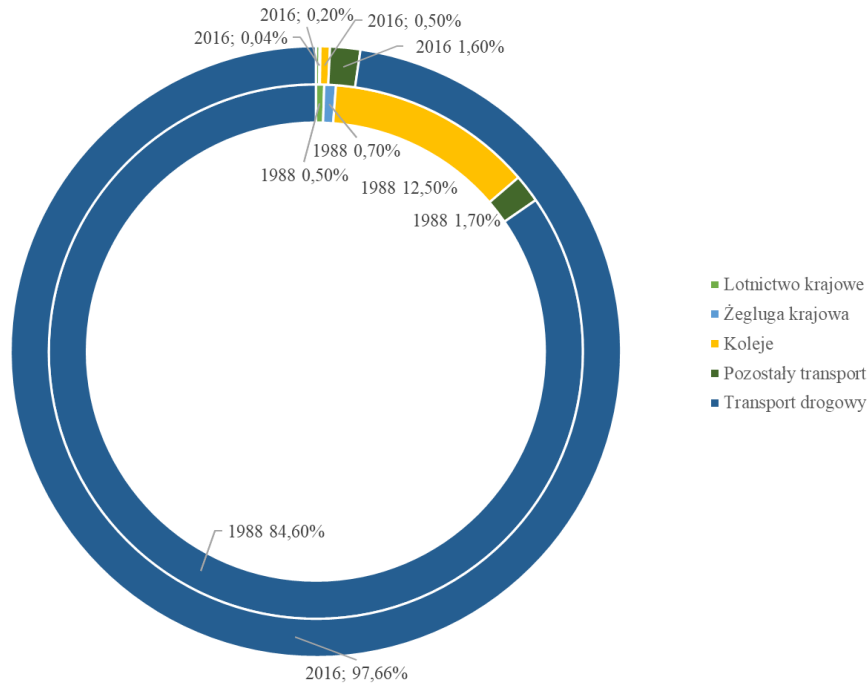
W związku z powyższym tempem wzrostu, rynki petrochemiczne oraz motoryzacyjne otwierają się coraz szerzej na biopaliwa, które mogą być alternatywą dla paliw transportowych pochodzących z przetwórstwa ropy naftowej. Główną przyczyną takiego stanu rzeczy jest konieczność dostosowania sektora motoryzacyjnego do wykorzystania biopaliw ciekłych, zarówno w postaci pełnowartościowego paliwa, a także zwiększenia udziału biokomponentów w składzie paliw tradycyjnych. Ma to ma związek z pracami legislacyjnymi, w tym narzucanymi przez Komisję Europejską dyrektywami, regulującymi udział segmentu biopaliw w ogólnym rynku paliw transportowych. Niesie to za sobą wymierne korzyści ponieważ biopaliwa są korzystniejszą z punktu widzenia uzyskiwanych wskaźników emisyjnych alternatywą dla paliw takich jak olej napędowych czy benzyna. Ich stosowanie pozwala całkowicie wyeliminować bezpośrednią emisję szkodliwych związków do atmosfery, takich jak tlenki siarki czy rakotwórcze związki aromatyczne, ograniczając skład spalin do pary wodnej, dwutlenku węgla oraz tlenków azotu [2].

Pierwsze prace związane z ograniczaniem wpływu transportu samochodowego na środowisko poprzez wdrażanie zrównoważonego rozwoju biokomponentów oraz biopaliw zostały wdrożone ustawą [3] określającą cel minimalny, tj. osiągnięcie 10-procentowego udziału energii odnawialnej w transporcie do 2020 roku, co miało się przyczynić do ograniczenia emisji gazów cieplarnianych do atmosfery wynikających z zastosowania

wcześniej wymienionych biokomponentów. Niemniej jednak, wprowadzone rozwiązania okazały się na tyle nieprecyzyjne, że państwa członkowskie same wybierały źródła pochodzenia odnawialnej energii, w taki sposób aby możliwie niskim nakładem inwestycyjnym oraz technologicznym osiągnąć wymagane limity. Dotychczasowo poziom ten uzyskiwany był głównie poprzez wytwarzanie biopaliw I generacji, nie skupiając się na istotnym problemie – ujęciu w całkowitym zużyciu bioetanolu i biodieslu jako biopaliw pochodzenia odnawialnego, udziału biopaliw wyższych generacji, w tym tych powstających z odpadów. Główną przyczyną takiego stanu były: brak odpowiednio tanich technologii produkcji biopaliw z odpadów, a także wysokie koszty związane ze wstępną obróbką i przygotowaniem odpadu [4].

Kluczowe znaczenie w tym przypadku ma aktualnie obowiązująca Dyrektywa RED II, która uchyla wcześniejsze opracowania legislacyjne takie jak Dyrektywa 2009/28/WE, Dyrektywa (UE) 2015/1513 czy też Dyrektywa Rady 2013/18/UE. Wymienione wcześniej dyrektywy przystosowane do pojedynczych państw członkowskich zastępuje je, zintegrowaną Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z dnia 11.12.2018. Dokument narzuca dla wszystkich państw członkowskich jednakowy system postępowania oraz prac związanych z ograniczaniem emisji gazów cieplarnianych, a także dywersyfikacji dostaw energii oraz wdrażania innowacyjnych technologii produkcyjnych z poszanowaniem aspektów zdrowotnych, społecznych i środowiskowych [5].

Na podstawie powyższych zmian rozpoczął się wzrost udziału biopaliw ciekłych w aspekcie energetycznym we wszystkich państwach członkowskich, gdzie średni udział biopaliw ciekłych w pozyskiwaniu energii ze źródeł odnawialnych zmienił się z poziomu 6,2% w roku 2016 do poziomu 6,8% w roku 2019 [6]. Ponadto spodziewać się można, że w perspektywie najbliższych lat udział ten będzie wzrastał nie tylko z powodu przesłanek legislacyjnych, ale także rosnącej świadomości społecznej w zakresie ekologii i dbania o środowisko naturalne.



Rys. 1. Emisja porównawcza ekwiwalentu CO₂ z wszystkich gazów cieplarnianych z podsektorów transportu w latach 1988 i 2016

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [7]

Przedstawiony rysunek 1 obrazuje całkowitą emisję wszystkich gazów cieplarnianych w przeliczeniu na ekwiwalent CO₂ we wszystkich podsektorach transportu w Polsce w latach 1988 oraz 2016. Zwiększająca się liczba pojazdów i rosnące zużycie paliw transportowych spowodowało wzrost emisji gazów cieplarnianych o 120%, gdzie za ponad 95% całkowitego udziału w emisjach odpowiada transport drogowy [7]. Rosnący poziom zanieczyszczeń wynikający ze stosowania paliw transportowych powstałych z przerobu ropy naftowej skłonił badaczy do podjęcia prób określenia środowiskowego wpływu wykorzystania biodiesla jako alternatywy dla oleju napędowego. Rezultaty przedstawione w tabeli 1 pokazują zmiany wskaźników emisyjnych powstających zanieczyszczeń przy spalaniu biodiesla oraz oleju napędowego [8], co stawia biopaliwa w atrakcyjnej pozycji względem ich wykorzystania jako zamiennika tradycyjnych paliw transportowych.

Tab. 1. Zmiana wskaźników emisji zanieczyszczeń przy spalaniu biodiesla względem oleju napędowego

Emisja	Wzrost (+) lub spadek (-) wskaźnika, %
CO	-43,0
CO ₂	-78,0
SO ₂	-100,0
NO _x	+13,0
Pyły PM10	-32,0
LZO	-63,0

Źródło: opracowanie własne na podstawie [8]

Drugim, równie istotnym aspektem rozważania biopaliw ciekłych jako substytutu oleju napędowego czy benzyny bezołowiowej jest perspektywa rozwoju motoryzacji w przestrzeni najbliższych lat oraz przewidywane kierunki, w których może się rozwijać. Na podstawie obserwacji obecnych trendów dążących do powszechnej elektryfikacji transportu w sektorze przewozów zbiorowych oraz pojazdów osobowych mającej na celu osiągnięcie zeroemisyjności i neutralności klimatycznej przewidywać należy, że najbliższe lata rozkwitu sektora transportu ukierunkowane będą w tym kierunku [9].

Rozwiązanie takie ma swoje zalety, tj. ograniczenie wydobycia paliw kopalnych czy też punktowy wpływ na ochronę środowiska. Niestety, posiada także szereg wad do których przede wszystkim zaliczyć należy krótkowzroczne spojrzenie na ochronę środowiska, tj. nie ujmowanie lub pobieżne podejście w prowadzonych analizach środowiskowych do tzw. emisji ukrytej, określającej wpływ utylizacji zużytych akumulatorów i innych komponentów pojazdów elektrycznych i hybryd na środowisko po zakończonym cyklu życia czy też oczekiwania dążące do całkowitego usunięcia pojazdów zasilanych tradycyjnymi paliwami z dróg w perspektywie najbliższych trzydziestu lat. W tabeli 2 ukazano liczbę samochodów osobowych zarejestrowanych w Polsce wraz z ich podziałem na grupy wiekowe (stan na 31 grudnia 2020).

Tab. 2. Liczba samochodów osobowych zarejestrowanych w Polsce wraz z ich podziałem na grupy wiekowe

Wiek	Samochody osobowe
do 1 roku	813 193
2 lata	508 484
3	532 210
4-5	962 009
6-7	896 629
8-9	1 108 523
10-11	1 337 751
12-15	3 984 366
16-20	4 924 848
21-25	3 684 382
26-30	2 233 470
31 lat i starsze	4 127 997
Ogółem	25 113 862

Źródło: opracowanie własne na podstawie [10]

Z danych zawartych w tabeli (Tab. 2) wynika, że w Polsce ponad połowę (59,61%) stanowi grupa pojazdów spalinowych starszych niż 15 lat. Zauważalny jest także trend wzrostowy związany z autami nowymi, przyczyną takiego stanu rzeczy może być m.in. program dofinansowań rządowych do zakupu nowych aut elektrycznych i hybryd [11]. Wśród ogółu samochodów osobowych ponad połowę (53,61%) stanowią pojazdy zasilane benzyną bezołowiową, drugą kluczową grupą są auta wyposażone w silniki z zapłonem samoczynnym – 32,34%, do trzeciej grupy pojazdów zaliczane są te zasilane ciekłym (LNG) lub sprężonym (CNG) gazem – 13,88%, kolejną - auta elektryczne i hybrydy stanowiące sumarycznie 0,17% ogółu, a pozostałe pojazdy stanowią 2,70% [10].

Spośród paliw kopalnych, produkty spalania paliw napędowych stanowią ok. 17% całkowitych zanieczyszczeń generowanych przez transport samochodowy [12].

Zarówno przedstawione powyżej rozwiązania legislacyjne, a także dane statystyczne z zakresu sektora osobowego transportu wpisują się w trend poszukiwania tanich, proekologicznych źródeł energii [13, 14, 15, 16], i tym samym pozwalają traktować biopaliwa jako korzystną alternatywę dla konwencjonalnych paliw. Ponadto mając na uwadze środowiskowe korzyści pochodzące z ograniczania strumieni odpadów spożywczych i znaczny

potencjał do produkcji biopaliw ciekłych [17] w nich zawarty stanowi to wartość dodaną oraz impuls napędowy do prowadzenia badań w tym zakresie.

1. Charakterystyka i podział biopaliw

W ostatnich latach, wraz z narastającymi problemami związanymi z emisją gazów cieplarnianych oraz wyczerpywaniem się paliw kopalnych, coraz większą uwagę poświęca się alternatywnym źródłom energii. Jak wynika bowiem z danych Instytutu Oceanografii na Uniwersytecie Kalifornijskim w San Diego, wzrost koncentracji dwutlenku węgla w atmosferze, szczególnie w latach 1950-2000 wzrósł z poziomu 300 ppm do ponad 400 ppm, podczas gdy na przestrzeni poprzednich 200 lat jego wzrost był zaledwie marginalny [18].

Jednym z głównych alternatywnych źródeł energii, które mogą być w stanie powstrzymać ten niepokojący trend jest biomasa, czyli jedno z najstarszych źródeł energii wykorzystywanych przez ludzkość. Współcześnie biomasa stanowi jedno z najważniejszych źródeł energii odnawialnej, a jej wykorzystanie ma zasadnicze znaczenie dla przyszłości energetycznej świata.

Biomasa, w ujęciu energetycznym, to źródło energii pierwotnej, na które składają się wszelkie substancje pochodzenia roślinnego i/lub zwierzęcego, które ulegają biodegradacji i którego wykorzystanie w celach energetycznych nie jest ograniczone przepisami prawa. Źródło to, szczegółowo definiowane jest w różnego rodzaju aktach prawnych. Pojęcia te jednak znacznie mogą od siebie odbiegać.

Polskie określenie znaczenia słowa „biomasa” zostało dokładnie określone w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia 2008r., gdzie biomasą określić można stałe lub ciekłe substancje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, które ulegają biodegradacji, pochodzące z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej oraz leśnej, a także przemysłu przetwarzającego ich produkty, a także części pozostałych odpadów, które ulegają biodegradacji [19].

Znacznie inne – ogólne pojęcie biomasy zostało zdefiniowane w Dyrektywie 2009/28/ WE zatwierdzonej przez Unię Europejską. Według tej Dyrektywy biomasą nazywa się ulegającą biodegradacji część produktów, odpadów lub pozostałości pochodzenia biologicznego z rolnictwa (łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), leśnictwa i związanych działów przemysłu, w tym rybołówstwa i akwakultury, a także ulegającą biodegradacji część odpadów przemysłowych i miejskich [76].

Do najważniejszych źródeł biomasy należą: drewno i odpady leśne, rośliny energetyczne (takie jak zboża, trawy, rzepak, kukurydza), odpady organiczne (takie jak resztki żywności czy

pozostałości z produkcji rolniczej) oraz biomasa mikrobiologiczna (glony i bakterie). Za paliwa ekologiczne stałe, uważamy ponadto biodegradowalną frakcję odpadów komunalnych, jak i torf (suszony i ewentualnie brykietowy). Co prawda torf jako paliwo kopalne nie jest odnawialnym źródłem energii, ale jest znacznie młodszy geologicznie aniżeli węgiel brunatny czy też kamienny [8, 20].

W przypadku wykorzystania biomasy, jako głównego źródła do produkcji biopaliw wprowadzono nomenklaturę uzależniającą wykorzystywany surowiec względem technologii jego przekształcenia, odpowiadającej uzyskanemu paliwu, tj. wykorzystanie odpadów do produkcji paliw ciekłych – WtL (waste to liquid) oraz do produkcji paliw gazowych – WtG (waste to gas) czy też analogicznie, wykorzystując biomasę do produkcji paliw ciekłych – BtL (biomass to liquid) oraz do produkcji paliw gazowych – BtG (biomass to gas) [76].

Perspektywy zastąpienia paliw kopalnych biopaliwami stałymi i ciekłymi zyskują na znaczeniu w kontekście realizacji celów klimatycznych, zwłaszcza na poziomie Unii Europejskiej. W związku z tym, Rada Europejska już 24 października 2014 roku ustanowiła dyrektywę w sprawie promowania energii ze źródeł odnawialnych. W ramach polityki klimatyczno-energetycznej, ukierunkowanej na kompleksowe i zintegrowane podejście do polityki klimatycznej i sektora energetycznego, sformułowano następujące cele, planowane do osiągnięcia do 2030 roku:

- Redukcja o co najmniej 40% emisji gazów cieplarnianych w porównaniu z poziomem z roku 1990,
- Poprawa efektywności energetycznej o przynajmniej 20%, z perspektywą osiągnięcia wyniku na poziomie 30%,
- Połączenie międzysystemowe obejmujące co najmniej 15% systemów elektroenergetycznych Unii Europejskiej,
- Zwiększenie do 27% udziału energii odnawialnej we wszystkich źródłach zużywanej energii [21].

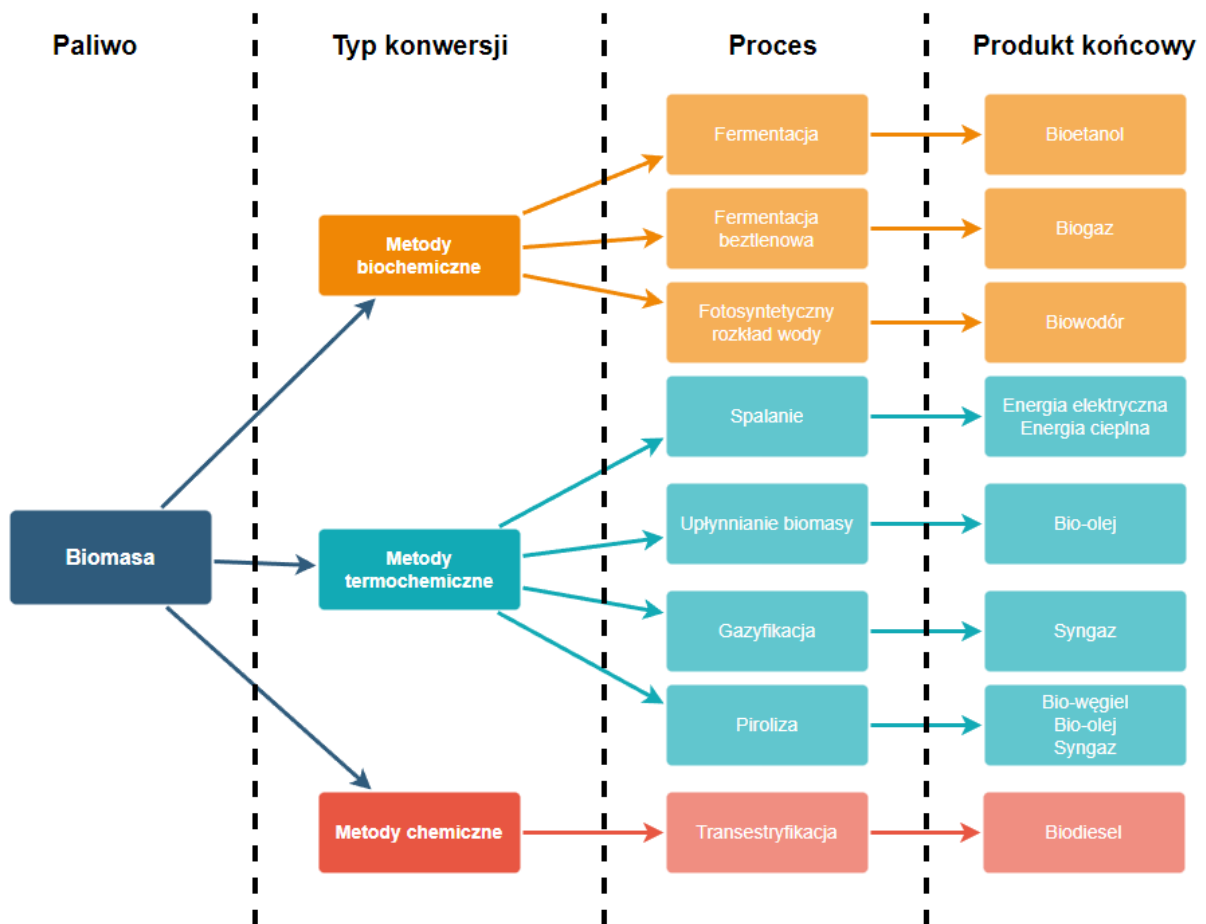
Ponadto 11 grudnia 2018 r. przyjęto Rozporządzenie (UE) [22], z którego wynika, że każde państwo ma obowiązek przedstawić zintegrowane krajowe plany w dziedzinie energii i klimatu, które będą obejmować krajowe cele, wkłady, strategie polityczne i środki z myślą o pięciu wymiarach unii energetycznej: dekarbonizacji, efektywności energetycznej, bezpieczeństwie energetycznym, wewnętrznym rynku energii i badaniach w dziedzinie energii oraz innowacjach i konkurencyjności [23]. W Polsce, zgodnie z ustawą o odnawialnych źródłach energii, do 2030 roku udział energii z odnawialnych źródeł w końcowym zużyciu

energii powinien być na poziomie co najmniej 32%, a udział biopaliw ma wynosić z kolei przynajmniej 14% [24].

Do realizacji tych celów, w związku z koniecznością dokonania transformacji sektora transportu w perspektywie kolejnych lat, przyczyni się wykorzystanie odnawialnych źródeł energii. Wzrost udziału OZE w transporcie, realizowany będzie poprzez wykorzystanie:

- Biokomponentów dodawanych do paliw i biopaliw ciekłych stosowanych w transporcie,
- Biopaliw zaawansowanych, pochodzących w wyniku obróbki surowców niespożywczych oraz pochodzących z recyklingu paliw stałych, ograniczając tym samym konkurencję surowcową pomiędzy energetyką, a przemysłem rolno-spożywczym, przetwórczym oraz rolnictwem,
- Energii elektrycznej w transporcie, związanej z rozwojem elektromobilności,
- Biometanu, powstałego z biogazu, z naciskiem na wytwórcze instalacje z sektora rolniczego, w których przetwarzane są odpady i produkty uboczne z rolnictwa i przetwórstwa rolno-spożywczego [25].

Warto zaznaczyć, że biopaliwa stałe i ciekłe mogą – przy zapewnieniu odpowiedniej bazy surowcowej, logistycznej, technologicznej i organizacyjnej – stanowić konkurencję dla paliw kopalnych. W przypadku biopaliw stałych, jako surowce wykorzystuje się różnego rodzaju rośliny, w tym odpady rolnicze i leśne, a także resztki z produkcji przemysłowej. Biopaliwa stałe wykorzystywane są przede wszystkim do produkcji ciepła i energii elektrycznej. W przypadku biopaliw ciekłych, produkcja opiera się obecnie przede wszystkim na przetwarzaniu surowców roślinnych takich jak zboża, rzepak czy kukurydza na etanol lub biodiesel. Biopaliwa ciekłe wykorzystywane są przede wszystkim jako alternatywa dla tradycyjnych paliw w krajach, w których nie ma własnych zasobów ropy naftowej lub właśnie w celu redukcji emisji gazów cieplarnianych. Dla przykładu, wskaźnik emisji CO₂ dla oleju napędowego w odniesieniu do wyprodukowanej energii wynosi 74,1 kgCO₂/MJ wg. opracowania [151], analizując wartość tego samego wskaźnika dla biodiesla wykonanego z oleju palmowego, średnia wartość wg. opracowania [152] wynosi 25,8 kgCO₂/MJ paliwa. W zależności od wykorzystanej metody konwersji biomasy istnieje możliwość uzyskania zróżnicowanego produktu końcowego (w formie paliwa lub energii użytecznej), zgodnie z przedstawionym poniżej schematem (Rys. 2).



Rys. 2. Zróżnicowanie produktów końcowych pozyskanych z biomasy w zależności od zastosowanej metody konwersji
Źródło: opracowanie własne na podstawie [26]

Podział biomasy na generacje został wprowadzony w celu określenia stopnia zaawansowania technologicznego procesów produkcyjnych i wykorzystania surowców. Ma on więc na celu stymulowanie rozwoju nowych technologii oraz zwiększenie wydajności i konkurencyjności biopaliw. W ramach unijnej polityki energetycznej dąży się do zwiększenia udziału biopaliw II i III generacji w końcowym zużyciu energii. Jest to związane z koniecznością zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych i ograniczenia zależności od importu paliw kopalnych, a także ograniczeniem wykorzystywania produktów o znaczeniu żywieniowym do produkcji nośników energii [27, 28]. W związku z tym, zgodnie z najnowszym podziałem biomasy, możemy wyróżnić cztery główne generacje, w których skład wchodzi:

- Generacja I - obejmuje surowce pochodzące z przemysłu rolniczego, które są wykorzystywane bezpośrednio jako żywność. Wykorzystanie ich do produkcji nośników energii wymaga prostego przetworzenia w procesach technologicznych.

- Generacja II - obejmuje surowce, które nie są wykorzystywane bezpośrednio jako pożywienie, a do przetworzenia ich do formy użytecznego paliwa wymagają zaawansowanych technologii przetwarzania. Należą do nich między innymi: resztki rolnicze i leśne, trzcina cukrowa, odpady przemysłowe.
- Generacja III – w tym przypadku są to surowce pochodzące z hodowli mikroorganizmów, takich jak glony i bakterie. Wykorzystywane są one w procesach biotechnologicznych w celu produkcji biopaliw.
- Generacja IV – generację tą stanowią biopaliwa wykorzystujące do powstania nowe, syntetyczne narzędzia biologiczne. Są one wytwarzane z biomasy genetycznie modyfikowanej w kierunku wychwytywania większej ilości dwutlenku węgla oraz produkcji tłuszczów. Ponadto wskazuje się, że w optymalnych warunkach mikroorganizm będzie również dostosowany do wydzielania paliwa, co umożliwi ciągłe gromadzenie paliwa w fotobioreaktorze [29].

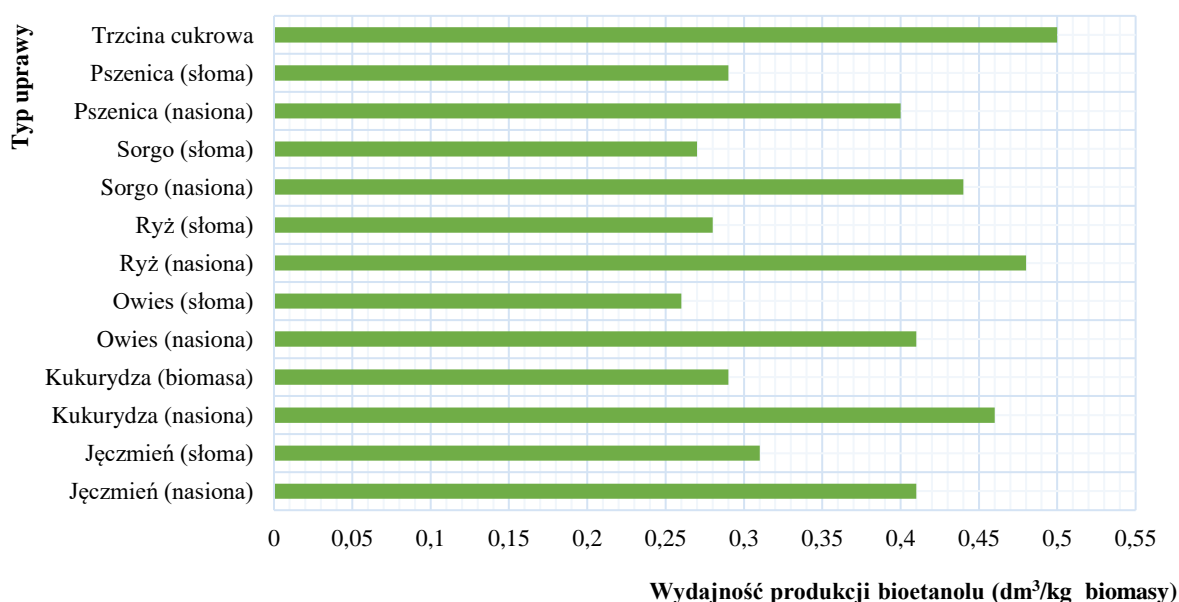
1.1. Biomasa I generacji

Pierwsza generacja biomas, obejmuje biopaliwa produkowane z dwóch rodzajów surowców spożywczych (jadalnych), które klasyfikowane są jako surowce oparte na skrobi i cukrze. Należą do nich głównie: ziemniaki, kukurydza, pszenica, trzcina cukrowa czy buraki cukrowe [30]. Spośród 170 milionów ton biomasy ligninocelulozowej produkowanych rocznie w wyniku prowadzenia upraw rolniczych, około 5% jest wykorzystywane na cele produkcji biopaliw poprzez przekształcenie lignin na biopaliwa stałe [31, 32]. Zakładając roczną stopę wzrostu wykorzystania odpadów z prowadzenia przytoczonych powyżej upraw, na poziomie około 4 punktów procentowych, szacuje się, że wartość rynku nośników energii opartych na biomase I generacji wzrośnie z poziomu 40 mln euro w 2020 roku do około 50 miliardów euro w roku 2030 [33].

Nasiona oleiste soja, palma olejowa, rzepak i słonecznik są obecnie głównymi uprawami do wykorzystywanymi do produkcji biopaliw. W chwili obecnej większość krajów rozwiniętych przemysłowo dąży do produkcji biopaliw stałych oraz ciekłych z biomasy na poziomie komercyjnym, aby osiągnąć pozytywny wpływ na gospodarkę i środowisko [34]. Wzrost zainteresowania wykorzystaniem biomasy na cele energetyczne ma wpływ na sektor rolnictwa ukierunkowany na produkcję żywności, przyczyniając się do ograniczania areałów przeznaczonych na uprawy I generacji biomas zgodnie z ich docelowym przeznaczeniem. Autorzy opracowania [35] oszacowali, że wykorzystanie około 2% gruntów przeznaczonych

do produkcji żywności na uprawę biomas energetycznych przyczyni się do zaspokojenia około 50% zapotrzebowania na energię. Takie działanie wymaga podjęcia prób odnalezienia kompromisu pomiędzy rosnącym zapotrzebowaniem na pokrycie potrzeb energetycznych, a wyżywieniem rosnącej populacji świata.

Poniższy wykres prezentuje wydajność produkcji bioetanolu (w przeliczeniu na jednostkę suchej biomasy) w zależności od zastosowanego typu biomasy I generacji. Wyprodukowany z biomasy bioetanol, stanowi uniwersalny nośnik energii, który znajduje zastosowanie jako paliwo energetyczne przy wykorzystaniu powszechnych technologii energetycznych do produkcji energii elektrycznej, energii cieplnej, pary czy jako paliwo transportowe.



Rys. 3. Wydajność pozyskiwania biopaliw z różnych typów surowców rolnych

Źródło: opracowanie własne na podstawie [36]

Oceniając wydajność produkcji na podstawie danych przedstawionych powyżej (Rys. 3) stwierdzić można, że najwyższą wydajnością konwersji do biopaliw, cechuje się trzcina cukrowa. Wartość ta jednak, ściśle powiązana jest z warunkami uprawy oraz rejonem, w którym jest uprawiana. Drugie miejsce w tym zestawieniu zajmują nasiona ryżu. Jednak, że ryż należy uznać za jeden z najważniejszych surowców spożywczych, szczególnie w krajach azjatyckich. Dlatego też jak już wspomniano paliwa pierwszej generacji niosą za sobą dylemat związany z etycznym wykorzystaniem surowców spożywczych, względem potencjalnych możliwości pokrycia potrzeb społeczeństwa na media energetyczne.

Przytoczony kontrowersyjny aspekt nie przyczynił się do spadku zainteresowania biomasą I generacji, jako surowcem energetycznym. Obecnie surowce te, w dalszym ciągu uważane są, za obiecujące i najważniejsze źródło, z których pozyskiwane będą biopaliwa stałe i ciekłe. Stanowi to argument do minimalizacji wykorzystania paliw kopalnych do produkcji energii, co bezpośrednio związane jest ze stopniowym ograniczaniem emisji CO₂ do atmosfery [37]. Ponadto, stwierdza się, że uprawa surowców na potrzeby produkcji biopaliw I generacji pozwala na pochłanianie CO₂ z atmosfery, a wykorzystanie biodiesla wyprodukowanego z nasion rzepaku jest w stanie ograniczyć o około 56% emisję gazów cieplarnianych, mierzonych w ekwiwalencie dwutlenku węgla w stosunku do konwencjonalnego oleju napędowego [38, 39].

1.2. Biopaliwa II generacji

Druga generacja biomasy odpowiada za produkcję paliw w sposób bardziej zrównoważony, tzn. taki, w którym do produkcji nośników energii wykorzystywane są niejadalne części roślin pochodzących z upraw roślin na cele spożywcze oraz odpadów pochodzących z produkcji żywności. Odpady te traktowane są jako ekonomiczne, odnawialne źródło energii ze względu na możliwe do zagospodarowanie znaczne strumienie tych produktów, niewielki koszt ich pozyskania, a także brak znacznych zanieczyszczeń pogarszających ich właściwości [40]. Do najpopularniejszych surowców zalicza się: pozostałości upraw zbożowych, takie jak słoma, trociny, łuski orzechów i ryżu, czy też tłuszcze zwierzęcy lub zużyte oleje po obróbce termicznej produktów spożywczych.

Podjęcie się prób odnalezienia funkcji użytecznych dla tego typu paliw jest odpowiedzią na wysoki poziom kontrowersji w aspekcie zapewnienia bezpieczeństwa żywnościowego wykorzystując surowce spożywcze na potrzeby produkcji I generacji biopaliw. Biopaliwa zarówno pierwszej, jak i drugiej generacji produkowane są komercyjnie, w 2019 roku stanowiło to odpowiednio 4% dla I generacji oraz 96% dla generacji II, wśród których, w formie biopaliw zdecydowaną większość stanowią bioetanol oraz biodiesel [41], a także biomasa i paliwa alternatywne, jako biopaliwa stałe [42, 43].

Przekształcenie biomasy w użyteczną formę biopaliw odbywa się z wykorzystaniem procesów chemicznych, które stanowią znaczny koszt w procesie przygotowania paliwa końcowego. Do przekształcenia biomasy w biopaliwa II generacji wykorzystuje się dwie drogi konwersji biochemiczną oraz termochemiczną. Do metod biochemicznych należą fermentacja

oraz transestryfikacja biomas, prowadząca do produkcji bioetanolu oraz biodiesla. Metoda ta jest znacznie tańsza niż konwersja termochemiczna [44].

Bioetanol produkowany jest w oparciu o hydrolizę oraz fermentację celulozy oraz hemicelulozy z wykorzystaniem określonych enzymów, prowadząc do degradacji włókien budujących pozostałości i odpady z procesu obróbki drewna [45].

Transestryfikacja, z uwagi na niski stopień skomplikowania, niewielkie nakłady oraz wysoką wydajność, postrzegana jest jako jedna z najlepszych technik konwersji tłuszczów zwierzęcych oraz pozostałości z termicznej obróbki produktów spożywczych do biodiesla [46].

Transestryfikacji zużytego oleju posmażalniczego, jako jednej z głównych metod konwersji biomasy II generacji w niniejszej dysertacji poświęcono rozdział 4, precyzyjnie przedstawiający to zagadnienie.

Drugą ścieżką konwersji biomasy są metody termochemiczne bazujące na pirolizie, zgazowaniu oraz spalaniu biomasy, które stanowią obszar zainteresowań naukowych autora niniejszej dysertacji [47, 48].

Piroliza jest procesem karbonizacji materiału biomasowego zawierającego ligninocelulozę przy udziale temperatur w zakresie 250-1250°C w atmosferze inertej [49]. Produktami powstającymi w wyniku pirolizy są olej pirolityczny, biowęgiel oraz procesowe gazy pirolityczne [50, 51]. Przedstawiana metoda konwersji biomasy charakteryzuje się wysoką wydajnością, rezultaty z prowadzonych badań wykazują, że z jednostki objętości biomasy poddanej pirolizie powstają: około 40% oleju pirolitycznego oraz po około 30% karbonizatu oraz gazu pirolitycznego [52].

Zgazowanie obejmuje procesy występujące podczas termicznej obróbki biomasy, przekształcając ją w gaz palny [53]. Głównymi składnikami gazu są części palne – wodór, tlenek węgla, a także metan. W gazie występują ponadto w mniejszych ilościach: metan, dwutlenek węgla, azot i inne śladowe ilości składników, zależne od typu paliwa wprowadzonego do reaktora [54].

1.3. Biopaliwa III generacji

Pozyskanie energii wykorzystując uprawy biomas pierwszej oraz drugiej generacji wymaga bardzo rozległych terenów poświęconych prowadzonym uprawom oraz konieczności poniesienia nakładów finansowych celem zapewnienia odpowiedniej wydajności z upraw.

Szacuje się, że w celu zaspokojenia 50% zapotrzebowania na paliwo transportowe zużywane w Stanach Zjednoczonych, konieczne jest zapewnienie około 24% całego dostępnego areалу gruntów uprawnych pod uprawy surowców niezbędnych do produkcji biopaliw [55]. W związku z powyższym, uważa się, że biopaliwa trzeciej generacji, których surowcem są algi cechują się dużym potencjałem zaspokojenia zapotrzebowania na biopaliwa bez zbytnej eksploatacji gruntów ornych oraz źródeł żywności [55]. Algi charakteryzują się wysokim tempem wzrostu (trwającym do kilku dni), zbliżonym do roślin poziomem zdolności fotosyntetycznych oraz wyższą zawartością oleju w porównaniu do niektórych roślin oleistych [55].

Technologia produkcji biopaliw z alg składa się z: hodowli alg, zbioru, suszenia, ekstrakcji oleju oraz w końcowej fazie transestryfikacji w celu przekształcenia oleju z alg w biodiesel [56]. Dużą zaletą bioreaktorów algowych są ich wysokie zdolności lokalizacyjne. Algi do wzrostu wykorzystywać mogą zarówno wodę słodką oraz słoną. Budowa reaktora nie wymaga wymagających warunków klimatycznych, a zastosowanie otwartego lub zamkniętego reaktora determinuje konieczność uprawy konkretnych gatunków alg [57, 58, 59]. Otwarte stawy hodowlane stanowią około 98% wszystkich zbiorników do produkcji biomasy III generacji [60]. W tabeli 3 wyszczególniono wady i zalety poszczególnych systemów upraw glonów III generacji.

Tab. 3. Wady i zalety zróżnicowanych systemów uprawy biomasy III generacji

System uprawy		Zalety	Wady
Otwarty	Zbiorniki otwarte	Łatwe w budowie	Obniżenie wydajności spowodowane parowaniem i zanieczyszczeniem zbiornika
		Odpowiednie do masowej produkcji przy niskich nakładach finansowych	Większa powierzchnia zbiornika
			Konieczność doprowadzenia CO ₂ od źródła wytwarzania do miejsca uprawy
Zamknięty	Rurowy	Odpowiedni do uprawy na wolnym powietrzu	Trudne do zastosowania przy dużej skali
		Możliwość kontrolowania temperatury procesowej	Występujący efekt cieniowania
		Wysoka produkcja biomasy	
	Płaski	Wysokie tempo wzrostu alg	Problematyczne kontrolowanie temperatury
		Doprowadzenie dużej ilości światła na jednostkę powierzchni	Złożoność zwiększenia skali
			Występujący efekt cieniowania
	Zbiornik z ciągłym mieszaniem	Lepszy uzysk biomasy dzięki ciągłemu mieszaniu	Wysokie koszty związane ze skalowaniem produkcji
		Minimalny efekt cieniowania	Wymóg gaszenia O ₂

Źródło: opracowanie własne na podstawie [61, 62]

Na chwilę obecną produkcja biopaliw z alg jest procesem bardziej energochłonnym w porównaniu do produkcji biopaliw z wykorzystaniem innych generacji biomasy [63, 64]. Wprowadzenie glonów do komercyjnego zastosowania wśród biopaliw, wymaga na chwilę obecną prowadzenia dalszych badań związanych z rozwojem technologicznym w zakresie zwiększania skali produkcyjnej przy jednoczesnym obniżaniu kosztów produkcji alg.

1.4. Biopaliwa IV generacji

Ostatnią, czwartą generację biopaliw stanowią genetycznie zmodyfikowane algi. Grupa biopaliw powstała w odpowiedzi na konieczność ograniczenia wysokiego zużycia energii elektrycznej oraz wody przy jednoczesnym wzroście stopnia przereagowania reakcji [65].

Działania te odbywają się z wykorzystaniem technologii CRISPR/Cas9, służącej do edycji genów poprzez wprowadzanie nowych genów lub dezaktywowanie już istniejących. Wykorzystanie inżynierii genetycznej umożliwia ingerowanie w struktury biomasy II generacji, przyczyniając się do podwyższania wybranych, pożądaných cech organizmów, z których produkowane są biopaliwa. Do tych cech zaliczyć można m.in. wykorzystanie różnych rodzajów cukrów (np. pentoz i heksoz) do uzyskania wyższej wydajności syntezy

lipidów lub przyspieszenia procesu fotosyntezy oraz wiązania węgla [66]. W celu umożliwienia organizmom komórkowym zdolności do zwiększonej akumulacji biopaliw za pośrednictwem metod inżynierii genetycznej wprowadza się modyfikację m.in. błony komórkowej, co prowadzi do zmiany zdolności reagowania komórek na stres [67]. Inną drogą prowadzącą do wzrostu wydajności, wynikającej z fotosyntezy komórek jest zmodyfikowanie czułek glonów zdolnych do pochłaniania szerszego zakresu widma fal światła poprzez przeniesienie ich do wydajniejszych organizmów [41].

Wykorzystanie dostępnych narzędzi biotechnologicznych pozwala stwierdzić, że genetycznie modyfikowane mikroalgi stanowiąc będą w przyszłości w pełni wartościowe źródło, cechujące się zwiększoną wydajnością produkcji biokomponentów do produkcji paliw w stosunku do biopaliw III generacji oraz, w aspekcie ekologicznym – znacznie mniejszym poziomem emisji CO₂ do atmosfery, wynikającym z uprawy alg. Niemniej jednak, zastosowanie na szeroką skalę tego typu rozwiązań, z uwagi na powszechne kontrowersje społeczne związane z genetycznym ingerowaniem w organizmy żywe wymaga debaty oraz wsparcia na wielu poziomach [68]. Przeprowadzone sondy wśród europejskiego społeczeństwa, wykazały wstępną akceptację dla powstawania zamkniętych obiektów, pozyskujących komponenty z modyfikowanych genetycznie organizmów, pod warunkiem odpowiedniego zabezpieczenia obiektów, a także zapewnienia odpowiedniej ich lokalizacji [69].

2. Biopaliwa płynne – produkcja i potencjał energetyczny

Rosnąca popularność biopaliw wyrażana jest wieloaspektowo – po za odchodzeniem od opierania się na źródłach nieodnawialnych obejmuje także m.in. kwestie środowiskowe – spalanie eliminuje problem emisji szkodliwych substancji do atmosfery takich jak: tlenek siarki czy rakotwórcze związki aromatyczne [70]. Ponadto, wykorzystanie biopaliw płynnych przyczynia się również do ograniczenia emisji dwutlenku węgla do atmosfery. Dlatego też biopaliwa płynne doskonale wpisują się w obecną politykę Unii Europejskiej, która zakłada ograniczenie emisji dwutlenku węgla oraz innych szkodliwych substancji do atmosfery oraz nakłada na kraje członkowskie obowiązek minimalnego udziału biopaliw w rynku paliw płynnych [71]. W przypadku spalania biopaliw do atmosfery wyemitowane zostają jedynie para wodna, dwutlenek węgla oraz tlenki azotu. Co istotne, stosowanie biopaliw płynnych w transporcie pozytywnie wpływa na jakość pracy silnika poprzez np. lepsze smarowanie niż w przypadku jednostki spalającej paliwa tradycyjne [70].

2.1. Produkcja biopaliw płynnych i perspektywy rozwoju

Pierwsze, testowe wykorzystanie biopaliw płynnych do zasilania jednostek napędowych szacuje się na rok 1897, w którym R. Diesel skonstruował silnik wysokoprężny pierwszej generacji, zasilany olejem arachidowym. Budowa silnika podyktowana była obawą przed utratą dostępu do ropy naftowej, jednak entuzjazm związany z silnikiem napędzanym olejem roślinnym szybko opadł [72]. Tymczasowe wyhamowanie dalszego rozwoju tej technologii, spowodowane było wzrostem napięć politycznych oraz kryzysem naftowym, wskutek którego do koncepcji wykorzystania olejów roślinnych, jako nośników energii, powrócono dopiero w latach 80. XX wieku. Obecnie powszechnie do produkcji biopaliw używa się olejów roślinnych takich jak: palmowy, sojowy oraz rzepakowy [73]. Ponadto, po za uprawami biomas I i II generacji, do produkcji biopaliw wykorzystuje się zużyte oleje spożywcze oraz etanol i innego rodzaju alkohole. Obecnie dzięki dostrzeżeniu dużego potencjału w produkcji biopaliw z alkoholi powrócono do koncepcji budowy pojazdów napędzanych wyłącznie alkoholami, jednakże jest on częściej wykorzystywany jako komponent tradycyjnych benzyn niż samodzielne paliwo [72, 74].

Opisywany sektor biopaliw płynnych, zajmuje znaczącą pozycję w polityce energetycznej wielu państw. Według analiz, udział biokomponentów w łącznej sumie konsumowanych paliw, liczony po wartości opałowej w państwach Unii Europejskiej, wynosił minimum 10%, a do stosowania biopaliw płynnych zobowiązane są wszystkie państwa

członkowskie [75, 76]. W porównaniu, w Stanach Zjednoczonych udział biokomponentów w paliwach przekraczał poziom 8,0%, a w Brazylii po roku 2010, udział bioetanolu w benzynie stanowił ponad 20% [73]. Przytoczone fakty powinny stanowić mogą argument ku konieczności podążania w kierunku rozwoju udziału biokomponentów, a jego powodzenie zależne jest od wielu czynników, m.in. dostępności oraz kosztów surowców, rozwoju technologii konwersji biomasy czy też cen ropy naftowej. Należy także zapoznać się z zasobami i rezerwami surowcowymi w różnych krajach i obszarach, parkiem technologicznym oraz spodziewanymi tendencjami w najbliższych latach.

2.2. Produkcja biopaliw płynnych w Polsce i w Europie

Dominującym źródłem biopaliw w krajach Unii Europejskiej jest biodiesel, spowodowane jest to faktem, iż rynek motoryzacyjny w sektorze pojazdów rolniczych oraz transportu ciężarowego oparty jest w większości o pojazdy napędzane silnikami wysokoprężnymi. W ostatnich latach obserwuje się jednak odwrócenie wskazanego trendu, coraz większą popularnością cieszą się pojazdy napędzane silnikami niskoprężnymi w sektorze transportu osobowego. Przekłada się to na wzrost udziału w rynku biopaliw płynnych paliw będących pochodnymi alkoholi. Obecne na rynku estry, będące produktem, z którego otrzymywany jest biodiesel wykorzystywane są zarówno w postaci domieszek, jak i samodzielnego paliwa, zarówno w transporcie miejskim, transporcie towarowym oraz rolnictwie [77]. Biodiesel wykorzystywany był w krajach Europy Zachodniej znacznie wcześniej, niż miało to miejsce w Polsce. W Polsce rozwój sektora paliw związanego z estrami rozpoczął się w dopiero w 2008 roku. Niebyło to jednak spowodowane ulgami akcyzowymi, a stopniowym dążeniem do realizacji Programu Wieloletniego. Zgodnie z raportem NIK wprowadzenie ulgi akcyzowej dla producentów biokomponentów w pierwszych latach jej obowiązywania (2008-2012) nie przyczyniło się znacząco do realizacji celów Programu Wieloletniego [78].

W tabeli 4 przedstawiono dane obejmujące wielkość produkcji biodiesla oraz bioetanolu w Polsce w latach od 2011 do 2019 roku.

Tab. 4. Produkcja biokomponentów w Polsce w latach 2011 – 2019

Rok	Produkcja biodiesla, tys. Mg	Produkcja bioetanolu, tys. Mg	Razem, tys. Mg
2011	363,894	136,583	500,477
2012	605,385	172,530	777,915
2013	642,371	190,919	833,290
2014	739,013	142,787	881,800
2015	788,241	173,933	962,174
2016	900,507	195,368	1 095,875
2017	899,305	190,629	1 089,934
2018	888,900	186,324	1 075,224
2019	962,621	201,687	1 164,308
Razem	6 790,237	1 590,760	8 380,997

Źródło: opracowanie na podstawie [79]

Z przedstawionych danych wynika, że w sumarycznym zestawieniu pozyskiwanie biodiesla stanowi, aż 81,0% całościowego pozyskania biopaliw w latach od 2011 r. do 2019 r., co odpowiada 6 790,237 tys. Mg biodiesla. W przypadku bioetanolu jego pozyskanie w analogicznym okresie wyniosło jedynie 1 590,760 tys. Mg, co stanowi 19,0 % w ogólnym segmencie produkcji biopaliw płynnych w tym okresie. Na podstawie przedstawionych danych widoczny jest znaczny wzrost w pozyskaniu poszczególnych biopaliw względem roku 2011. W przypadku biodiesla widoczny jest wzrost o 598,727 tys. Mg, natomiast bioetanolu o 65,104 tys. Mg w porównaniu do roku 2011. Ilustruje to dobrze obecną dominację biodiesla na rynku biopaliw płynnych w Polsce. Dodatkowo można stwierdzić, że obecne zwiększone zainteresowanie pojazdami niskoprężnymi, nie przyniosło spektakularnego odwrócenia trendu w produkcji na rynku krajowym biopaliw płynnych.

W celu pełnego zobrazowania segmentu rynku biopaliw płynnych w tabeli 5 zebrano i przedstawiono dane dotyczące zużycia poszczególnych biopaliw w Polsce.

Tab. 5. Zużycie biokomponentów w Polsce w latach 2011-2019

Rok	Zużycie biodiesla, tys. Mg	Zużycie bioetanolu, tys. Mg	Razem, tys. Mg
2011	823,452	251,815	1 075,267
2012	729,902	216,938	946,840
2013	660,520	226,314	886,834
2014	631,054	206,222	837,276
2015	567,442	238,000	805,442
2016	329,898	260,000	589,898
2017	487,270	273,165	760,435
2018	839,060	268,016	1 107,076
2019	950,284	290,468	1 240,752
Razem	6 018,882	2 230,938	8 249,820

Źródło: opracowanie na podstawie [79]

Zgodnie z oczekiwaniami, w procentowym udziale zużycia w analizowanym okresie dominuje biodiesel, którego udział w tym przypadku stanowi 73,0%, co odpowiada 6 018,882 tys. Mg tego paliwa. W przypadku bioetanolu jego zużycie odpowiada za 27,0% sumarycznego zużycia biopaliw. W analizowanym okresie wyniosło ono 2 230,938 tys. Mg. Na podstawie przedstawionych danych można stwierdzić, że w okresie od 2011 r. do 2019 r. pozyskiwanie biodiesla przekraczało jego zużycie, różnica ta (nadwyżka pozyskania) wyniosła 771,355 tys. Mg. Należy zwrócić uwagę na rok 2016, w którym to wystąpiła duża nadwyżka produkcji nad zużyciem, wyniosła ona, aż 570,609 tys. Mg. W przypadku bioetanolu we wskazanym okresie obserwuje się niedobór produkcyjny, zużycie przekracza możliwości pozyskania, co przekłada się na konieczność importu tego surowca. W analizowanym okresie niedobór bioetanolu wyniósł 640,178 tys. Mg. Dodatkowo w każdym roku dobrze widoczne jest niezbilansowanie między pozyskaniem, a zużyciem bioetanolu, co sumarycznie przekłada się na tak znaczny niedobór, który musi być skompensowany przez import wskazanego biopaliwa.

Przedstawione rozważania sprowadzają się do ogólnej konkluzji, że sektor biopaliw w Polsce rozwija się w dynamicznym tempie. Rozwój ten nie jest jednak równomierny ze względu na większy udział biodiesla w stosunku do bioetanolu, który wynika z zapotrzebowania na konkretne biopaliwo, co spowodowane jest typem użytkowanych pojazdów. Z uwagi na konieczność sukcesywnego zwiększania udziału biopaliw we wszystkich zużywanych paliwach konieczne jest sukcesywne wspieranie omawianego sektora gospodarczego, poprzez stosowanie skutecznych instrumentów politycznych, których zadaniem będzie wsparcie producentów biopaliw. Równie ważne, co wsparcie producentów jest znalezienie chłonnego rynku zbytu, który pozwoli na wyeliminowanie niezagospodarowanych nadwyżek w produkcji biodiesla oraz pozwoli zwiększyć zdolności produkcyjne bioetanolu, co przełoży się na ograniczenie jego importu. Dlatego też powinno wprowadzić się instrumenty polityczne zachęcające do zakupu biokomponentów, które wesprą również konsumentów.

Na rynkach europejskich podobnie jak na rynku krajów dominującym biopaliwem jest biodiesel, jednakże w ostatnich latach obserwuje się zmianę tego trendu i coraz wyższy udział w rynku biopaliw opartych o bioetanol [80]. W tabeli poniżej przedstawiono dane dotyczące wolumenu produkcji biodiesla oraz bioetanolu w UE w latach 2012 – 2019.

Tab. 6. Produkcja biokomponentów w krajach UE w latach 2012-2019

Rok	Produkcja biodiesla, tys. Mg	Produkcja bioetanolu, tys. Mg	Razem, tys. Mg
2012	10 760,383	7 201,136	17 961,519
2013	11 039,011	8 336,274	19 375,285
2014	11 871,770	9 346,461	21 218,231
2015	12 640,538	9 720,480	22 361,018
2016	13 276,318	10 285,100	23 561,418
2017	13 924,940	11 223,861	25 148,801
2018	14 584,189	12 265,435	26 849,624
2019	15 285,228	12 880,035	28 165,263
Razem	103 382,377	81 258,782	184 641,159

Źródło: opracowanie na podstawie [81]

Przedstawione dane prezentują wolumen produkcji biodiesla oraz bioetanolu na terenie krajów Unii Europejskiej. Dominującym paliwem jest tutaj biodiesel, którego sumaryczna produkcja w analizowanym okresie wyniosła 103 382,377 tys. Mg, co stanowi 55,99% w całościowej produkcji biopaliw płynnych z biodiesla oraz bioetanolu. W przypadku bioetanolu wolumen produkcji wyniósł 81 258,782 tys. Mg, co przełożyło się na jego udział w rynku na poziomie 44,01%. Z przedstawionych danych wynika, że w kolejnych latach począwszy od 2012 roku następował sukcesywny zwrot produkcji biopaliw płynnych i procentowe zmniejszanie się dominacji biodiesla w ogólnym udziale w rynku. Związane jest to z rosnącą popularnością samochodów hybrydowych oraz zwiększonym popytem na samochody benzynowe. Należy stwierdzić, że Unia Europejska sukcesywnie podnosi wolumen produkcji poszczególnych biopaliw, przy czym rynek dąży do sukcesywnego zbilansowania wolumenów produkcji zarówno biodiesla oraz bioetanolu. W przyszłości możliwe jest zaniechanie dominacji biodiesla na rzecz bioetanolu.

Produkcja biodiesla w Polsce stanowi 6,22% w ogólnoeuropejskim bilansie produkcyjnym, natomiast w przypadku bioetanolu udział ten stanowi 1,79%. Na tej podstawie należy uznać, że Polska nie jest europejskim potentatem w produkcji biopaliw płynnych.

W celu pełnego zobrazowania rynku biodiesla oraz bioetanolu w krajach Unii Europejskiej przedstawiono dane dotyczące zapotrzebowania na dane biopaliwo. W tabeli 7 przedstawiono dane dotyczące zużycia analizowanych biopaliw płynnych.

Tab. 7. Zużycie biokomponentów w krajach UE w latach 2012-2019

Rok	Zużycie biodiesla, tys. Mg	Zużycie bioetanolu, tys. Mg	Razem, tys. Mg
2012	11 839,321	8 738,100	20 577,421
2013	12 430,740	9 740,999	22 171,739
2014	13 317,276	10 767,391	24 084,667
2015	14 065,220	11 822,554	25 887,774
2016	14 761,631	12 969,968	27 731,599
2017	15 481,830	13 670,729	29 152,559
2018	16 247,860	14 407,943	30 655,803
2019	17 014,150	14 975,004	31 989,154
Razem	115 158,028	97 092,688	212 250,716

Źródło: opracowanie na podstawie [81]

W przypadku bioetanolu, jego zużycie w okresie od 2012 do 2019 roku wyniosło 97 092,688 tys. Mg, co przewyższa zdolności produkcyjne w krajach Unii Europejskiej o 15 833,906 tys. Mg. Podobną sytuację obserwuje się również w przypadku biodiesla, którego to zużycie w analizowanym okresie wyniosło 115 158,028 tys. Mg, co przewyższa wolumen produkcji o 11 775,651 tys. Mg. Nadwyżka zapotrzebowania nad produkcją pokryta musiała być przez import surowca spoza krajów Unii Europejskiej, co przełożyło się na dodatkowe koszty związane z transportem oraz marżą. Dlatego tak ważne jest, aby odpowiednio zbilansować popyt oraz podaż w tym przypadku produkcję z zapotrzebowaniem. Działanie to pozawali na eliminację kosztów z tytułu opłat dodatkowych, związanych z importem surowca. W tym celu konieczne jest zwiększenia zdolności wytwórczych w poszczególnych krajach Unii, tak aby możliwe było pokrycie całościowego zapotrzebowania na bioetanol oraz biodiesla. Obecnie działanie to będzie jeszcze trudniejsze ze względu na wyjście ze struktur Unii Europejskiej Wielkiej Brytanii, co przekłada się na zwiększenia różnicy między zdolnościami wytwórczymi, a zapotrzebowaniem. Dlatego też w najbliższej przyszłości powinno się dążyć do jak najszybszego zmniejszenia tej różnicy, poprzez wprowadzenie mechanizmów politycznych lub finansowanych, które pozwolą na rozbudowę infrastruktury produkcyjnej bioetanolu, co bezpośrednio przełoży się na zwiększenie wolumenu jego produkcji.

2.3. Produkcja biopaliw na świecie

W odróżnieniu od krajów Unii Europejskiej w pozostałych krajach świata dominuje produkcja bioetanolu. Wynika to w głównej mierze z faktu, że użytkowane są tam w większości pojazdy z silnikami niskoprężnymi, które zasilane są benzyną bezołowiową. Obowiązuje tam odwrotny trend do krajów Unii, w których przeważa produkcja biodiesla ze względu na użytkowanie pojazdów z silnikami wysokoprężnymi, co obrazuje tabela 8. Za największych producentów biokomponentów płynnych na świecie, opartych na bioetanolu uważa się Stany

Zjednoczone, Chiny oraz Brazylię, których sumaryczny udział przekracza 81,0% (81,4%) [82]. W tych wymienionych krajach, do produkcji bioetanolu wykorzystuje się głównie rośliny z grupy cukrowców, kukurydzę oraz maniok, a nasiona roślin oleistych (rzepaku oraz palmy oleistej) oraz zużyty olej posmażalniczy stanowią najważniejsze źródła surowców, wykorzystywanych do produkcji biodiesla [82].

Tab. 8. Produkcja biokomponentów na świecie w latach 2012-2019

Rok	Produkcja biodiesla, tys. Mg	Produkcja bioetanolu, tys. Mg	Razem, tys. Mg
2012	23 055,623	99 344,936	122 400,559
2013	24 176,720	105 483,508	129 660,228
2014	25 653,860	112 665,936	138 319,796
2015	27 236,513	120 707,974	147 944,487
2016	28 522,654	126 034,309	154 556,963
2017	29 774,455	132 851,478	162 625,933
2018	31 030,667	137 832,984	168 863,651
2019	32 327,022	143 071,381	175 398,403
Razem	221 777,514	977 992,506	1 199 770,020

Źródło: opracowanie na podstawie [81]

Światowa produkcja biopaliw płynnych (biodiesla oraz bioetanolu) w analizowanym okresie wyniosła 1 199 770,020 tys. Mg, z czego produkcja bioetanolu stanowiła 81,51% światowej produkcji biopaliw płynnych. Natomiast produkcja biodiesla stanowiła pozostałe 18,49% w światowej produkcji biopaliw.

Głównymi producentami bioetanolu na świecie były Stany Zjednoczone, dla których udział w światowej produkcji wynosił 47,29%, co stanowi 462 497,955 tys. Mg bioetanolu oraz Brazylię, której produkcja wynosiła 251 463,915, co odpowiada 25,71% światowej produkcji bioetanolu [81]. W celu zobrazowania pełnego potencjału rynku biopaliw na świecie w tabeli 9 przedstawiono dane dotyczące zużycia poszczególnych biopaliw w okresie od 2012 r. do 2019 r.

Tab. 9. Zużycie biokomponentów na świecie w latach 2012-2019

Rok	Pozyskanie biodiesla, tys. Mg	Pozyskanie bioetanolu, tys. Mg	Razem, tys. Mg
2012	22 103,021	98 914,681	121 017,702
2013	23 224,118	105 134,181	128 358,299
2014	24 701,258	112 223,808	136 925,066
2015	26 283,911	120 707,974	146 991,885
2016	27 570,060	126 034,309	153 604,369
2017	28 821,862	132 851,478	161 673,340
2018	30 078,065	137 832,984	167 911,049
2019	31 374,420	143 071,381	174 445,801
Razem	214 156,715	976 770,796	1 190 927,511

Źródło: opracowanie na podstawie [81]

Należy zwrócić uwagę na fakt, że zużycie biopaliw płynnych na świecie jest w pełni kompensowane przez zdolności produkcyjne. Z przedstawionych danych wynika, że światowa produkcja przewyższała zużycie o 1 221,710 tys. Mg bioetanolu oraz o 7 620,799 tys. Mg biodiesla. Oznacza to, że rynek posiada odpowiednie rezerwy, które mogą zostać wykorzystane w momencie zwiększonego zapotrzebowania na biopaliwa. Tym samym, pozwalając stwierdzić, że obecny rynek biopaliw jest zbilansowany, względem zużycia biopaliw i biokomponentów.

3. Olej posmażalniczy jako odpad do produkcji biopaliw

Jak wcześniej wspomniano, różne tłuszcze – w tym oleje odpadowe, np. posmażalnicze – stanowią mogą wartościową bazę surowcową dla biokomponentów stosowanych w przypadku olejów napędowych i naft lotniczych.

Tłuszcze powszechnie wykorzystywane są w przemyśle spożywczym jako czynnik obróbki technologicznej oraz składnik pożywienia. Tłuszcze wykorzystywane w procesach przygotowywania potraw powinny charakteryzować się małą liczbą kwasową oraz nadtlenkową, niską zawartością wody oraz punktem dymienia powyżej 170°C [83]. W szczególności tłuszcze do smażenia powinny charakteryzować się możliwie niską zawartością kwasów wielonasyconych, w tym >1,5% zawartości kwasu linolenowego, przy możliwie dużych zawartościach kwasu oleinowego [83, 84].

Wykorzystywanie tego samego tłuszczu do obróbki termicznej żywności powoduje utratę jego właściwości zdrowotnych, tj. nienasyconych kwasów tłuszczowych, powodują równocześnie wzrost gęstości, lepkości, zawartości związków polarnych, polimerów oraz wolnych kwasów tłuszczowych. Związki te mogą być niebezpieczne dla zdrowia człowieka, a utylizacja olejów posmażalniczych jest trudna, pomimo ich zalet energetycznych oraz ekologicznych.

3.1. Olej posmażalniczy jako odpad

Mianem zużytego oleju jadalnego obejmuje się wszystkie pozostałości tłuszczu, głównie olejów roślinnych wykorzystanych w procesie termicznej obróbki żywności w wysokiej temperaturze.

Określona Rozporządzeniem Ministra Środowiska [85] klasyfikacja odpadów, zawierająca ich podział na grupy, podgrupy i rodzaje, przypisuje zużyтым olejom jadalnym indywidualne kody, charakteryzując je względem źródła pochodzenia. Zużyte tłuszcze jadalne, powstające w gospodarstwach domowych oraz w skutek prowadzenia działalności gastronomicznej uznawane są za odpady komunalne, klasyfikowane kodem 20 01 25 (oleje i tłuszcze jadalne). Dla tej grupy producentów odpadów, ustawodawca nie narzucił obowiązku ewidencjonowania odpadów, tj. nie nakłada obowiązku uzyskania wpisu do Bazy danych o produktach i opakowaniach oraz o gospodarce odpadami (Rejestr-BDO), tym samym nie wymagając składania sprawozdań w przedstawionym zakresie. W praktyce powstał jednak naturalny podział w zakresie gospodarki odpadami olejowymi powstającymi w obrębie

gospodarstw domowych oraz tych, które powstają wskutek prowadzenia działalności gospodarczej o charakterze gastronomicznym. Pierwszej grupy producentów odpadów nie obejmują żadne wytyczne oraz wymogi utylizacji tej grupy odpadów. Początkiem zmian może być dążenie samorządów własnymi siłami, w obrębach mniejszych struktur społecznych do ekologicznego, zrównoważonego zarządzania gospodarką odpadami, prowadząc zbiór i segregację zużytych olejów i tłuszczów jadalnych przez mieszkańców jednostek terytorialnych. Takimi przykładem, może być gmina Andrychów, która w 2021 roku rozlokowała na swoim terenie, dedykowane pojemniki przeznaczone do zbiórki tego typu odpadów. Odpady te, odbierane są przez wyspecjalizowane przedsiębiorstwa. Druga grupa producentów, zobowiązana jest przekazywać wygenerowany odpad bezpośrednio z miejsca jego wytworzenia do wyspecjalizowanych podmiotów dysponujących zarówno odpowiednim zapleczem technologicznym jak i prowadzących ewidencję odpadów [86, 88].

Bardziej restrykcyjna procedura związana z gospodarką odpadami, obejmuje wykorzystanie olejów jadalnych do celów przemysłowych i powstających z nich odpadów. Odpady te klasyfikowane muszą być pod innym kodem niż 20 01 25. Głównie klasyfikowane są jako odpady z przygotowania, przetwórstwa produktów i używek spożywczych oraz odpady pochodzenia roślinnego, w tym odpady z owoców, warzyw, produktów zbożowych, olejów jadalnych, kakao, kawy, herbaty oraz przygotowania i przetwórstwa tytoniu, drożdży i produkcji ekstraktów drożdżowych, przygotowywania i fermentacji melasy. Nadany im zostaje wówczas kod z grupy 02 03, oznaczony numerem końcowym 99 – obejmującym „inne niewymienione odpady”. Dla tej grupy wprowadzono obowiązek uzyskania wpisu do Rejestru-BDO, w przypadku wytworzenia w ciągu roku ilości odpadów przekraczających 5 000,0 kg, co tym samym niesie za sobą konieczność prowadzenia ewidencji odpadów za pomocą kart przekazania (KPO) oraz ewidencji (KEO) odpadów.

W związku z bliżej nieokreślonym charakterem odpadów takich jak oleje posmażalnicze, mając na uwadze coraz bardziej restrykcyjne podejście do gospodarki odpadami oraz rosnące strumienie tego rodzaju materiałów odpadowych, postawić można tezę, iż w najbliższych latach pojawi się presja ustawodawcza na opracowanie tanich, efektywnych, wpisujących się w model energetyki zdywersyfikowanej, technologii utylizacji ww. odpadów – najlepiej takich, w których stają się surowcami do produkcji komercyjnych paliw i nośników energii.

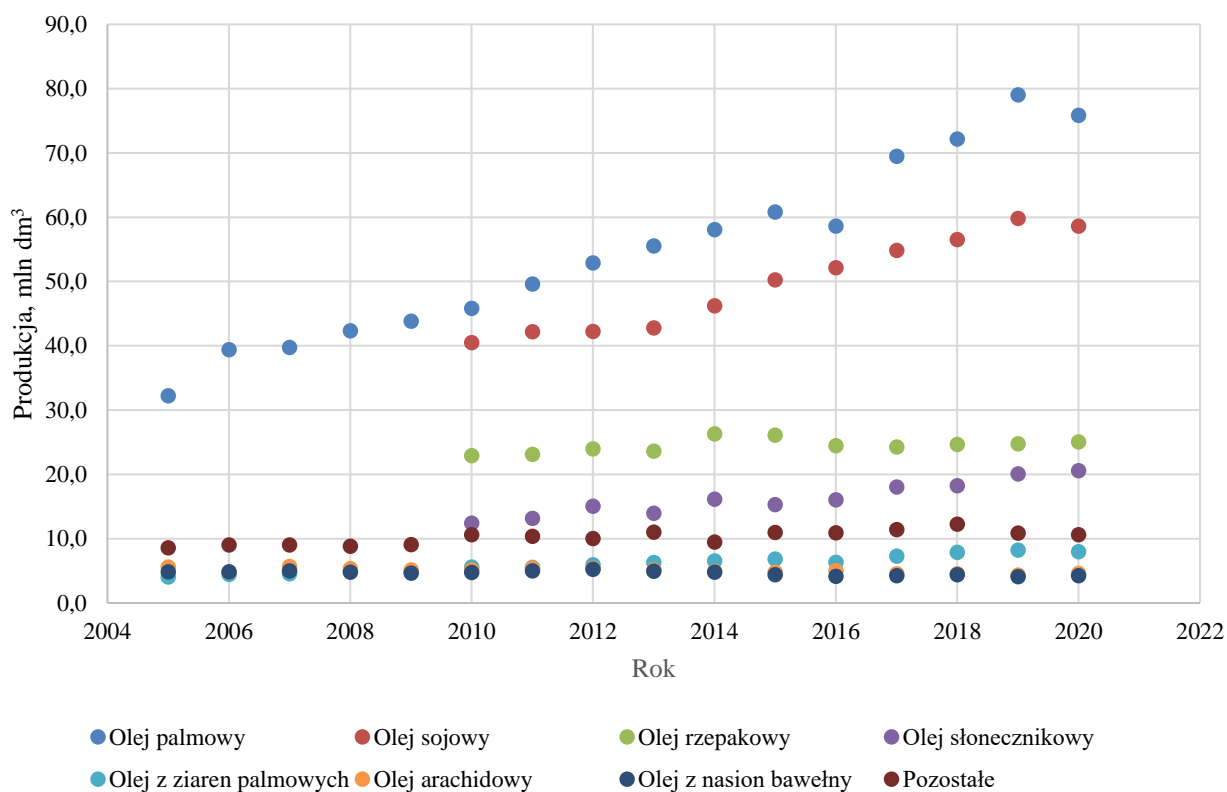
W przeszłości, oleje posmażalnicze wykorzystywane były jako część diety w wypasaniu zwierząt hodowlanych. Na skutek działania Parlamentu Europejskiego, proceder ten został

zakazany z uwagi na wysokie niebezpieczeństwo dla życia i zdrowia społeczeństwa. Zawarte w oleju posmażalniczym szkodliwe związki chemiczne [89], powstające w trakcie procesu obróbki termicznej przedostawały się do łańcucha pokarmowego człowieka poprzez spożywania skażonego mięsa [90]. Ponadto, dzięki prowadzeniu w sposób prawidłowy utylizacji odpadu ogranicza się do minimum ryzyko zanieczyszczenia wód gruntowych [91].

Optymalizacja procesów logistycznych obejmujących zbiórkę oleju posmażalniczego od wielu producentów oraz dostęp do technologii umożliwiają utylizację odpadu poprzez przekształcenie go w formy użyteczne, np. paliwo. Działanie takie poza aspektem ekologicznym związanym z neutralizacją odpadu, charakteryzować się może niższym kosztem końcowym wyprodukowania paliwa. Zużyty olej spożywczy pochodzący z obiektów gastronomicznych przed wykorzystaniem do produkcji biopaliw musi pozostać oczyszczony z zawartości cząstek pokarmu pozostałych podczas smażenia, dodatku soli, zawartości wilgoci oraz poddany filtrowaniu [92].

3.2. Olej posmażalniczy jako biopaliwo

Zauważalny wzrost (Rys. 4) produkcji oleju roślinnego przeznaczonego do wykorzystania w przemyśle spożywczym pozwala stwierdzić, że znaczny strumień wyprodukowanego oleju roślinnego po wykorzystaniu jego naturalnych cech w procesach związanych z przygotowaniem pożywienia może zostać wtórnie wykorzystany jako tłuszcz odpadowy do produkcji biopaliw.



Rys. 4. Produkcja olejów na cele spożywcze na świecie
 Źródło: opracowanie własne na podstawie [93]

Powyżej przedstawiono produkcję różnych rodzajów olejów przeznaczonych na cele spożywcze w latach 2005-2015 na świecie. W grupie dominujących typów tłuszczów spożywczych znajdują się oleje palmowy oraz sojowy, odpowiedzialne za ponad połowę rynku. Kolejnymi są: oleje rzepakowy oraz słonecznikowy. Do pozostałych tłuszczów zalicza się oleje takie jak: kukurydziany, kokosowy, sezamowy, lniany, szafranowy oraz oliwę z oliwek. Widoczne powyżej dane mają ścisły związek z miejscem występowania konkretnego typu uprawy na świecie oraz ilością areálu przeznaczzonego pod uprawy.

Atrakcyjność wykorzystywania biopaliw powstałych z odpadów ma znaczenie ze względu na konieczność ograniczania wydobycia paliw kopalnych. Biopaliwa jednak cechują się szeregiem właściwości fizykochemicznych, stanowiących blokadę umożliwiającą wprowadzenie ich jako głównego paliwa w jednostkach napędowych. Należą do nich m.in. zwiększona lepkość, niższa kaloryczność czy wyższa emisja tlenków azotu do atmosfery podczas spalania. Ma to bezpośredni wpływ na jednostki napędowe, które wykorzystując tego typu rodzaj paliwa narażone są na ograniczenie mocy i momentu obrotowego w silniku, zatykanie wtryskiwaczy, wyższe koszty eksploatacyjne pojazdu oraz zwiększone zużycie silnika [94, 154, 155]. Problemy te związane są z typem oleju oraz jego jakością oraz

dokładnością procesu powstawania biopaliw. Autorzy prac [95, 96] zaproponowali mieszanie różnych typów olejów w odpowiednich proporcjach przed poddaniem ich reakcji transestryfikacji doprowadzając tym samym do poprawy parametrów jakościowych paliwa końcowego, zbliżając je do właściwości oleju napędowego. W tabeli 10 przeprowadzono analizę porównawczą wybranych parametrów oleju napędowego, surowego oleju rzepakowego oraz estrów metylowych z oleju rzepakowego.

Tab. 10. Porównanie wybranych właściwości oleju napędowego, roślinnego oraz FAME (estrów metylowych oleju rzepakowego)

Parametr	Norma paliwowa		Olej Napędowy	Olej roślinny	FAME
	ASTMD 6751	PN-EN 14214			
Gęstość przy 25°C, kg/m ³	b.d.	860-900	817-856	910-920	860-900
Lepkość kinematyczna przy 20°C, mm ² /s	1,9-6,0	3,5-5,0	3,80-5,50	68,0-97,7	6,00-9,00
Górna wartość opałowa, MJ/kg	43,0	b.d.	42,7-43,5	36,7-37,7	37,0-37,2
Dolna wartość opałowa, MJ/kg	b.d.	b.d.	42,0-44,0	34,3-35,2	36,4-39,1
Liczba centanowa	Min. 47,0	Min. 51,0	49,1-52,6	40,0-44,0	54,0-59,0
Masa molowa, kg/kmol	b.d.	b.d.	120-320	882-883	296
Temperatura zablokowania zimnego filtra, °C	b.d.	b.d.	+2 do -35	+5 do +18	-7 do -9
Zawartość siarki, ppm	b.d.	Max 10,0	30,0-220,0	9,0-12,0	2,0-6,0
Temperatura zapłonu, °C	Min. 130,0	Min. 101,0	48-84	317-324	111-175
Zawartość związków aromatycznych, ppm	b.d.	b.d.	21,5	brak	brak

Źródło: opracowanie własne na podstawie [97, 98, 99, 104, 154]

Największe różnice, traktowane jako wady, pomiędzy produktem uzyskanym z transestryfikacji oleju roślinnego, względem oleju napędowego obejmują lepkość kinematyczną oraz niższą wartość energetyczną. Lepkość paliwa ma wpływ na jego rozpylenie w komorze spalania, co determinuje konieczność osiągnięcia wyższej temperatury wtrysku względem oleju napędowego. Występująca różnica w wartościach opałowych związana jest z obecnością tlenu w cząsteczkach paliwa, obniżając tym samym sprawność cieplną jednostki napędowej. Dla obu typów paliw wartości porównywalne uzyskano w obszarze liczby cetanowej (charakteryzującej czas zapłonu paliwa oraz jakość jego spalania) oraz gęstości kinematycznej (im wyższa gęstość paliwa, tym większy poziom emisji sadzy).

Z kolei dużą zaletą biopaliw są: całkowite wyeliminowanie związków aromatycznych, ponad 10-cio krotne ograniczenie zawartości siarki czy też obniżenie temperatury zapłonu, pozwalającej traktować to paliwo jako bezpieczne, ponieważ mieszanina jej par z powietrzem nie stwarzają zagrożenia wybuchowego.

Jak można zauważyć, poszczególne parametry fizyko-chemiczne silnie zależą od stosowanego paliwa. W przypadku mieszanki diesla z biodieslem wpływają w określony sposób na pracę silnika. Należy jednak zauważyć, że biodiesel produkowany z oleju posmażalniczego nie wymaga żadnych modyfikacji silnika [100]. Ze względu na dobre właściwości smarne nie wymaga również dodatkowych środków smarnych, jak np. olej napędowy. Jednak przy projektowaniu nowych jednostek napędowych należy mieć na uwadze, że docelowym paliwem nie będzie tylko olej napędowy pochodzący z przetwórstwa ropy naftowej, a mieszanka tego paliwa z biodieslem. Pozwalając na jeszcze lepsze przystosowanie jednostek napędowych do nowych rodzajów paliw płynnych.

Co istotne, norma [99], definiuje precyzyjnie pojęcie biodiesla. Za pełnowartościowy biodiesel, uważa się ciecz, której zawartość estrów w estrach przekracza minimalny poziom wynoszący 96,5%. Jedynie takie paliwo, można wykorzystywać do badań jakościowych i silnikowych. Pozostałe produkty, o niższej zawartości estrów w estrach nie spełniają zapisów normy i nie mogą być w szerokim spektrum stosowane w przemyśle motoryzacyjnym jako paliwo napędowe.

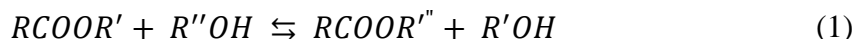
Wykorzystanie oleju posmażalniczego do produkcji pełnowartościowego biodiesla o ściśle określonej, wyznaczonej przez normę zawartości estrów w estrach, stanowi optymalną ścieżkę do wykorzystania odpadu jako nośnik energii w sektorze motoryzacyjnym. Biopaliwa płynne, charakteryzujące się obniżoną zawartością estrów w estrach (niższy stopień konwersji) wykorzystywane mogą być jako alternatywna metoda produkcji energii w Krajowym Systemie Elektroenergetycznym (KSE). Obecnie, głównymi metodami pozyskania energii ze źródeł odnawialnych w Polsce, ujętych w KSE są elektrownie fotowoltaiczne oraz energetyka wiatrowa. Z uwagi na nieregularną charakterystykę pracy nie można tych źródeł generacji energii traktować jako gwarantowane i pewne, chociażby z uwagi na zróżnicowany stopień obciążenia sieci elektroenergetycznych w ciągu doby, zwłaszcza w pogodne, letnie dni. Rozwiązaniem tego problemu, może być wykorzystanie biopaliw płynne opartych na FAME i ich pochodnych do produkcji energii elektrycznej w jednostkach wytwórczych sprzężonych

z siecią KSE czy też jednostkach będących w stanie pracy wyspowej, zlokalizowanych u indywidualnych oraz grupowych odbiorców.

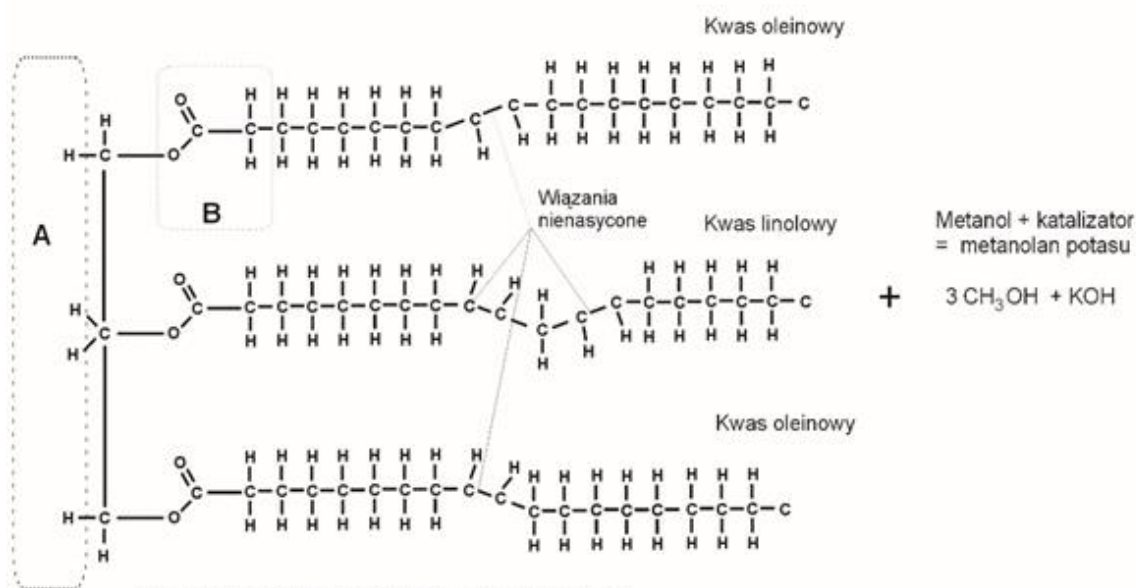
W celu poznania procesu transestryfikacji, a tym samym określenia optymalnych z punktu widzenia stopnia konwersji estrów wyższych kwasów tłuszczowych, a co się z tym wiąże określeniem ścieżek wykorzystania wyprodukowanych biopaliw płynnych, konieczne jest dokładne zaznajomienie się z procesem transestryfikacji oraz wpływem poszczególnych zmiennych procesowych na jego przebieg.

4. Charakterystyka procesu transestryfikacji

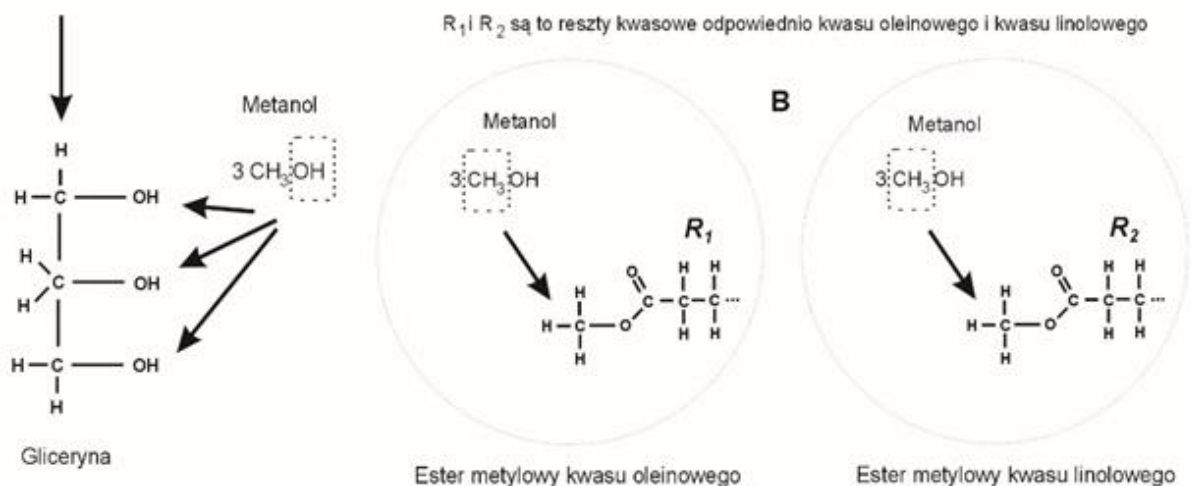
Jedną z metod produkcji biopaliw płynnych jest transestryfikacja, inaczej nazywana alkoholizacją. Podczas reakcji transestryfikacji, zachodzi wymiana organicznej, alkilowej grupy funkcyjnej (alkoksylowej) R'' cząsteczki estru z grupą funkcyjną R' , pochodzącej od alkoholu [101]. Reakcję opisuje stan równowagi pomiędzy reagentami, który przedstawia poniższa zależność.



W wyniku prowadzenia reakcji transestryfikacji tłuszczów, związana w cząsteczce trójglicerydu gliceryna wymienia się na odpowiednią cząsteczkę alkoholu dodanego wraz z katalizatorem. Produktem reakcji jest mieszanina kwasów tłuszczowych oraz glicerol (Rys. 5). Transestryfikacja tłuszczów nie ogranicza się tylko do jednej grupy substratów traktowanych jako wsad do reaktora, możliwe jest wykorzystanie zarówno świeżych olejów roślinnych, tłuszczy zwierzęcych czy też olejów odpadowych (w tym zużytego oleju po termicznej obróbce spożywczej) [102]. Finalnie, otrzymuje się estry kwasów tłuszczowych, będące pochodną zastosowanego alkoholu, tj. estry etylowe kwasów tłuszczowych (FAEE – ang. Fatty Acid Ethyl Ester) lub estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME – ang. Fatty Acid Methyl Ester). Literatura traktuje określenia FAEE i FAME ogólnikowo, odnosząc się jedynie do rodzaju alkoholu wykorzystanego w procesie transestryfikacji. W celu doprecyzowania nomenklatury, o surowiec z którego otrzymuje się estry kwasów tłuszczowych, wprowadzono szereg określeń w których pierwsza litera określa wykorzystany surowiec, a druga wykorzystany alkohol w procesie, np. RME – estry metylowe oleju rzepakowego (ang. Rapeseed Methyl Ester), PME (ang. Palm Methyl Ester) – estry metylowe oleju palmowego czy też PEE (ang. Palm Ethyl Ester) – estry etylowe oleju palmowego. Grupy R1, R2 oraz R3 stanowią reszty kwasów tłuszczowych, pochodzących najczęściej od kwasu palmitynowego, stearynowego, oleinowego, linolowego lub linolenowego. Wskutek obecności wilgoci w którymkolwiek substracie doprowadzonym do reakcji istnieje ryzyko powstawania wolnych kwasów tłuszczowych (FFA – Free Fatty Acids). FFA przybierają postać osadu mydlanego (saponifikatu) i wpływają negatywnie na przebieg reakcji, hamując reakcje transestryfikacji w wyniku hydrolizy triglicerydów do diglicerydów [103].



W wyniku transestryfikacji trójglicerydu otrzymujemy trzy cząstki estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych (FAME) oraz jedną glicerynę



Rys. 5. Równanie reakcji transestryfikacji tłuszczów alkoholem metylowym w obecności katalizatora
Źródło: opracowanie na podstawie [104]

Istnieje szereg czynników biorących udział w reakcji transestryfikacji, które są istotne z punktu maksymalizacji stopnia przereagowania podczas prowadzenia procesu, przy jednoczesnym ograniczaniu nakładów finansowych. Do wspomnianych czynników należą: rodzaj surowca poddawanego transestryfikacji, typ prowadzonej reakcji, a tym samym rodzaj użytego katalizatora w określonych oknach temperaturowych, udział masowy wykorzystanego katalizatora, rodzaj użytego alkoholu, stosunek molowy wykorzystanego alkoholu względem oleju, czas reakcji lub też intensywność mieszania [105, 106, 107].

4.1. Rodzaj zastosowanego alkoholu

Alkohol jest jednym z najważniejszych surowców do produkcji biopaliw. Alkohole dzielą się na pierwszorzędowe, dwurzędowe oraz trzeciorzędowe, charakteryzujące się zmienną długością łańcucha węglowego [108]. Dotychczasowo, do produkcji biodiesla zbadano szereg alkoholi. Wśród nich najczęściej stosowanymi są: alkohol metylowy oraz etylowy. Innymi, wykorzystywanymi do produkcji biopaliw, są alkohole krótkołańcuchowe, takie jak: propanol, butanol, izopropanol, tert-butanol, oktanol. Popularność ich wykorzystywania jest jednak mocno ograniczona ze względu na wysokie koszty [109].

Szerokie zastosowanie metanolu i etanolu w produkcji biopaliw podyktowane jest ich łatwą dostępnością, relatywnie niskimi kosztami pozyskania, względem przytoczonych wcześniej rodzajów alkoholi. Ponadto alkohole te szybko reagują z trójglicerydami zawartymi w tłuszczach roślinnych w katalizie homogenicznej opartej o katalizatory zasadowe [108]. Istotną wadą wymienionych alkoholi są ich skłonności higroskopijne, tj. wrażliwość na zanieczyszczenie wodą, co prowadzi do tworzenia się produktów ubocznych (gliceryny i saponifikatu) i tym samym do ogólnego obniżenia stopnia przereagowania [110].

4.2. Udział molowy alkoholu do oleju

Stosunek molowy alkoholu do oleju jest istotnym współczynnikiem wpływającym zarówno na wydajność reakcji transestryfikacji, ale także na koszt produkcji biopaliw [111]. Zgodnie ze stechiometrią, w reakcji transestryfikacji minimalny stosunek molowy cząstek alkoholu do trójglicerydów jest równy 3:1. Z uwagi na fakt, iż reakcja jest odwracalna, znaczenie ma siła kontaktu pomiędzy cząsteczką alkoholu, a trójglicerydem. Do rozbicia wiązań pomiędzy estrami, a alkoholem wymagany molowy udział alkoholu musi być wyższy niż stechiometryczny [111, 112]. Zdecydowana większość literatury realizuje badania nad stopniem przereagowania w reakcji transestryfikacji olejów roślinnych prowadzone z udziałem alkohol:olej w zakresie od 4:1 do 9:1 z udziałem katalizatorów o zróżnicowanym udziale oraz typie. W swojej pracy Lotero i in. [113], zauważyli, że reakcja transestryfikacji tłuszczów zachodzi i pozwala na uzyskanie wydajnych rezultatów (wydajność produkcji biopaliw przekraczająca 95,0%) przy stosunku molowym alkoholu wynoszącym 30:1 względem wykorzystanego tłuszczu, skracając jednocześnie czas prowadzenia reakcji do poniżej 30 minut [113].

4.3. Rodzaj reakcji oraz udział masowy zastosowanego katalizatora

Reakcję transestryfikacji z uwagi na różnorodność stosowanych katalizatorów oraz warunki procesowe, podzielić można na kilka rodzajów [114]:

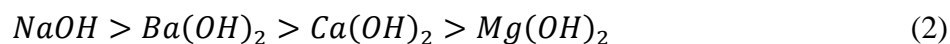
- reakcje homogeniczne,
- reakcje heterogeniczne,
- reakcje wykorzystujące katalizatory enzymatyczne
- reakcje niekatalityczne.

Odpowiedni dobór typu reakcji, grupy wykorzystywanych katalizatorów oraz surowca ma wpływ na stopień przereagowania transestryfikacji oraz wpływa na rentowność procesu technologicznego.

4.3.1.1. Transestryfikacja wykorzystująca katalizatory homogeniczne

Zastosowanie katalizatorów homogenicznych rozpoczęło naukowe badania nad pozyskiwaniem biopaliw z tłuszczów roślinnych, zwierzęcych oraz zużytych olejów spożywczych w reakcji alkoholizy, stanowiąc obecnie najczęściej wykorzystywaną w przemyśle metodę produkcji estrów alkoholowych kwasów tłuszczowych [115, 116]. Powszechnie stosowanymi katalizatorami są roztwory zasad oraz kwasów.

Spośród związków zasadowych, powszechnie wykorzystywane są wodorotlenki (potasu lub sodu) z uwagi na ich dostępność, koszt zakupu oraz stosunkowo wysoką skuteczność katalizy reakcji transestryfikacji w niskich temperaturach. Niestety nierozłączne jest to z wysoką jakością produktów wejściowych, tj. alkoholu oraz surowca poddawanego reakcji transestryfikacji, ponieważ występowanie cząstek wody w substratach reakcji, powodują dezaktywację katalizatora oraz obniżenie wydajności poprzez tworzenie się saponifikatu [117]. Prowadząc transestryfikacje tłuszczów z wykorzystaniem katalizatorów zasadowych, należy pamiętać, że wraz ze zmniejszaniem się poziomu zasadowości katalizatora ich aktywność maleje. Bazując na poznanej aktywności wodorotlenków jako homogenicznych katalizatorów transestryfikacji tłuszczów, można je usystematyzować, według poniższego schematu [118]:



Wynika to z faktu, iż alkohol wraz z katalizatorem łatwiej rozpuszcza się w obecnej w substratach wodzie, przez co, poprzez przejście do fazy wodnej opuszcza środowisko reakcji.

W przypadku homogenicznych katalizatorów kwasowych reakcja transestryfikacji przebiega wolniej. Umożliwia to wykorzystanie w reakcji tłuszczów o wysokiej liczbie wolnych kwasów tłuszczowych, a także jest mniej czuła na zwiększoną zawartość wody. Do najpopularniejszych katalizatorów kwasowych należą: kwas siarkowy VI (H_2SO_4) oraz chlorowódz (HCl).

Stosując oba przedstawione grupy katalizatorów, należy mieć na uwadze, że uzyskany produkt końcowy, cechuje się, po za, udziałem nieoczyszczonej gliceryny występowaniem estrów zanieczyszczonych nadmiarem wykorzystywanego alkoholu. Ponadto, wykorzystanie estrów obliuguje do stosowania dodatkowych procesów czyszczenia, tj. mycia i suszenia, które mogą mieć wpływ na końcową opłacalność stosowania procesu technologicznego [119].

Pomimo wielu przeciwwskazań, wynikających z naturalnych ograniczeń stosowania przedstawionej grupy katalizatorów, wykorzystanie heterogenicznych czynników przyspieszających reakcję w transestryfikacji olejów, stanowi jeden z najbardziej popularnych obszarów do prowadzenia badań naukowych w tym zakresie.

W tabeli 11 przedstawiono wpływ parametrów reakcji transestryfikacji na wydajność uzysku estrów kwasów tłuszczowych, przy założeniu wykorzystania zasadowych oraz kwasowych katalizatorów w reakcji z alkoholem metylowym. Zebrane rezultaty podzielono wg. kryterium określającego spełnienia zapisów normy PN-EN 14214, obejmujących stopień przereagowania na poziomie przekraczającym 96,5% estrów w estrach.

Tab. 11. Wpływ parametrów procesowych na wydajność uzysku estrów metylowych kwasów tłuszczowych przy wykorzystaniu homogenicznych katalizatorów kwasowych oraz zasadowych

Grupa katalizatorów	Rodzaj wykorzystanego katalizatora	Surowiec	Optymalne warunki procesowe				Stopień przereagowania procesu transestryfikacji, %
			Temperatura, °C	Czas, min.	Stosunek molowy metanol:olej	Udział masowy katalizatora, %	
Próby spełniające wymagania normy PN-EN 14214							
Zasadowe	KOH	Olej karanja	65	120	6:1	1,0	98,0
Zasadowe	KOH	Olej z jatrofy przeczyszczającej	50	120	6:1	1,0	97,1
Zasadowe	KOH	Olej rydzowy	38,7	40	7,7:1	1,5	97,0
Zasadowe	KOH	Olej z nasion papaji	45	60	10:1	1,0	96,5
Zasadowe	KOH	Olej z nasion tytoniu	50	60	5:1	0,5	96,5
Zasadowe	CH ₃ ONa	Olej z nasion bawełny	65	90	6:1	0,75	96,9
Zasadowe	NaOH	Olej z jatrofy przeczyszczającej	60	60	6:1	1,0	98,0
Zasadowe	NaOH	Olej słonecznikowy	60	120	6:1	1,0	97,1
Zasadowe	NaOH	Olej z nasion tytoniu	50	60	5:1	1,0	97,0
Zasadowe	NaOH	Zużyty olej posmażalniczy	60	40	4,8:1	0,6	98,0
Zasadowe	KOH	Olej mahua	60	30	6:1	0,7	98,0
Kwasowe	H ₂ SO ₄	Olej z nasion soi	100	480	9:1	0,5	99,0
Kwasowe	H ₂ SO ₄	Olej z nasion drzewa kauczukowego	50	120	15,98:1	1,38	99,3
Kwasowe	H ₂ SO ₄	Olej z nasion drzewa kauczukowego	65	60	10:1	10,74	98,6
Kwasowe	H ₂ SO ₄	Olej z nasion drzewa kauczukowego	40–50	30	6:1	0,5	>98
Kwasowe	AlCl ₃	Olej rzepakowy	100	1080	24:1	5,0	98,0
Kwasowe	C ₂ HF ₃ O ₂	Olej sojowy	120	300	20:1	2,0	98,4
Próby nie spełniające wymagań normy PN-EN 14214							
Zasadowe	KOH	Mieszanina olejów karanja i mahua	54,5–55,5	60	6:1	0,75	94,0
Zasadowe	KOH	Olej z orzechów Pongamia	60	90	10:1	1,0	92,0

Grupa katalizatorów	Rodzaj wykorzystanego katalizatora	Surowiec	Optymalne warunki procesowe				Stopień przereagowania procesu transestryfikacji, %
			Temperatura, °C	Czas, min.	Stosunek molarowy metanol:olej	Udział masowy katalizatora, %	
Zasadowe	KOH	Zużyty olej posmażalniczy	60	120	6:1	1,2	95,8
Zasadowe	KOH	Zużyty olej posmażalniczy	60	60	3:1	1,0	94,0
Zasadowe	KOH	Olej karanja	60	90	10:1	1,0	92,0
Zasadowe	KOH	Olej palmowy	60	60	6:1	1,0	96,0
Zasadowe	KOH	Olej sapodilla	50	90	6:1	1,0	94,8
Zasadowe	KOH	Olej mahua	45	180	6:1	1,0	95,0
Zasadowe	KOH	Olej rzepakowy	65	120	6:1	1,0	96,0
Zasadowe	KOH	Olej z nasion bawełny	55	60	6:1	0,6	96,0
Zasadowe	KOH	Olej mahua	54,5–55,5	60	6:1	0,75	95,7
Zasadowe	KOH	Olej z jatrofy przeczyszczającej	60	60	7,5:1	2,09	80,5
Zasadowe	KOH	Estryfikowany olejek schleichera oleosa	55	90	8:1	1,0	96,0
Zasadowe	KOH	Miesznina olejów z jatrofy oraz z puchowca pięciopęcikowego	60	120	30:1	0,5	93,3
Zasadowe	CH ₃ ONa	Olej z otrębów ryżowych	55	60	6:1	0,88	83,3
Zasadowe	C ₂ H ₅ ONa	Olej rycynowy	30	30	16:1	1,0	93,1
Zasadowe	CH ₃ ONa	Estryfikowany olejek schleichera oleosa	55	90	8:1	1,0	88,0
Zasadowe	CH ₃ OK	Estryfikowany olejek schleichera oleosa	55	90	8:1	1,0	91,0
Zasadowe	NaOH	Olej palmowy	60	30	6:1	1,0	95,0
Zasadowe	NaOH	Olej z jatrofy przeczyszczającej	65	120	0,7:1	3,3	55,0
Zasadowe	NaOH	Olej z jatrofy przeczyszczającej	45	30	9:1	0,8	96,3
Zasadowe	NaOH	Zużyty olej posmażalniczy	70	30	7,5:1	1,1	85,3
Zasadowe	NaOH	Olej z mikroalg	50	80	8:1	3,49	87,4
Zasadowe	NaOH	Estryfikowany olejek schleichera oleosa	55	90	8:1	1,0	93,0

Grupa katalizatorów	Rodzaj wykorzystanego katalizatora	Surowiec	Optymalne warunki procesowe				Stopień przereagowania procesu transestryfikacji, %
			Temperatura, °C	Czas, min.	Stosunek molowy metanol:olej	Udział masowy katalizatora, %	
Kwasowe	HCl	Olej z nasion soi	70	2700	20:1	10,0	65,0
Kwasowe	HCl	Olej z otrębów ryżowych	70	360	20:1	10,0	>90
Kwasowe	H ₂ SO ₄	Zużyty olej posmażalniczy	60	180	12:1	5,0	95,4
Kwasowe	H ₂ SO ₄	Zużyty olej posmażalniczy	60	60	14,7:1	1,0	93,3
Kwasowe	H ₂ SO ₄	Zużyty olej posmażalniczy	95	600	20:1	4,0	>90
Kwasowe	H ₂ SO ₄	Olej z nasion soi	65	600	12:1	6,58	75,7
Kwasowe	H ₂ SO ₄	Olej rycynowy	50	60	20:1	1,0	90,8
Kwasowe	H ₂ SO ₄	Olej rycynowy	50	125	15:1	1,0	73,3
Kwasowe	H ₂ SO ₄	Olej z nasion soi	65	4140	30:1	1,0	>90
Kwasowe	H ₂ SO ₄	Olej z mikroalg	50	60	8:1	3,36	89,6
Kwasowe	H ₂ SO ₄	Olej z mikroalg	30	240	56:1	100,0	60,0
Kwasowe	H ₂ SO ₄	Olej karanja	54,5–55,5	60	6:1	1,5	87,2
Kwasowe	H ₂ SO ₄	Olej z nasion tytoniu	60	24	18:1	1,0	91,0

Źródło: opracowanie własne na podstawie [120]

Powyższe dane potwierdzają wysoki poziom zaangażowania licznych zespołów badawczych w prowadzenie eksperymentów laboratoryjnych, dążących do uzyskania możliwie najwyższego uzysku biopaliw przy niskich nakładach inwestycyjnych związanych z aparaturą techniczną oraz odczynnikami procesowymi. Ponadto zestawione powyżej dane charakteryzują się szeroką rozbieżnością stopnia przereagowania prób, przy jednoczesnym stosowaniu nomenklatury dla prób paliwowych jako próbek biodiesla, co stanowi istotną nieścisłość w prawidłowym nazewnictwie uzyskanych rezultatów prac badawczych.

4.3.1.2. Transestryfikacja wykorzystująca katalizatory heterogeniczne

Reakcja heterogeniczna charakteryzuje się tym, że reagenty biorące w niej udział posiadają inną fazę skupienia. W sytuacji gdy mowa o transestryfikacji ciekłych tłuszczów roślinnych, zwierzęcych lub przetworzonych olejów spożywczych, katalizator przyjmuje fazę stałą [121]. Podobnie jak w przypadku katalizatorów homogenicznych, katalizatory heterogeniczne dzieli się na zasadowe oraz kwasowe.

Wśród katalizatorów zasadowych, jako najpopularniejsze wyróżnia się hydrotalcyty, tlenki metali ziem alkalicznych oraz zeolity. Prowadzone badania przez Kouzu i in. [122] wykazały, że wykorzystanie tlenku wapnia (CaO), otrzymanego z kamienia wapiennego, w reakcji transestryfikacji rafinowanego oleju sojowego przyczyniło się do uzyskania wydajności na poziomie ok. 93%. Badanie przy niezmiennych parametrach procesowych powtórzono, wykorzystując zużyty olej posmażalniczy. Rezultat końcowy nie był zadowalający – część katalizatora zmieniła się w osad mydlany, co uniemożliwiło jego pełne odzyskanie, a finalnie stopień przereagowania w reakcji spadł do 66%. Innym popularnym katalizatorem zasadowym jest tlenek magnezu (MgO), niemniej jednak, wśród publikacji opisujących badania nad wspomnianym katalizatorem występują rozbieżności w rezultatach prowadzonych w podobnych oknach temperaturowych ale z wykorzystaniem innych instalacji procesowych, które mają wpływ na końcową wydajność pozyskiwanych estrów – dla próby polegającej na wprowadzeniu odpowiednich ilości katalizatora oraz alkoholu do kolby wyposażonej w mieszadło, a następnie podgrzanej do temperatury wrzenia metanolu, a następnie podania analizowanego tłuszczu – oleju rzepakowego i dalszym mieszaniu, wydajność procesu była niska i nie przekroczyła 20% [123], a Ngaosuwan K. i in. [124], wykorzystując dwa typy reaktorów ultradźwiękowych, w temperaturze 60°C, w obecności metanolu oraz tlenku magnezu, uzyskali średni poziom produkcji estrów metylowych na poziomie przekraczającym 97,0%. Przedstawione odmienne stanowiska niezależnych od siebie

zespołów naukowych pracujących w podobnym obszarze skłaniają do prowadzenia dalszych prac i badań laboratoryjnych, mających na celu precyzyjne określenie wpływu wszystkich zmiennych procesowych, wliczając w to oczywiście surowiec na końcową efektywność procesu.

Najczęściej występujące w literaturze fachowej heterogeniczne katalizatory kwasowe, biorące udział w transestryfikacji olejów roślinnych zaliczają się do dwóch grup: mieszaniny tlenków metali, zeolity oraz katalizatory na bazie nanostruktur węglowych i cieczy jonowych [125]. Do głównych zalet tego typu katalizatorów zaliczyć można niską wrażliwość na zawartość wolnych kwasów tłuszczowych w surowcu wsadowym, łatwe oddzielenie katalizatora od medium reakcyjnego, co wpływa na mniejsze zanieczyszczenie produktu końcowego oraz wyeliminowanie etapu czyszczenia biopaliwa. Zasadniczą wadą procesu jest wysoki poziom temperatury procesowej, przekraczający 180°C [126].

W tabeli 12 zestawiono wyniki wpływu zmiennych procesowych na stopień przereagowania w reakcji transestryfikacji dla opisywanej powyżej grupy katalizatorów heterogenicznych. Zebrane rezultaty podzielono wg. kryterium określającego spełnienia zapisów normy PN-EN 14214.

Tab. 12. Wpływ parametrów procesowych na wydajność uzysku estrów metylowych kwasów tłuszczowych przy wykorzystaniu heterogenicznych katalizatorów kwasowych oraz zasadowych

Grupa katalizatorów	Rodzaj wykorzystanego katalizatora	Surowiec	Optymalne warunki procesowe				Stopień przereagowania procesu, %
			Temperatura, °C	Czas, min	Stosunek molowy metanol:olej	Udział masowy katalizatora, %	
Próby spełniające wymagania normy PN-EN 14214							
Zasadowe	CaO ze skorup jaj	Olej palmowy	65	120	12:1	1,5	98,0
	KNO ₃ /CaO	Olej rzepakowy	65	180	6:1	1,0	98,0
	CaO/Al ₂ O ₃	Olej palmowy	64,29	300	12,1:1	5,97	98,6
	KOH/MgO	Tłuszcz barani	65	20	22:1	4,0	98,0
	CaMg(CO ₃) ₂	Olej palmowy	60	180	30:1	6,0	98,0
Kwasowe	SO ₄ /SnO ₂ -SiO ₂	Olej z jatrofy przeczyszczającej	180	120	15:1	3,0	97,0
Próby nie spełniające wymagań normy PN-EN 14214							
Zasadowe	CaO	Olej słonecznikowy	80	330	6:1	1,0	91,0
	CaO/Fe ₃ O ₄	Olej z jatrofy przeczyszczającej	70	80	15:1	2,0	95,0
	Li/MgO	Olej sojowy	60	120	12:1	9,0	93,9
	CaMg(CO ₃) ₂	Olej rzepakowy	67,5	180	6:1	3,0	91,8
	CaMgO i CaZnO	Olej z jatrofy przeczyszczającej	65	360	15:1	4,0	90,0
	Mg-Al Hydrotalcyt	Olej sojowy	230	60	13:5	5,0	90,0
	Mg-Al Hydrotalcyt	Olej z jatrofy przeczyszczającej	45	90	4:1	1,0	95,2
	CaO	Olej sojowy	60	480	16:1	5,0	95,2
Kwasowe	SO ₄ /TiO ₂ -SiO ₂	Olej z nasion bawełny	200	360	9:1	3,0	92,0
	SO ₄ /ZrO	Olej z cerberby złocistej	180	180	8:1	6,0	84,0
	SO ₄ /SnO ₂ -SiO ₂	Olej z drzewa chrzanowego	150	150	5:1	3,0	84,0
	SO ₄ /SnO ₂ -SiO ₂	Olej z krocienia	180	120	15:1	3,0	95,0
	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	Olej z jatrofy przeczyszczającej	150	240	9:1	7,61	90,3
	Cyrkonu (IV) siarczan	Olej z mioduli indyjskiej	65	120	9:1	1,0	95,0
	Katalizator kwasowy na bazie węgla	Zużyty olej roślinny	220	260	16,8:1	0,2	94,8

Źródło: opracowanie własne na podstawie [127]

Przywołane czynniki, powodują, że proces transestryfikacji charakteryzuje się wysoką wydajnością przy zachowaniu korzystnych wskaźników ekonomicznych i można traktować go jako zdolny do konkurowania z reakcjami opartymi o wykorzystanie katalizatorów homogenicznych. Ponadto, zaprezentowane rezultaty dowodzą, że obecnie prowadzone są badania w szerokim spektrum obejmujące zastosowanie reakcji heterogenicznych w procesach transestryfikacji nie tylko biomasy I lub II generacji ale także, co warte podkreślenia uzyskuje się obecnie zadowalające rezultaty produkcji biopaliw wskutek utylizacji olejów posmażalniczych.

4.3.1.3. Transestryfikacja wykorzystujące katalizatory enzymatyczne

W procesie transestryfikacji tłuszczów, możliwe jest wykorzystanie enzymów (lipidów) jako katalizatorów. Najważniejszą zaletą ich stosowania jest całkowita eliminacja powstających osadów mydlanych, podnosząc stopień przereagowania tłuszczów [128]. Do pozostałych zalet należą: możliwość wielokrotnego wykorzystania lipaz, brak wrażliwości na zawartość wody oraz wolnych kwasów tłuszczowych zawartych w tłuszczach [129, 130]. Największą wadą powszechnego stosowania enzymów w procesie utylizacji tłuszczów posmażalniczych jest koszt pozyskania enzymów, niewielka prędkość reakcji, hamowanie i utrata aktywności enzymów [131].

W swoich badaniach, Cerveró J. M. i in [132] podjęli się próby określenia wydajności pozyskania estrów z oleju sojowego, wykorzystując enzym Novozym 435 w zależności od rodzaju oraz liczby aplikacji alkoholu w reakcji. W eksperymencie prowadzonym w temperaturze 37°C, trwającym 24 godziny, wykorzystano alkohol metylowy oraz etylowy o udziale molowym 3:1, który dodawany był stopniowo ze zmienną liczbą kroków, od 1 do 3. Najmniejszy stopień przereagowania, zaobserwowano przy najmniejszej częstotliwości dodawanego alkoholu, wynosiła odpowiedni 40,0% przy wykorzystaniu metanolu oraz 95% po zastosowaniu alkoholu etylowego. Jednocześnie zaobserwowano gwałtowny wzrost wydajności zachodzącej reakcji z alkoholem metylowym, osiągając wydajności 60% oraz 90% przy odpowiednio dwu- oraz trzy- krokowym aplikacji alkoholu etylowego. Zdecydowanie mniejszy wzrost wydajności zaobserwowano przy udziale alkoholu etylowego i wynosił on odpowiednio 96% przy dwukrotnej aplikacji etanolu oraz 98% przy trzykrotnej aplikacji alkoholu. Literatura przedmiotu przedstawia wiele badań obejmujących wykorzystanie innych rodzajów enzymów w procesach transestryfikacji, niemniej jednak czas reakcji w każdym

z przypadków jest zbliżony, bądź dłuższy niż 24 godziny. Stanowiąc tym samym znaczące ograniczenie we wprowadzeniu tej grupy katalizatorów do komercyjnej produkcji estrów.

4.3.1.4. Transestryfikacja niekatalityczna

Ograniczenia odkryte w wyniku prowadzenia wieloletnich prac nad prowadzeniem reakcji transestryfikacji w oparciu o typy katalizatorów opisane powyżej, umożliwiły rozpoczęcie badań nad prowadzeniem reakcji transestryfikacji przy wyższych wartościach temperatur i ciśnienia, niż wynosi punkt krytyczny wykorzystywanego alkoholu w reakcji, dla alkoholu metylowego, wartości te przekraczają odpowiednio: 239°C oraz 8,10 MPa. Zdecydowanymi zaletami wykorzystania tej metody są: krótki czas reakcji w zakresie pomiędzy 4 a 30 minut, wysoki udział molarowy alkoholu do oleju w zakresie 40:1 – 45:1, a także wysoka odporność na zmienne parametry wsadu olejowego. Do największych wad stosowania tej technologii należą: wysokie nakłady energetyczne, konieczne do podtrzymania alkoholu w warunkach nadkrytycznych, a także kosztowny proces odparowania nieprzereagowanego alkoholu [103, 114, 133, 134].

4.4. Mieszanie i czas trwania reakcji

Mieszanie, zachodzące podczas reakcji transestryfikacji ma wpływ na wydajność produkowanych biopaliw. Peterson i in, [135] badania wpływu mieszania na transestryfikację tłuszczów roślinnych zakończyli wnioskiem określającym, że silniejsze mieszanie sprzyja homogenizacji reagentów.

Kolejnym istotnym czynnikiem, bezpośrednio związanym z mieszaniem jest czas prowadzenia reakcji. W przypadku gdy reakcja prowadzona będzie zbyt długo, doprowadzić to może do hydrolizy estrów, a tym samym do powstania wolnych kwasów tłuszczowych, które w środowisku zasadowym mogą ulec zmydleniu, drastycznie obniżając wydajność całego procesu. Czas reakcji powinien być precyzyjnie dostosowany do wszystkich parametrów procesowych. Dla katalizatorów alkaicznych czas trwania procesu zawiera się w przedziale od 30 do 60 minut [136].

Na podstawie wniosku przedstawionego w [135], Fangriu i in. [137] przeprowadzili eksperyment określający wpływ prędkości oraz czasu mieszania na końcową efektywność produkcji biopaliwa. Reakcji transestryfikacji poddano łój wołowy z udziałem mieszaniny katalitycznej składającej się z: alkoholu metylowego w udziale molarowym 6:1 oraz wodorotlenku potasu 0,3% w udziale wagowym. Efektywność procesu badano w zależności od

zadanej prędkości obrotowej mieszania mieszaniny katalitycznej z surowcem w reaktorze oraz liczby powtórzeń. Zauważono, że mieszanie miało istotny wpływ na transestryfikację łożu wołowego z mieszaniną metanolu oraz NaOH, a wykorzystywanie niższych prędkości oraz czasu mieszania przyczynić się może do ograniczenia nakładów eksploatacyjnych związanych z zasilaniem linii procesowej. Pomimo tak optymistycznych wniosków, autorzy stwierdzają jednogłośnie, że konieczne są dodatkowe badania w tym zakresie aby poznać dokładne zależności procesowe, wykorzystując inne rodzaje tłuszczów oraz optymalizować proces transestryfikacji.

5. Cel i zakres pracy

Głównym celem pracy było określenie możliwości bezodpadowego wykorzystania zużytego oleju posmażalniczego pochodzącego z poddanej obróbce termicznej frytury palmowej do produkcji nośników energii. Przedstawiony, główny cel pracy wymagał wykonania szeregu badań i analiz stanowiących szczegółowe składowe celu, do których należało:

- pozyskanie i wstępne przygotowanie materiału podstawowego (frytura palmowa) do przeprowadzenia reakcji transestryfikacji oraz biomasy stałej do wytworzenia brykietów,
- określenie warunków procesowych produkcji biopaliw płynnych (rodzaj oraz ilość alkoholu wykorzystanego w reakcji, temperatura prowadzenia reakcji, typ oraz stężenie katalizatora),
- przeprowadzenie reakcji transestryfikacji zużytej frytury palmowej dla różnych warunków procesowych,
- wyznaczenie stopnia konwersji tłuszczów, rozumianej jako ilość oleju palmowego przereagowanego w estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych,
- wyznaczenie ilości powstającego produktu ubocznego – frakcji glicerynowej oraz saponifikatu,
- przeprowadzenie analiz jakościowych wyprodukowanego biopaliwa,
- przeprowadzenie analizy porównawczej wyprodukowanego biopaliwa względem dostępnych na rynku paliw referencyjnych, tj. biodiesla otrzymanego wskutek transestryfikacji oleju roślinnego oraz oleju napędowego,
- określenie podstawowych parametrów energetycznych (analiza fizyko-chemiczna) frakcji glicerynowej,
- przeprowadzenie analizy fizyko-chemicznej biomasy stałej,
- określenie parametrów produkcji nośników energii z frakcją glicerynową (typ nośnika, stopień rozdrobnienia biomasy, ilość frakcji glicerynowej, czas homogenizacji)
- produkcja nośników energii (brykiet) z gliceryną,
- określenie wpływu dodatku glicerynowego na parametry energetyczne wyprodukowanego paliwa biomasowego.

6. Tezy pracy

W oparciu o przegląd literaturowy oraz zdobyte przed wszczęciem przewodu doktorskiego doświadczenia badawcze w ramach niniejszej dysertacji postawiono niniejsze tezy badawcze:

- dodatek KOH jest korzystniejszy od wykorzystania NaOH jako katalizatora i ma wpływ na wyższy stopień przereagowania tłuszczu,
- wzrost objętości alkoholu użytego w reakcji transestryfikacji powoduje wzrost konwersji estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych,
- zmienny charakter oleju wymaga podejścia empirycznego na etapie optymalizacji procesu transestryfikacji,
- alkohol etylowy w połączeniu z dowolnym analizowanym katalizatorem nie spełnia swojej roli w procesie transestryfikacji,
- wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu rośnie zawartość estrów w estrach wynikająca z wyższego stopnia konwersji zachodzącego w procesie transestryfikacji,
- wpływ stopnia rozdrobnienia biomasy ma istotny wpływ na końcową wytrzymałość mechaniczną uformowanych biopaliw stałych,
- frakcja glicerynowa jako dodatek do biomasy pochodzenia rolniczego, nie wpływa negatywnie na parametry energetyczne utworzonej mieszaniny.

7. Metodyka

7.1. Pozyskanie materiałów badawczych

7.1.1. Olej posmażalniczy

W pierwszym kroku użytą fryturę palmową, w ilościach po około 15 kg będącą podstawowym materiałem badawczym niniejszej pracy pozyskano z dwóch niezależnych źródeł – przedsiębiorstw gastronomicznych, których głównym obszarem działalności jest zarówno bieżące przygotowywanie posiłków typu fast-food oraz obsługa garmazeryjna i cateringowa klientów. Odpad kolekcjonowany był w przystosowanych do przechowywania pojemnikach z tworzywa sztucznego, w których poprzez szczelne zamknięcie użyta frytura nie ulegała dalszemu procesowi degradacji. Zebrany materiał badawczy poddano oznaczeniom chemicznym, opisanym w rozdziale 5.2 w celu wytypowania docelowego źródła pozyskiwania materiału badawczego.

Po wykonaniu wstępnych oznaczeń zdecydowano, że materiał badawczy zostanie pobrany jedynie z restauracji garmazeryjnej. Brak możliwości zapewnienia ciągłych dostaw materiału badawczego przyczynił się do rezygnacji z poboru użytej frytury z restauracji typu fast-food. W tym celu pozyskano 200 kg użytej frytury palmowej z restauracji garmazeryjnej, którą poddano dokładnym analizom opisanym w dalszej części. Zebrany materiał podzielony na dwie grupy, został następnie uśredniony w zbiornikach i poddany dalszym analizom umożliwiającym wytypowanie reprezentatywnego materiału badawczego.

7.1.2. Biomasa pochodzenia rolniczego

Do analiz związanych z produkcją nośników energii z wykorzystaniem produktów powstałych w wyniku przeprowadzenia transestryfikacji wykorzystano słomę pszeniczną pozyskaną dzięki uprzejmości pracowników Stacji Badawczo-Dydaktycznej w Swojczycach, będącej częścią Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu.



Rys. 6. Biomasa pochodzenia rolniczego
Źródło: opracowanie własne

7.2. Analiza jakościowa pozyskanego oleju posmażalniczego

Tłuszcze posmażalnicze, jako produkty odpadowe powstające w wyniku obróbki termicznej, cechują się parametrami charakterystycznymi, określającymi ich zdolność do dalszego wykorzystania jako produktów spożywczych. Do parametrów określającą jakość analizowanych tłuszczów należą: LK – liczba kwasowa, LOO – liczba nadtlenkowa.

Przeprowadzenie oznaczeń laboratoryjnych wymienionych powyżej parametrów umożliwi jednoznaczne zdefiniowanie dalszego przeznaczenia pozyskanych materiałów badawczych.

7.2.1. Określenie liczby kwasowej

Liczba kwasowa określa zawartość wolnych kwasów tłuszczowych, tj. jest miarą stopnia hydrolizy tłuszczów. Określenie poziomu liczby kwasowej analizowanych próbek umożliwia weryfikację stopnia świeżości tłuszczów.

Oznaczenia przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 660:2010 [138] poprzez miareczkowanie próby odważonego tłuszczu roztworem wodorotlenku potasu do momentu dostrzegalnej zmiany zabarwienia fenoloftaleiny w zawartości kolby.

Liczbę kwasową określono na podstawie równania (3):

$$LK = 56,1 * (V - V_0) * c/m \quad (3)$$

Gdzie:

LK – liczba kwasowa,

V – objętość roztworu wodorotlenku potasu użytego na zmiareczkowanie próby tłuszczu, cm³,

V₀ – objętość roztworu wodorotlenku potasu użytego na zmiareczkowanie ślepej próby, cm³,

m – masa próbki tłuszczu, g,

c – stężenie roztworu KOH, 0,1N.

7.2.2. Określenie liczby nadtlenkowej

Liczba nadtlenkowej określa zawartość nadtlenków w tłuszczu, tj. jest miarą ilości tlenu połączanego chemicznie z olejem lub tłuszczem w postaci nadtlenków, szczególnie wodoronadtlenków. Określenie poziomu liczby nadtlenkowej analizowanych próbek umożliwia weryfikację stopnia zjełczenia (utlenienia) tłuszczów.

Oznaczenia przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 3960:2017-03 [139] polegającą na jodometrycznym oznaczeniu liczby nadtlenkowej zwierzęcych oraz roślinnych tłuszczów i olejów za pomocą wizualnego ustalenia końcowego punktu miareczkowania. Oznaczenie polegało na określeniu objętości mianowanego roztworu tiosiarczanu sodu potrzebnego do zmiareczkowania jodu wydzielonego z roztworu jodku potasu w wyniku działania nadtlenków zawartych w objętości tłuszczu.

Liczbę nadtlenkową określono na podstawie równania (4):

$$LOO = 0,002 * (a - b) * 1000/m \quad (4)$$

Gdzie:

LOO – liczba nadtlenkowa,

a – objętość roztworu tiosiarczanu użytego na zmiareczkowanie próby tłuszczu, cm³,

b – objętość roztworu tiosiarczanu potasu użytego na zmiareczkowanie ślepej próby, cm³,

m – masa próbki tłuszczu, g,

c – stężenie roztworu KOH, 0,1N.

7.3. Przygotowanie próbki do transestryfikacji

7.3.1. Oczyszczenie oleju posmażalniczego

Zebrany tłuszcz posmażalniczy z uwagi na znaczną ilość zawartych zanieczyszczeń stałych przed poddaniem reakcji transestryfikacji wymagał oczyszczenia z odpadów. Przed rozpoczęciem procesu oczyszczania fryturę palmową podgrzano do temperatury około 40°C

celem jej upłynnienia, a następnie wykorzystując sito stalowe o przekroju oka 1mm^2 zgrubnie oddzielono część ciekłą, tj. podgrzany, zużyty olej palmowy od znajdujących się w nim cząstek produktów spożywczych takich jak kawałki mięs, warzyw lub orzechów i ziaren słonecznika. Obecność w/w odpadów w reaktorze, przedstawionych na rysunku 7, przyczynić może się do obniżenia wydajności procesu produkcji biopaliw .



Rys. 7. Zużyta frytura palmowa przed oczyszczeniem – zawierająca spożywcze odpady stałe
Źródło: opracowanie własne

Kolejnym krokiem związanym z przygotowaniem oleju posmażalniczego do badań było dokładne oczyszczenie cieczy z drobnej frakcji odpadowej, którą stanowiła głównie spalona panierka (bułka tarta). Czyszczenie dokładne oleju odbywało się z wykorzystaniem sączków do analiz ilościowych, filtracja bardzo szybka (produkcja Macharey-Nagel).

Oczyszczony olej posmażalniczy przechowywany i pobierany do dalszych analiz był z pojemników służących do jego magazynowania.

7.3.2. Określenie parametrów procesowych

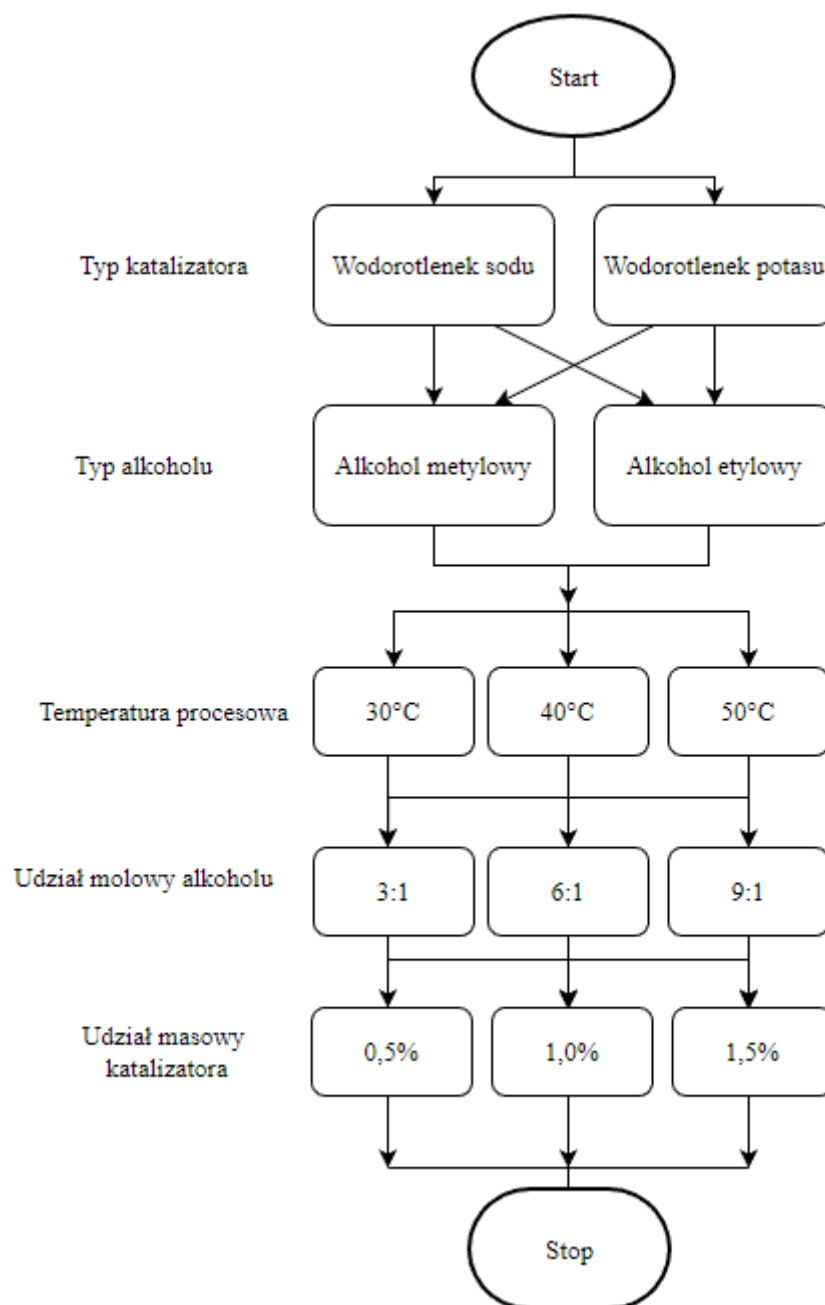
W oparciu o przeprowadzony przegląd literatury opisującej problem badawczy, a także doświadczenia zdobyte we wcześniejszych pracach pomiarowych w tym zakresie, opracowano plan prowadzenia badań laboratoryjnych w oparciu o założenia takie jak:

- wykorzystanie dwóch katalizatorów zasadowych – wodorotlenku sodu (NaOH, Chempur, czda) oraz wodorotlenku potasu (KOH, Chempur, czda) – są to dwa najpowszechniejsze

homogeniczne związki chemiczne wykorzystywane w transestryfikacji, należące do najsilniejszych zasad. Stanowiące powszechne substraty wymieniane w literaturze opisującej problem badawczy, jednak używane w wąskim zakresie parametrów procesowych,

- wykorzystanie dwóch alkoholi – alkoholu metylowego (CH_3OH , POCh, $M=32,04$ g/mol, $C_{\text{pmin}} = 99,8\%$) oraz alkoholu etylowego ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, POCh, $M=46,07$ g/mol, $C_{\text{pmin}} = 96,0\%$) jako głównych substratów wykorzystywanych w procesie,
- prowadzenie reakcji w trzech oknach temperaturowych: 30°C , 40°C oraz 50°C , z dokładnością pomiarową $\pm 0,5^\circ\text{C}$,
- wykorzystanie trzech stężeń masowych dla wytypowanych katalizatorów: 0,5%, 1,0% oraz 1,5%,
- wykorzystanie trzech stężeń molowych dla wytypowanych alkoholi: 3:1, 6:1 oraz 9:1,
- użycie oleju posmażalniczego do pojedynczego reaktora w ilości wsadowej równej 200 g.

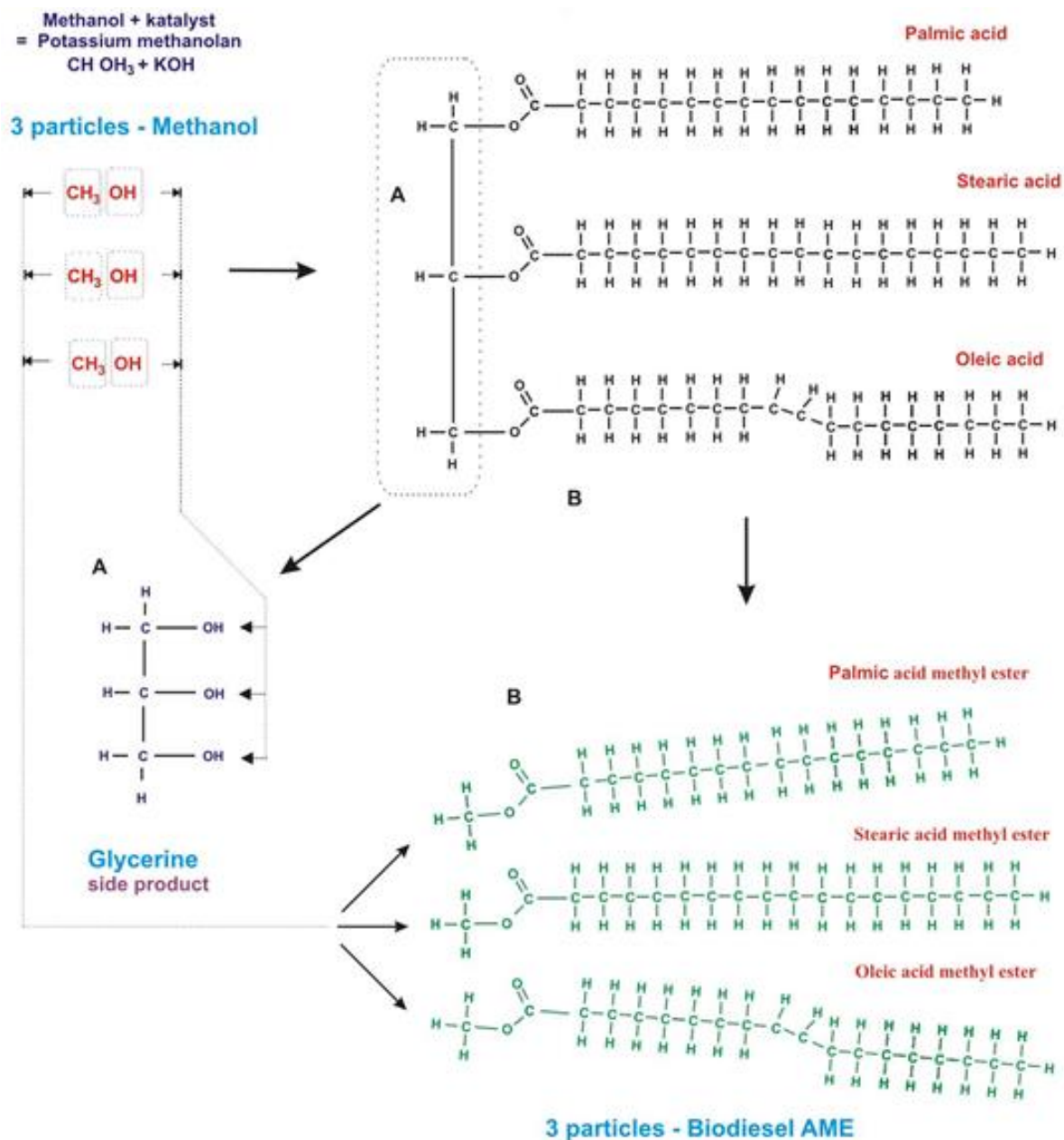
Graficzne przedstawienie wszystkich konfiguracji zmiennych procesowych dla prowadzonych badań przedstawia poniższy rysunek (Rys. 8).



Rys. 8. Konfiguracja parametrów procesowych dla prowadzonych badań
 Źródło: opracowanie własne

Zgodnie z przedstawionymi powyżej zależnościami, każdą próbę wykonano w powtórzeniu sześciokrotnym dla każdej możliwej konfiguracji, przy czym jedno powtórzenie stanowiła ślepa próba.

Ilość substratów potrzebnych do procesu transestryfikacji oraz ilość produktów preakcyjnych, czyli estrów metylowych i/lub metylowych wyższych kwasów tłuszczowych oraz frakcji glicerynowej (produktu ubocznego reakcji) oszacowano na podstawie modelu procesu transestryfikacji zaprezentowanego na rysunku 9.



Rys. 9. Model procesu transestryfikacji [154]

Sam proces produkcji estrów (Biodiesla) z oleju roślinnego lub tłuszczu zwierzęcego polega na chemicznym rozbiciu dużej ciężkiej i przestrzennej cząstki wchodzącej w skład oleju czyli trójglicerydu. Każdy trójgliceryd jest rozrywany na cztery części. Na każdą cząstkę trójglicerydu dodawane są trzy cząstki alkoholu. Z trójglicerydu odrywana jest część glicerynowa (zaznaczona na rysunku 9 jako „A”). Gdy użyjemy np. alkoholu metylowego CH_3OH , to grupa CH_3 odrywana jest i dołącza do pozostałej części kwasu tłuszczowego stabilizując go i tworząc nową cząstkę estrów wyższych kwasów tłuszczowych (Biodiesla). Natomiast trzy pozostałe z alkoholu grupy OH dołączają do oderwanego członu glicerynowego stabilizując go i powstaje cząstka gliceryny. Dlatego z jednej cząstki oleju plus trzy cząstki

alkoholu w wyniku reakcji transestryfikacji otrzymujemy trzy cząstki estrów metylowych lub etylowych (Biodiesla) oraz jedną cząstkę gliceryny, która jest w tym przypadku produktem ubocznym procesu transestryfikacji.

7.4. Charakterystyka stanowisk badawczych do analiz biopaliw płynnych

7.4.1. Przeprowadzenie reakcji transestryfikacji w skali laboratoryjnej

Do szklanych, zamykanych nakrętką reaktorów o pojemności całkowitej 540 ml odmierzone 200,0 g oczyszczonego oleju posmażalniczego. W osobnej zlewce laboratoryjnej odmierzone odpowiednią dla danej konfiguracji procesowej masę alkoholu oraz katalizatora wymieszano do całkowitego rozpuszczenia katalizatora, a następnie zmieszano ze zużytą fryturą palmową. Tak przygotowane reaktory zostały zamknięte stalową nakrętką oraz umieszczone w uchwytach łaźni wodnej z wytrząsarką firmy Elpan, typ 357 (rys. 10).



Rys. 10. Reaktory z mieszaniną oleju, katalizatora oraz alkoholu umieszczone w łaźni wodnej
Źródło: opracowanie własne

Łaźnia wodna posiada wbudowaną grzałkę, gdzie za pośrednictwem potencjometru ustawiono żadaną temperaturę z zakresu 30-50°C odpowiednią dla właściwej konfiguracji. Równolegle kontrolowano temperaturę kąpeli wodnej miernikiem temperatury z zewnętrzną termoparą zanurzoną w wodzie. Umieszczone w urządzeniu reaktory poddano ciągłemu mieszaniu z nastawą obrotów wynoszącą 200 obr./min przez 60 minut. Po procesie

transestryfikacji w celu odpędzenia pozostałości alkoholu mieszając przez 30 minut, podgrzano mieszaninę katalityczną do temperatury 75°C dla prób wykorzystujących alkohol metylowy oraz 85°C dla prób opartych na alkoholu etylowym.

Następnie reaktory odstawiono z uwagi na konieczność sedymentacyjnego rozdzielania produktów. Po tym czasie, manualnie rozdzielono poszczególne frakcje powstałe w wyniku zajścia reakcji transestryfikacji na: biopaliwo, frakcję glicerynową oraz osad mydlany (saponifikat).

Określenie procentowej efektywności reakcji transestryfikacji dla każdej z uzyskanych frakcji przeprowadzono metodą wagową poprzez wyznaczenie stosunku uzyskanej frakcji względem całkowitej masy analizowanej próby w określonym powtórzeniu po jej rozdzieleniu.

7.4.2. Przeprowadzenie reakcji transestryfikacji w skali półprzemysłowej

Na podstawie uzyskanych wydajności produkcji biopaliw płynnych oraz analizie wpływu zmiennych procesowych na koszt jednostkowy wytworzenia bioestrów podjęto próby wykonania bioestrów w instalacji charakteryzującej się znacznie większą wydajnością produkcyjną w porównaniu do wykonanych prób w skali laboratoryjnej.

W celu wyprodukowania biopaliw płynnych w skali makro wykorzystano stanowisko laboratoryjne „Biodiesel FAME GW201”, produkcji Małopolskiego Centrum Odnawialnych Źródeł Energii "BioEnergia" przedstawione na poniższym rysunku (rys. 11). Wydajność produkcji biopaliw z prezentowanej instalacji mieści się w zakresie od 5,0 dm³ do 30,0 dm³ na cykl produkcyjny w zależności od objętości wsadu wprowadzonego do zbiorników reaktora, przy znacznie mniejszym zużyciu energii elektrycznej (do 4,5 kWh/cykl) w stosunku do wykorzystanej aparatury do prowadzenia oznaczeń w skali laboratoryjnej.



Rys. 11. Stanowisko badawcze do wytwarzania biopaliw w skali półprzemysłowej
Źródło: opracowanie własne

Przeprowadzenie reakcji transestryfikacji w reaktorze „Biodiesel FAME GW201” wymagało zachowania ścisłej kolejności wykonywania działań, począwszy od przygotowania rozpuszczonej mieszaniny katalitycznej (alkoholu i katalizatora). Następnym krokiem było wprowadzenie za pośrednictwem przewodu transportowego z lancą surowca (oleju posmażalniczego w wykorzystaniem pompy, zamykając odpowiednie zawory procesowe w taki sposób, aby nie spowodować wydostania się surowca z reaktora. Kolejno, zadano wartość temperatury w której będzie się odbywał proces, a następnie uruchomiono pompę obiegową surowca w reaktorze. Brak zapewnienia cyrkulacji surowca spowodować może miejscowe przypalenia oleju posmażalniczego znajdującego się w bezpośrednim otoczeniu grzałek elektrycznych. Urządzenie podtrzymuje zadaną temperaturę automatycznie, zgodnie z nastawami zadanymi za pośrednictwem sterownika. Po podgrzaniu surowca, wprowadzono do reaktora przygotowaną mieszaninę katalityczną oraz odpowietrzono układ pompą próżniową, po czym włączono układ mieszania. Reakcję transestryfikacji prowadzono w atmosferze tlenu, nie doprowadzając do reaktora gazów obojętnych. Po upływie czasu procesowego, wynoszącego 60 minut wyłączono grzanie oraz mieszanie wprowadzonych substratów w reaktorze zadaniowym. Po upływie około 40 minut wymaganych w celu zapewnienia ciśnieniowego rozdziału fazy glicerynowej od estrowej za pośrednictwem umieszczonych na stanowisku badawczym zaworów do dedykowanych pojemników wypuszczono zawartości poszczególnych produktów powstałych w wyniku zajścia reakcji transestryfikacji.

W celu weryfikacji wpływu zwiększenia skali produkcji bioestrów na zmianę wydajności produkcji biokomponentów w reakcji transestryfikacji oleju posmażalniczego wykorzystano przedstawioną powyżej metodologię badawczą dla czterech konfiguracji: dwie prowadzone w obecności alkoholu metylowego, z czego pierwsza charakteryzowała się najwyższym udziałem frakcji estrów, a druga, najniższą jednostkową ceną produkcji estrów oraz kolejne dwie w analogicznej konfiguracji powstałe przy wykorzystaniu alkoholu etylowego, których sposób wyznaczenia został przedstawiony w rozdziale 7.4.

7.4.3. Badania chromatograficzne

Oznaczenie zawartości estrów kwasów tłuszczowych w oleju palmowym oraz w PME wykonano zgodnie z normą PN-EN 14103 [140] na stanowisku (rysunek 12) wyposażonym w chromatograf gazowy Thermo typ TRACE.



Rys. 12. Chromatograf fazowy Thermo typ TRACE

Przedstawioną powyżej analizę wykonano dla paliw PEE i PME, charakteryzujących się brakiem wystąpienia osadu mydlanego wśród produktów ubocznych w trakcie procesu transestryfikacji.

7.4.4. Pomiar gęstości wytworzonych biopaliw oraz oleju napędowego

Gęstość biodiesla PME oraz pozostałych paliw została wyznaczona zgodnie z normą PN-ISO 3675 [141] w temperaturze 15°C na stanowisku badawczym wyposażonym w gęstościomierz firmy Mettler Toledo model DA-100M. Na rysunku 13 przedstawiono stanowisko badawcze do wyznaczania gęstości paliw.

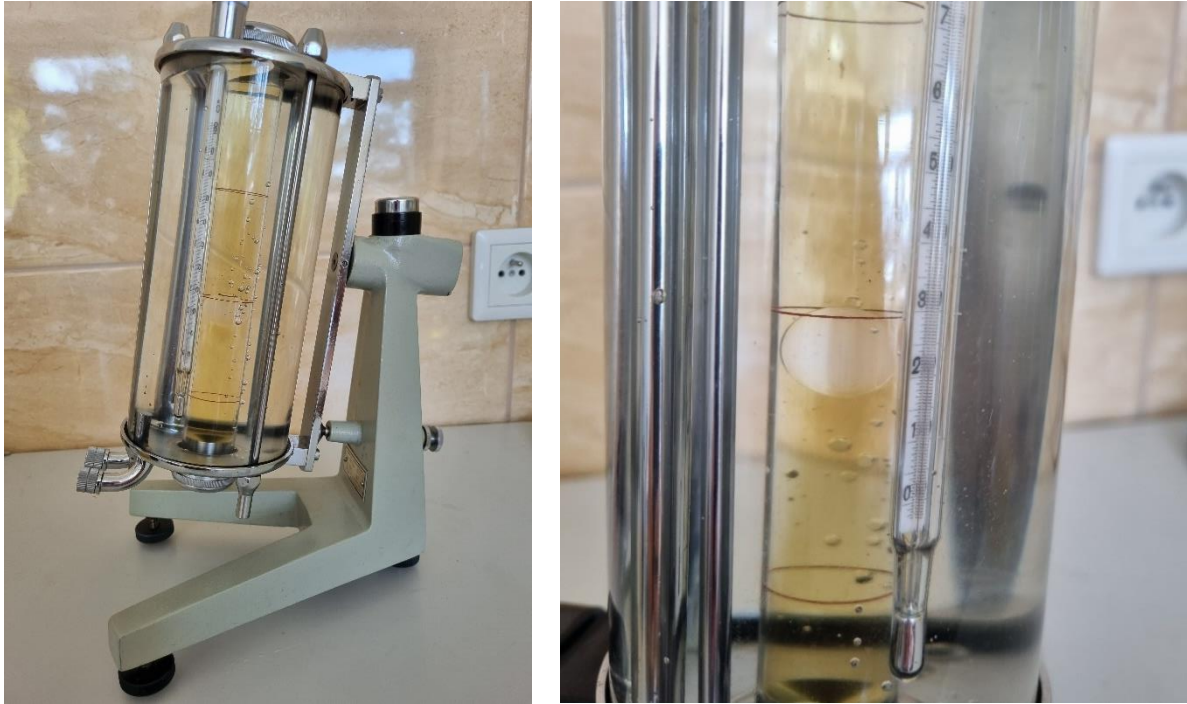


Rys. 13. Stanowisko do wyznaczania gęstości paliw wyposażone w gęstościomierz firmy Mettler Toledo model DA-100M
Źródło: opracowanie własne

Przedstawioną analizę wykonano dla wybranej próby biodiesla PEE lub PME, charakteryzującego się najwyższym stopniem konwersji (zawartość estrów w estrach). Uzyskane rezultaty porównano z biopaliwem powstałym z estryfikacji metylowej oleju rzepakowego (RME B100), konwencjonalnym olejem napędowym Verva (ON), będącymi najpopularniejszymi na rynku paliwami, a także ze zużytą fryturą palmową stanowiącą wyjściowy materiał do analiz.

7.4.5. Określenie lepkości kinematycznej

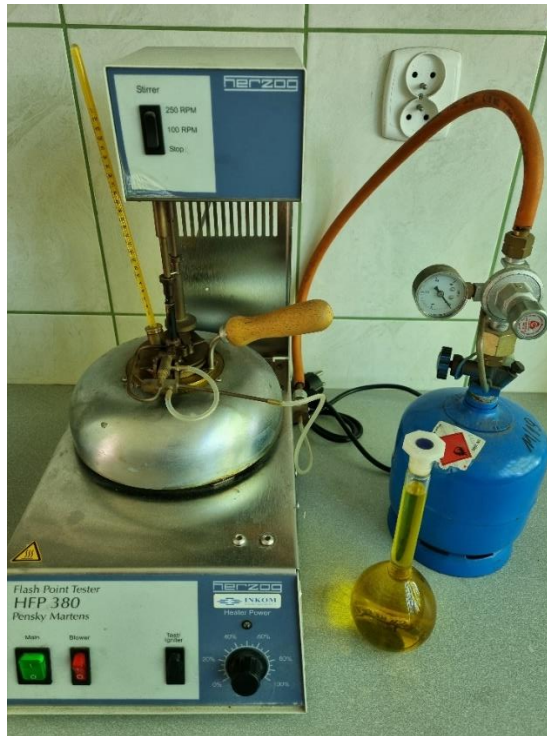
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C została wyznaczona metodą Höpplera stanowisku (rys. 14) wyposażonym w lepkościomierz z opadającą kulką. W tej metodzie lepkość kinematyczna paliwa jest obliczana jako stosunek współczynnika lepkości dynamicznej cieczy do jej gęstości zgodnie z zapisami normy PN-ISO 3104.



Rys. 14. Stanowisko do wyznaczania lepkości kinematycznej paliw wyposażone w lepkościomierz Höpplera model KF3.2
Źródło: opracowanie własne

7.4.6. Określenie temperatury zapłonu

Temperatura zapłonu, która została wyznaczona zgodnie z normą PN-EN ISO 3679 [142] metodą Pensky Martens, na stanowisku zawierającym półautomatyczny aparat HFP 380 firmy Herzog. Na rysunku 15 przedstawiono aparat do określenia temperatury zapłonu.



Rys. 15. Aparat półautomatyczny Herzog HFP 380 do określania temperatury zapłonu
Źródło: opracowanie własne

Przedstawioną analizę wykonano dla wybranej próby biodiesla PEE lub PME, charakteryzującego się najwyższym stopniem konwersji (zawartość estrów w estrach). Uzyskane rezultaty porównano z biopaliwem RME B100, a także konwencjonalnym olejem napędowym Verva (ON), będącymi najpopularniejszymi na rynku paliwami.

7.4.7. Określenie składu frakcyjnego

Skład frakcyjny paliw i biopaliw oznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 3405 [143] metodą destylacji normalnej. Badania wykonano na stanowisku (rys. 16) wyposażonym w destylarkę HAD 620/1 firmy Herzog.



Rys. 16. Stanowisko badawcze wyposażone w destylarkę firmy Herzog HAD 620/1
Źródło: opracowanie własne

Przedstawioną analizę wykonano dla wybranej próby biodiesla PEE lub PME, charakteryzującego się najwyższym stopniem konwersji (zawartość estrów w estrach). Uzyskane rezultaty porównano z biopaliwem RME, a także konwencjonalnym olejem napędowym Verva, będącymi najpopularniejszymi na rynku paliwami w swoich kategoriach.

7.4.8. Określenie ciepła spalania (górną wartość opałową) i wyznaczenie wartości opałowej (dolną wartość opałową) dla biopaliw i ON

Bardzo ważnym, aczkolwiek nie ujętym w normie jakościowej dla biodiesla PN – EN 14214 parametrem jest wartość opałowa paliwa. Jest to parametr, który określa ilość ciepła jaką można uzyskać w wyniku spalania całkowitego i zupełnego danego paliwa. Na podstawie tego parametru określa się poziom energii znajdujący się w paliwie. Na podstawie tej informacji istnieje możliwość określenia poziomu zużycia biodiesla przez silnik wysokoprężny w przypadku zastąpienia paliwem oleju napędowego, czyli tzw. ekwiwalent energetyczny.

W celu określenia wartości opałowej biodiesla RME B100, PEE/PME B100 oraz oleju napędowego ON, oznaczono ciepło spalania. Na rysunku 17 przedstawiono stanowisko badawcze do określania ciepła spalania biopaliw płynnych.



Rys. 17. Kalorymetr KL-10 firmy Precyzja Bit
Źródło: opracowanie własne

W ramach badań ciepło spalania wyznaczono metodą kalorymetryczną zgodnie z normą [147] przy użyciu kalorymetru KL10 polskiej firmy Precyzja BIT. Na podstawie określonej wartości opałowej badanych paliw, zgodnie z wytycznymi normy [147] określono wartość opałową.

Przedstawioną analizę wykonano dla wybranej próby biodiesla PEE lub PME, charakteryzującego się najwyższym stopniem konwersji (zawartość estrów w estrach). Uzyskane rezultaty porównano z biopaliwem RME, a także konwencjonalnym olejem napędowym Verva.

7.4.9. Określenie energochłonności i wskaźników ekonomicznych dla procesu transestryfikacji

Zrealizowane próby przeprowadzenia reakcji transestryfikacji w skali mikro, obejmujących określenie średnich wartości produkcji bioestrów i frakcji glicerynowej oraz niepożądanego produktu jakim jest saponifikat, stanowiących produkty uboczne, przyczyniły się do określenia wskaźników energochłonności i nakładów kosztowych prowadzenia procesu.

Na potrzeby niniejszych analiz wybrano wszystkie konfiguracje, w których produkcja saponifikatu nie wystąpiła. Na tej podstawie, wykorzystując średnią wartość powstałej frakcji

estrów oraz produktów ubocznych dla cyklu o objętości 1,0 dm³, określono wielkość produkcji biokomponentów, wykorzystując liczbę cykli równą 50.

W trakcie wykonywania poszczególnych powtórzeń dla konfiguracji wykorzystujących wszystkie zmienne procesowe, za pomocą miernika poboru energii elektrycznej z sieci określono ilość energii elektrycznej niezbędnej do przeprowadzenie jednego, pełnego cyklu transestryfikacji oleju posmażalniczego o objętości 1,0 dm³ we wszystkich analizowanych oknach temperaturowych.

W celu określenia wskaźnika opłacalności ekonomicznej procesu zaproponowano równanie (5), uwzględniające udział wszystkich surowców i mediów energetycznych biorących udział w reakcji:

$$PI = \frac{((k_{kat} \cdot m_{kat}) + (k_{alk} \cdot m_{alk}) + (E_{en} \cdot k_{en}))}{(\eta_i \cdot x)} \quad (5)$$

Gdzie:

PI – wskaźnik opłacalności ekonomicznej procesu, zł/dm³,

k_{kat} – koszt wykorzystanego katalizatora w analizowanej konfiguracji, zł/kg,

m_{kat} – masa wykorzystanego katalizatora w analizowanej konfiguracji, kg/cykl,

k_{alk} – koszt wykorzystanego alkoholu w analizowanej konfiguracji, zł/dm³,

m_{alk} – masa wykorzystanego alkoholu w analizowanej konfiguracji, kg/cykl,

k_{en} – koszt energii elektrycznej, zł/kWh,

E_{en} – zużycie energii elektrycznej dla określonej temperatury procesowej, kWh/cykl,

η_i – średnia wydajność produkcji bioestrów w analizowanej konfiguracji, %

x – założona liczba cykli, -.

Uzyskane wyniki zostaną zestawione tabelarycznie oraz porównane względem siebie z uwzględnieniem komponentów niezbędnych do ich wytworzenia, a także z kosztami zakupu konwencjonalnego paliwa napędowego.

7.4.10. Określenie efektu ekologicznego

Na podstawie danych literaturowych, przywołanych w rozdziale 3.2 w niniejszej dysertacji podjęto próbę określenia efektu ekologicznego, związanego z zastąpieniem paliwa zasilającego agregat prądowórczy (rysunek 18) z oleju napędowego na wyprodukowane w ramach analiz laboratoryjnych biopaliwo.



Rys. 18. Agregat prądowórczy Fogo FD 600 F-S zasilany olejem napędowym o mocy 480,0 kW
Źródło: materiały handlowe producenta, Fogo (wer. Mar-23) [153]

Na potrzeby prowadzonych analiz założono:

- Czas pracy instalacji – 7000 godz./rok.
- Moc znamionowa urządzenia – 480,0 kW.
- Liczba urządzeń – 1 szt.
- Wskaźniki emisji CO₂ dla ON: 74,1 kgCO₂/MJ oraz dla biodiesla: 25,8 kgCO₂/MJ.
- Koszt uprawnień handlu emisjami EU ETS: 85,21 EUR/tCO₂ (cena na dzień 31.05.2023).
- Gęstość oleju napędowego oraz biodiesla PME – zgodnie z rezultatami przedstawionymi w rozdziale 8.2.2.
- Wartość opałowa oleju napędowego oraz biodiesla PME – zgodnie z rezultatami przedstawionymi w rozdziale 8.2.6.
- Zużycie paliwa przez agregat w zależności od obciążenia – zgodnie z wartościami przedstawionymi w tabeli 13.

Tab. 13. Wpływ obciążenia agregatu na zużycie oleju napędowego

Obciążenie agregatu, %	50 %	75 %	100 %	110 %
Moc elektryczna, kW	240,0	360,0	480,0	528,0
Zużycie oleju napędowego, dm³/godz.	61,6	88,5	119,6	134,6

Źródło: opracowanie własne na podstawie [153]

Na podstawie powyższych założeń, zaproponowano równanie (6) umożliwiające określenie całkowitego poziomu emisji CO₂ wprowadzonej do atmosfery w wyniku zasilania jednostki wytwórczej olejem napędowym.

$$E_{ON} = \left(\frac{z_{ON} * \rho_{ON} * t}{1000} \right) * Q_{ON} * \left(\frac{W_{em_{ON}}}{1000} \right) * z \quad (6)$$

Gdzie:

E_{ON} – poziom emisji CO₂ do atmosfery w wyniku spalania oleju napędowego, tCO₂/rok,

z_{ON} – zużycie oleju napędowego, dm³/godz.,

ρ_{ON} – gęstość oleju napędowego, g/dm³,

Q_{ON} – wartość opałowa oleju napędowego, MJ/kg,

$W_{em_{ON}}$ – wskaźnik emisji CO₂ do atmosfery dla analizowanego paliwa, kgCO₂/MJ,

t – założony czas pracy urządzeń, godz./rok,

z – przyjęta liczba urządzeń, -.

Wykorzystując równanie (7), z uwagi na niższą względem oleju napędowego wartość opałową określono całkowitą ilość biopaliwa, wymaganego do zasilenia jednostki wytwórczej w analizowanym okresie czasu.

$$z_{PME} = \frac{Q_{ON} * z_{ON}}{Q_{PME}} * z * t \quad (7)$$

Gdzie:

z_{PME} – zapotrzebowanie na biopaliwo, dm³/rok,

z_{ON} – zużycie oleju napędowego, dm³/godz.,

Q_{ON} – wartość opałowa oleju napędowego, MJ/kg,

Q_{PME} – wartość opałowa oleju napędowego, MJ/kg,

t – założony czas pracy urządzeń, godz./rok,

z – przyjęta liczba urządzeń, -.

Na podstawie równań (6) i (7), określono różnicę emisji CO₂ do atmosfery wynikającą z zastąpienia oleju napędowego wyprodukowanym biopaliwem, co przedstawia równanie (8).

$$E_{PME} = Q_{PME} * z_{PME} * \left(\frac{\rho_{PME}}{1000} \right) * \left(\frac{W_{em_{PME}}}{1000} \right) \quad (8)$$

Gdzie:

E_{PME} – całkowita emisja CO₂ do atmosfery na biopaliwo, tCO₂/rok,

z_{PME} – zapotrzebowanie na biopaliwo, dm³/godz.,

ρ_{PME} – gęstość biopaliwa, g/dm³,

Q_{PME} – wartość opałowa oleju napędowego, MJ/kg,

$W_{em_{PME}}$ – wskaźnik emisji CO₂ do atmosfery dla biopaliwa, kgCO₂/MJ,

7.5. Produkcja zmodyfikowanych nośników energii

W poniższym podrozdziale przedstawiono metodykę prowadzenia doświadczenia badawczego polegającego na wykorzystaniu biomasy pochodzenia rolniczego, a także produktów powstałych w wyniku przeprowadzenia transestryfikacji oleju posmażalniczego do produkcji brykietów.

7.5.1. Charakterystyka stanowisk badawczych do analiz biopaliw stałych

7.5.1.1. Rozdrobnienie biomasy

Ze względu na formę pozyskanej biomasy, tj. balot słomy pszenicznej, jej dalsze wykorzystanie wymagało rozbicia balotu i rozdrobnienia słomy za pośrednictwem urządzeń mechanicznych. Na potrzeby doświadczenia, ustalono, że biomasa rozdrabniana będzie zgrubnie (BIO1) – za pośrednictwem rozdrabniacza bijakowego (rys. 17) przy jednokrotnym rozdrabnianiu, pośrednio (BIO2) – za pośrednictwem rozdrabniacza bijakowego przy trzykrotnym rozdrabnianiu oraz dokładnie (BIO3), tj. dwuetapowo – po rozdrabnianiu pośrednim (biomasa BIO1) biomasa rozdrobniono jednokrotnie z wykorzystaniem rozdrabniacza nożowego (rys. 19).



Rys. 19. Rozdrabniacz nożowy (z prawej) rozdrabniacz bijakowy (z lewej)
Źródło: opracowanie własne

Rozdrobniona biomasa z wykorzystaniem pyłoprzewodu pneumatycznego była transportowana i magazynowana w zamykanych workach.

7.5.1.2. Analiza sitowa biomasy

Analizę sitową otrzymanych frakcji biomasy wykonano za pośrednictwem przesiewacza wibracyjnego Retsch AS200 wyposażonego w zestaw sit umożliwiający określenie rozkładu wielkości cząstek rozdrobnionych biopaliw stałych do o rozmiarach zgodnych z normą [144].

Z każdej próbki rozdrobnionej biomasy pobrano i odważono z dokładnością 0,01 g próbki reprezentatywne o całkowitej masie 500,0 g. Przygotowany materiał umieszczono na górnym sicie przesiewacza wibracyjnego, górną powierzchnię sita zamknięto dekleklem i nastawiono czas przesiewania wynoszący 30 minut i uruchomiono przesiewacz.

Po zakończonym przesiewaniu, odsiew z poszczególnych sit zważono z dokładnością do 0,01 g.

Podając wynik badania określającego udział poszczególnych frakcji w badanej próbce, skorzystano ze wzoru (9):

$$F_n = \frac{m_{ob}}{m_{ab}} \cdot 100\% \quad (9)$$

gdzie:

F_n – procentowa zawartość frakcji, %,

m_{ob} – masa odsiewu, g,

m_{ab} – masa próbki biomasy wziętej do analizy, g.

7.5.1.3. Analiza techniczna biomasy

W trakcie wykonywania analiz biomasy dokonywano każdorazowo co najmniej 3 powtórzeń w obrębie danej wielkości fizyko-chemicznej. Uzyskiwaną wartość średnią uznawano za reprezentatywną dopiero w momencie uzyskania zbieżności wszystkich wartości w zakresie $\pm 1,0\%$ wartości średniej lub w zakresie błędu instrumentalnego stosowanego urządzenia. Ze względu na specyfikę badanego materiału oraz złożoność metodologii badawczej zrezygnowano z przeprowadzenia klasycznej analizy niepewności pomiarów przy określaniu ich właściwości fizyko-chemicznych.

Przedstawione w dalszej części pracy stanowią wartości średnie – uzyskane przy ww. wartości błędu pomiaru – i należy traktować je jako wartości reprezentatywne, uzyskane przy relatywnie wysokiej powtarzalności dokonywanych oznaczeń i dbałości o dokładność metody.

Takie podejście wydaje się być celowe w przypadku specyfiki prowadzonych oznaczeń, badanych materiałów oraz zakresów uzyskiwanych wartości.

7.5.1.3.1. Określenie zawartości wilgoci

Pomiar określający zawartość wilgoci wykonano na podstawie opracowanej normy [145] z wykorzystaniem suszarki laboratoryjnej, przedstawionej na rysunku 20.



Rys. 20. Suszarka laboratoryjna
Źródło: opracowanie własne

7.5.1.3.2. Określenie pozostałości po spopieleniu

Polska norma [146] określa metodę określenia zawartości części mineralnych powstających po spopieleniu. W tym celu, zgodnie z wymaganiami normy, w rozgrzanej komorze pieca laboratoryjnego do temperatury 550°C umieszczono zestaw naczynek zawierających określoną masę analizowanych próbek biomasy. Na rysunku 21 przedstawiono piec laboratoryjny do określania pozostałości po spopieleniu prób biopaliw.



Rys. 21. Piec laboratoryjny, firma Nabertherm
Źródło: opracowanie własne

Zawartość części mineralnych wyznaczono wykorzystując równanie (10):

$$AC = \frac{m_a - m_c}{m_m - m_c} \cdot 100\% \quad (10)$$

gdzie:

AC – zawartość części mineralnych w próbce paliwa, %,
 m_a – masa tygla z próbką biomasy po spoieleniu, g,
 m_m – masa tygla z próbką biomasy przed spoieleniem, g,
 m_c – masa pustego tygla, g.

7.5.1.3.3. Określenie ciepła spalania oraz wartości opałowej

Oznaczenie wielkości ciepła spalania biopaliwa, zgodnie z normą [147] polega na określeniu ilości ciepła wydzielającego się przy całkowitym spalaniu paliwa stałego w bombie kalometrycznej, w atmosferze tlenu w temperaturze 25°C, w odniesieniu do jednostki masy paliwa.

7.5.1.4. Określenie udziałów frakcji glicerynowej w biomasie

Na potrzeby niniejszej pracy badawczej, postanowiono określić masowy udział dodatku frakcji glicerynowej do rozdrobnionej biomasy. Glicerynę dodawano w udziale masowym w zakresie od 0% do 30% na jednostkę masową biomasy z krokiem wynoszącym 5,0%.

Dodawanie frakcji glicerynowej odbywało się za pośrednictwem stopniowego natrysku cieczy na powierzchnię paliwa, a następnie homogenizacji biomasy z gliceryną w obracającym się z prędkością 26 obr/min bębnie stalowym przez czas 30 minut.

7.5.1.5. Analiza fizykochemiczna uzyskanych nośników energii

Parametry energetyczne przygotowanych mieszanin biomasy oraz frakcji glicerynowej, traktowanych jako nośniki energii określono w zakresie:

- Zawartości wilgoci – zgodnie z rozdziałem (7.5.1.3.1),
- Zawartości popiołu – zgodnie z rozdziałem (7.5.1.3.2),
- Ciepła spalania i wartości opałowej – zgodnie z rozdziałem (7.5.1.3.3).

7.5.1.6. Brykietowanie biomasy

7.5.1.6.1. Przygotowanie próbek do badania - brykietowanie

Przygotowanie nośników energii, tj. brykietowanie przeprowadzono przy użyciu brykieciarki hydraulicznej ECOMEC s.l.r, model Standard, przedstawionej na rysunku 22. Ciśnienie brykietowania producent brykieciarki określił na 10,0 MPa. Przygotowany brykiet charakteryzował się cylindrycznym kształtem o średnicy 65,0 mm oraz zróżnicowanej długości (zależnej od wielkości frakcji wykorzystanej biomasy).



Rys. 22. Brykieciarka ECOMEC
Źródło: opracowanie własne

Brykieciarkę wykorzystano do wykonania brykietów z trzech frakcji rozdrobnionej biomasy (opisanych w rozdziale 7.5.1.1) bez zawartości frakcji glicerynowej.

7.5.1.6.2. Analiza wytrzymałości mechanicznej brykietu

Wytrzymałość mechaniczną spreparowanych nośników energii określono przy użyciu testera mechanicznego do badania parametrów jakościowych brykietu, produkcji firmy Łukomet, przedstawionego na rysunku 23.



Rys. 23. Urządzenie do określania wytrzymałości mechanicznej brykietu, prod. Łukomet
Źródło: opracowanie własne

Określenie stopnia destrukcji brykietów, zgodnie z normą [148] polegało na odważeniu spreparowanych nośników energii o masie całkowitej ok. 2 000 g i umieszczeniu ich w zamykanym bębnie urządzenia. Następnie zadaniu określonej liczby obrotów bębna w czasie – w tym przypadku 105 obrotów w czasie wynoszącym 300 sekund, a po zakończonej pracy urządzenia odseparowaniu nieuszkodzonych brykietów z bębna od pozostałości i zważeniu otrzymanych produktów. Analizę wykonano w pięciokrotnym powtórzeniu. Wytrzymałość mechaniczna brykietów określona została z wykorzystaniem równania (11):

$$T_b = \frac{m_{wb}}{m_{nb}} \cdot 100\% \quad (11)$$

gdzie:

T_b – trwałość brykietu, %,

m_{wb} – masa wejściowa próbki brykietu poddanego badaniu, g,

m_{nb} – masa nieuszkodzonych brykietów po przeprowadzonej próbie, g.

7.5.1.6.3. Analiza odporności brykietu na zrzut grawitacyjny

Badanie wytrzymałości brykietu za pośrednictwem zrzutu grawitacyjnego polegało na wybraniu 20 sztuk wyprodukowanego brykietu, a następnie z wysokości 200 cm zrzuceniu brykietu na jednolitą powierzchnię w postaci stalowej płyty o grubości 20mm.

Odporność brykietu na zrzut grawitacyjny określa się jako stosunek utraconej masy brykietu po zrzucie względem początkowej masy nośnika energii. Omówione kryterium parametru wytrzymałościowego brykietu opisuje równanie (12):

$$ZG = \frac{m_z}{m_p} \cdot 100\% \quad (12)$$

gdzie:

ZG – odporność brykietu na zrzut grawitacyjny, %,

m_z – masa końcowa pojedynczego brykietu po zrzucie grawitacyjnym, g,

m_p – masa początkowa pojedynczego brykietu przed zrzutem grawitacyjnym, g.

8. Wyniki badań

W poniższym rozdziale przedstawiono uzyskane rezultaty na etapie prowadzonych eksperymentów badawczych wraz z krótkim ich omówieniem.

8.1. Analiza jakościowa pozyskanego oleju posmażalniczego

8.1.1. Liczba kwasowa

Do przeprowadzenia analiz wykorzystano obie z zebranych próbek tłuszczów posmażalniczych. Na potrzeby niniejszej pracy rezultat oznaczenia liczby kwasowej próbki oleju pochodzące z restauracji fast-food oznaczono jako LK_{FF} , a próbki pochodzące z restauracji garmażeryjnej LK_{RG} .

W tabeli 14 przedstawiono uzyskane rezultaty z przeprowadzonych prób badawczych.

Tab. 14. Uzyskane wartości liczby kwasowej dla analizowanych próbek oleju posmażalniczego

Numer próby	LK_{FF} , mg KOH/g	LK_{RG} , mg KOH/g
1	0,324	1,155
2	0,307	1,165
3	0,362	1,162
Średnia	0,331	1,161

Źródło: opracowanie własne

Zgodnie z zapisami określonymi w Polskiej Normie [138] dopuszczalny, maksymalny stopień hydrolizy tłuszczu dla oleju palmowego nie powinien przekroczyć wartości wynoszącej 0,3 mg wodorotlenku potasu potrzebnej do zobojętnienia kwasów tłuszczowych zawartych w 1,0 g badanego tłuszczu.

W przypadku analizowanych próbek, oba materiały bazowe charakteryzowały się przekroczonym parametrem liczby kwasowej. Tym samym, na podstawie uzyskanych rezultatów określenia LK, do przeprowadzenia reakcji transestryfikacji wybrano jeden typ oleju – pochodzący z obróbki produktów spożywczych na cele garmażeryjne (LK_{RG}). Wyższa wartość oznaczonej liczby kwasowej, świadczy o zebraniu materiału badawczego nie nadającego się do dalszej obróbki termicznej produktów spożywczych.

8.1.2. Liczba nadtlenkowa

Do przeprowadzenia analiz wykorzystano obie z zebranych próbek tłuszczów posmażalniczych. Na potrzeby niniejszej pracy rezultat oznaczenia liczby nadtlenkowej próbki

oleju pochodzące z restauracji fast-food oznaczono jako LOO_{FF}, a próbki pochodzące z restauracji garmazeryjnej LOO_{RG}

W poniższej tabeli (tabela 15) przedstawiono uzyskane rezultaty oznaczenia liczby nadtlenkowej z przeprowadzonych prób badawczych.

Tab. 15. Uzyskane wartości liczby nadtlenkowej dla analizowanych próbek oleju posmażalniczego

Próba	LOO _{FF} , mmol O ₂ ⁻² / kg tł.	LOO _{RG} , mmol O ₂ ⁻² / kg tł.
1	5,331	7,139
2	4,439	7,357
3	4,930	7,382
Średnia	4,900	7,293

Źródło: opracowanie własne

Zakres maksymalnych dopuszczalnych wartości LOO w oleju palmowym zgodnie z [139] nie może przekraczać wartości równej 5,0. W jednej z oznaczanych prób przekroczono dopuszczalny poziom dla liczby nadtlenkowej. W próbce oleju pochodzącego z restauracji typu fast-food wynik analizy był na pograniczu dalszego wykorzystywania produktu do celów produkcji spożywczej.

Uzyskane rezultaty jednoznacznie stwierdzają, że tłuszcz LOO_{RG} charakteryzuje się wyższym wskaźnikiem utlenienia (zjelczenia) tłuszczu, co jednoznacznie definiuje analizowany tłuszcz jako odpad wykluczający jego dalsze zastosowanie przy obróbce termicznej produktów spożywczych. Na podstawie przeprowadzonego oznaczenia zakwalifikowano niniejszy odpad do dalszych analiz. Energochłonność procesu oraz opłacalność ekonomiczna procesu transestryfikacji

8.2. Analiza jakościowa wyprodukowanych biopaliw płynnych

W poniższym rozdziale przedstawiono uzyskane rezultaty z przeprowadzonych prób laboratoryjnych związanych z wyprodukowaniem biopaliw oraz ich analizę jakościową.

8.2.1. Analiza jakościowa (chromatograficzna) uzyskanych biopaliw

Na potrzeby określenia stopnia konwersji, tj. ilości oleju palmowego przereagowanego w estry metylowe i etylowe wyższych kwasów tłuszczowych podczas transestryfikacji po wykonaniu 108 prób transestryfikacji palmowego oleju posmażalniczego, w pierwszym kroku wytypowano wszystkie konfiguracje zmiennych procesowych dla których wartość produkcji

saponifikatu nie wystąpiła, a następnie, z wykorzystaniem metod chromatograficznej, opisanej w punkcie 7.4.3, określono zawartość estrów w estrach. Wszystkie przywołane konfiguracje zmiennych projektowych prezentuje tabela 16.

Tab. 16. Wykaz najkorzystniejszych konfiguracji zmiennych projektowych względem średnich uzysków produkcji bioestrów

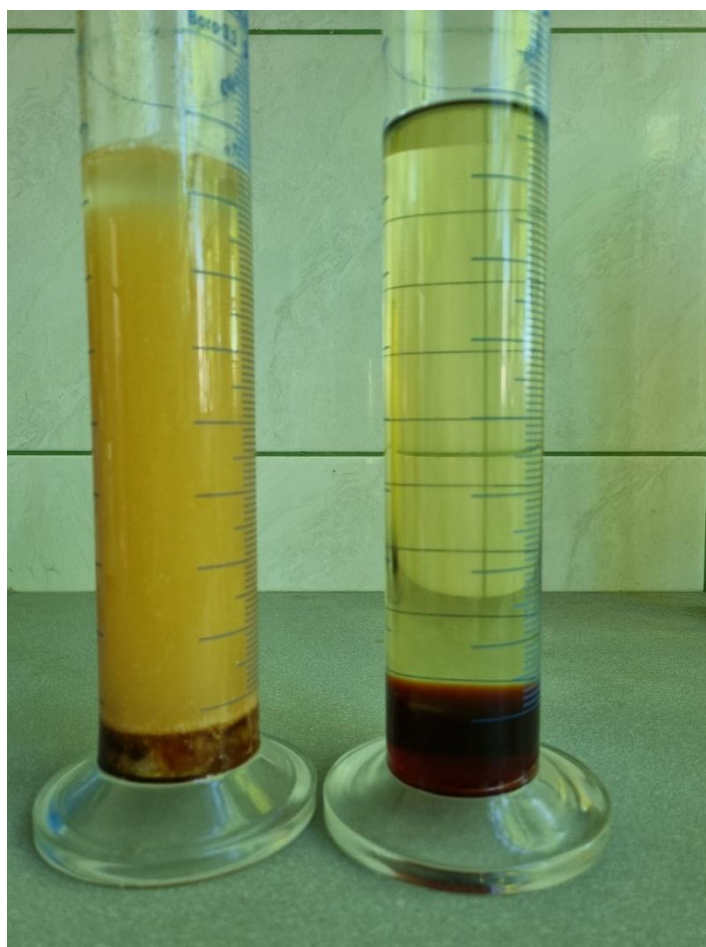
Lp.	Konfiguracja	Wartość średnia uzyskanych wyników		Ilość uzyskanych estrów względem zastosowanego oleju, % m/m
		Udział produktów ubocznych, %	Udział saponifikatu w produktach ubocznych, %	
1	Metylowy KOH 50°C 3:1 1,5%	15,74%	0,00%	96,60%
2	Metylowy KOH 40°C 3:1 1,5%	15,87%	0,00%	97,20%
3	Metylowy KOH 40°C 3:1 1,0%	15,34%	0,00%	96,80%
4	Metylowy KOH 50°C 3:1 1,0%	15,26%	0,00%	95,50%
5	Etylowy NaOH 40°C 6:1 0,5%	10,51%	0,00%	63,50%
6	Etylowy NaOH 50°C 6:1 0,5%	11,88%	0,00%	69,60%
7	Metylowy NaOH 50°C 6:1 0,5%	13,55%	0,00%	85,40%
8	Etylowy KOH 50°C 6:1 1,0%	12,15%	0,00%	76,40%
9	Etylowy KOH 40°C 6:1 1,0%	12,67%	0,00%	77,80%
10	Metylowy NaOH 40°C 3:1 0,5%	14,37%	0,00%	87,90%
11	Etylowy KOH 40°C 3:1 0,5%	11,99%	0,00%	71,60%
12	Etylowy KOH 50°C 6:1 1,5%	13,22%	0,00%	80,50%
13	Etylowy NaOH 50°C 3:1 0,5%	12,02%	0,00%	72,90%
14	Etylowy KOH 50°C 3:1 0,5%	12,11%	0,00%	74,90%
15	Etylowy KOH 40°C 6:1 1,5%	12,88%	0,00%	79,60%
16	Etylowy NaOH 40°C 3:1 1,0%	14,12%	0,00%	86,10%
17	Etylowy KOH 50°C 3:1 1,0%	13,87%	0,00%	85,60%
18	Etylowy KOH 40°C 3:1 1,5%	13,42%	0,00%	83,60%
19	Etylowy KOH 50°C 3:1 1,5%	13,63%	0,00%	85,30%
20	Etylowy NaOH 50°C 3:1 1,0%	14,24%	0,00%	87,20%

Zródło: opracowanie własne

W powyższej tabeli zestawiono przeprowadzone konfiguracje procesowe, w których produkcja osadu mydlanego nie wystąpiła. Wśród wszystkich 20 prób, zdecydowaną większość, tj. 70% (14 z 20 prób), stanowiły konfiguracje wykorzystujące alkohol etylowy. Pozostałe 6 kombinacji w swoim składzie zawierało alkohol metylowy. Podział prób, ze względu na rozkład temperaturowy był podobny we wszystkich oknach temperaturowych, z wyłączeniem temperatury 30°C, gdzie w żadnej z prób nie został wyeliminowany saponifikat. W temperaturze 40°C wystąpiło 9, a w 50°C – 11 powtórzeń.

W ramach badania chromatograficznych estrów PME i oleju palmowego ustawiono zakres identyfikacji estrów kwasów tłuszczowych począwszy od C10:0, czyli estry kwasu kaprynowego, aż do C:24.1, czyli estru kwasu nerwonowego. Co istotne jedynie próby wykorzystujące alkohol metylowy pozwoliły uzyskać ponad 96,5% zawartość estrów w estrach, a tym samym, dla trzech prób spełniono minimalny poziom zawartości estrów, wynikający z normy PN-EN 14214. Próbę (Metylowy KOH 40°C 3:1 1,5), wyróżnioną pogrubioną czcionką, z uwagi na najwyższy stopień przereagowania (97,2 % m/m) potraktowano jako referencyjną w dalszych analizach. Jest to o tyle istotne, że wszystkie próby przekraczające poziom 96,5% estrów w estrach pełnoprawnie nazwać można biodiesłem i stosować jako samodzielne paliwo lub też jako biokomponent stanowiący dodatek do oleju napędowego i w wyniku blendowania paliw uzyskać biopaliwa typu „B”.

Na rysunku 24, przedstawiono zdjęcie ukazujące dwa cylindry miarowe w temperaturze 35°C, zawierające wytworzone biopaliwo z oleju palmowego dla różnych parametrów procesowych.



Rys. 24. Cylindry miarowe zawierające produkty transestryfikacji osiągnięte dla różnych parametrów procesowych
Źródło: opracowanie własne

W lewej części zdjęcia, zaobserwować można próbkę biodiesla PME, o konfiguracji referencyjnej (Metylowy KOH 40°C 3:1 1,5). Próbka charakteryzuje się łatwo rozpoznawalnymi dwiema frakcjami cieczy – w dolnej części, prezentuje się grawitacyjnie oddzielona frakcja glicerynowa, a powyżej niej klarowna, o słomkowej barwie, niezawierająca wtrąceń konglomeratów mydła, frakcja biodiesla. Z prawej strony zauważalna jest próba przeprowadzenia transestryfikacji w temperaturze 40°C, w obecności alkoholu etylowego, ze znacznym nadmiarem katalizatora NaOH (1,5%) oraz wysokim udziałem molowym alkoholu (9:1). Z uwagi na zastosowanie zbyt dużej ilości mieszaniny katalitycznej względem tłuszczu nie uzyskano odpowiedniej jakości biopaliwa oraz bezpowrotnie utracono olej posmażalniczy.

8.2.2. Gęstość biopaliw

Pomiar gęstości zarówno przygotowanego biopaliwa PME, jak i paliw będących w obrocie towarowym RME oraz oleju napędowego, a także frytury palmowej, będącej wyjściowym materiałem do badań przeprowadzono zgodnie z metodyką przedstawioną w rozdziale 7.4.4. Uzyskane rezultaty zaprezentowano w tabeli 17.

Tab. 17. Gęstość badanych biopaliw oraz frytury palmowej

Rodzaj paliwa	Temperatura, °C	Gęstość, g/dm ³
Biodiesel PME B100	25°C	875,353
Biodiesel RME B100		871,264
Olej napędowy VERVA B0		822,476
Olej palmowy (frytura)	40°C	916,147

Źródło: opracowanie własne

Na podstawie powyższych danych jednoznacznie można stwierdzić, że wyselekcjonowana do analiz próba biodiesla PME B100 oraz biodiesel RME B100 spełniają parametry jakościowe objęte normą PN-EN 14214, tj. zawierają się w zakresie 860,0 – 900,0 g/dm³. Olej napędowy Verva, jako paliwo niezawierające w swoim składzie udziału biokomponentów, cechuje się najniższą gęstością. Przekroczenie granicznych wartości gęstości dla biopaliw jest czynnikiem eliminującym ich dalsze wykorzystanie jako paliwo napędowe w silnikach wysokoprężnych z uwagi na zwiększone ryzyko powstawania sadzy oraz nagaru w komorze silnika, powodując obniżenie wydajności pracy jednostki napędowej oraz przyczyniając się do wzrostu emisji szkodliwych substancji do środowiska w wyniku spalania paliw niskiej jakości.

Gęstość oleju palmowego (frytury) została określona w temperaturze 40°C z uwagi na fakt, iż wysoka zawartość kwasu palmitynowego w tym tłuszczu powoduje, że w temperaturze pokojowej olej ten przybiera stały stan skupienia. Uzyskana wartość gęstości dla wyjściowego materiału badawczego była najwyższa (916,15 g/dm³) i przekraczała dopuszczalny zakres dla tego parametru paliwowego objętego normami.

8.2.3. Lepkość kinematyczna biopaliw

Na podstawie wytycznych określonych przez normę PN-EN ISO 3104, określono parametr lepkości kinematycznej dla badanych biopaliw PME oraz RME, oleju napędowego oraz frytury palmowej. Rezultaty przedstawiono w tabeli 18.

Tab. 18. Lepkość kinematyczna analizowanych paliw

Rodzaj paliwa	Lepkość kinematyczna, mm²/s
Biodiesel PME B100	4,78
Biodiesel RME B100	4,36
Olej napędowy Verva B0	3,68
Olej palmowy (frytura)	64,47

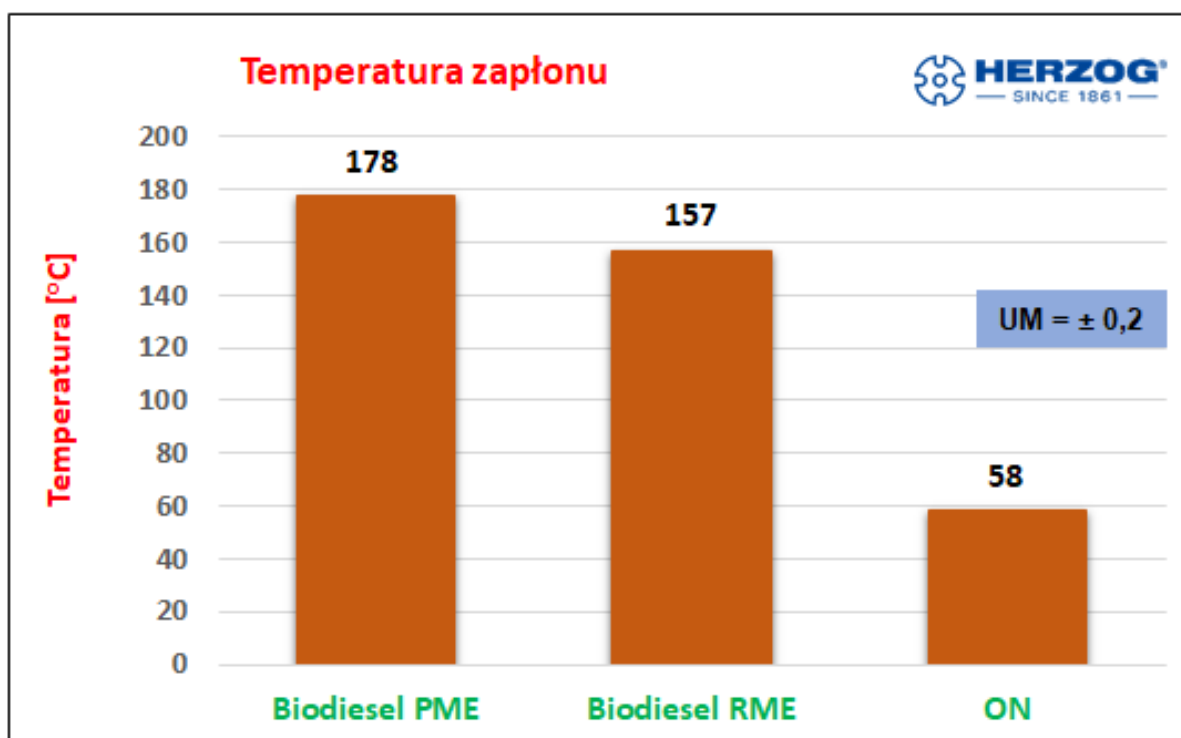
Źródło: opracowanie własne

Jednym z podstawowych parametrów decydujących o zdolności zasilania silników wysokoprężnych biopaliwami jest lepkość kinematyczna. Oznaczenie to, wykorzystuje się do określenia oporu przepływu cieczy na skutek oddziaływania siły grawitacji. Wartość wyznaczono w temperaturze 40°C i dla standardowego oleju napędowego, zgodnie ze znanymi właściwościami tego typu paliw, była najniższa. Parametr dla biodiesli oscyluje w zbliżonej temperaturze, co też potwierdza zdolność do eksploatacji tego rodzaju paliwa w okresie dodatnich temperatur otoczenia, nie powodując tym samym wzmożonej trudności pracy układu pompy paliwowej czy też wtryskiwaczy, przyczyniając się tym samym to gorszej pracy jednostki napędowej.

8.2.4. Temperatura zapłonu biopaliw

Kolejnym z określonych parametrów była temperatura zapłonu, której wartość dla wytypowanego biopaliwa PME B100, została wyznaczona zgodnie z wytycznymi przedstawionymi w rozdziale 7.4.6, metodą Pensky Martens, z wykorzystaniem półautomatycznego aparatu HFP 380 firmy Herzog. Ponadto, celem porównania wykonano

oznaczenia temperatury zapłonu dla próbki biodiesla RME B100 oraz tradycyjnego oleju napędowego Verva. Uzyskane rezultaty przedstawia poniższy rysunek.



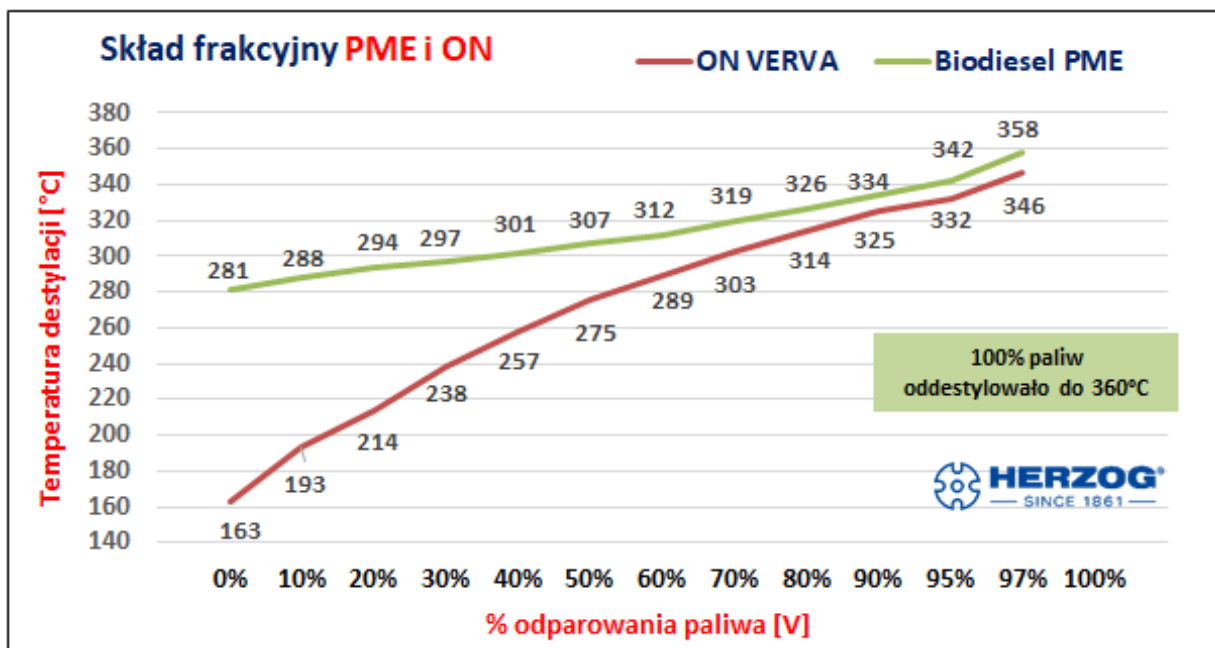
Rys. 25. Porównanie wartości temperatury zapłonu dla biodiesli PME B100 i RME B100 oraz dla oleju napędowego
Źródło: opracowanie własne

Temperatura zapłonu, czyli najniższa wartość temperatury, dla której analizowana substancja wydziela produkty gazowe wystarczające do wytworzenia z powietrzem mieszaniny palnej przy zbliżeniu płomienia jest najniższa dla typowego oleju napędowego, nie zawierającego domieszek biokomponentów i wynosi 58°C. Najwyższe wartości, aczkolwiek zgodne z zapisami europejskiej oraz amerykańskiej normy paliwowej uzyskuje się odpowiednio dla biodiesli PME (178°C) oraz RME (157°C).

8.2.5. Skład frakcyjny biopaliw (krzywa destylacji)

Określenie składu frakcyjnego biopaliw jest jednym z najważniejszych wskaźników obejmujących wpływ jakości paliwa na pracę jednostki napędowej. Precyzyjne określenie krzywej destylacji pozwala przewidzieć zachowanie się spalanego paliwa w jednostce napędowej podczas jej eksploatacji, tj. m.in. występowanie niecałkowitego i niepełnego spalania w komorze, powstawanie sadzy i nagaru czy też wpływ zastosowanego paliwa na łatwość rozruchu jednostki napędowej.

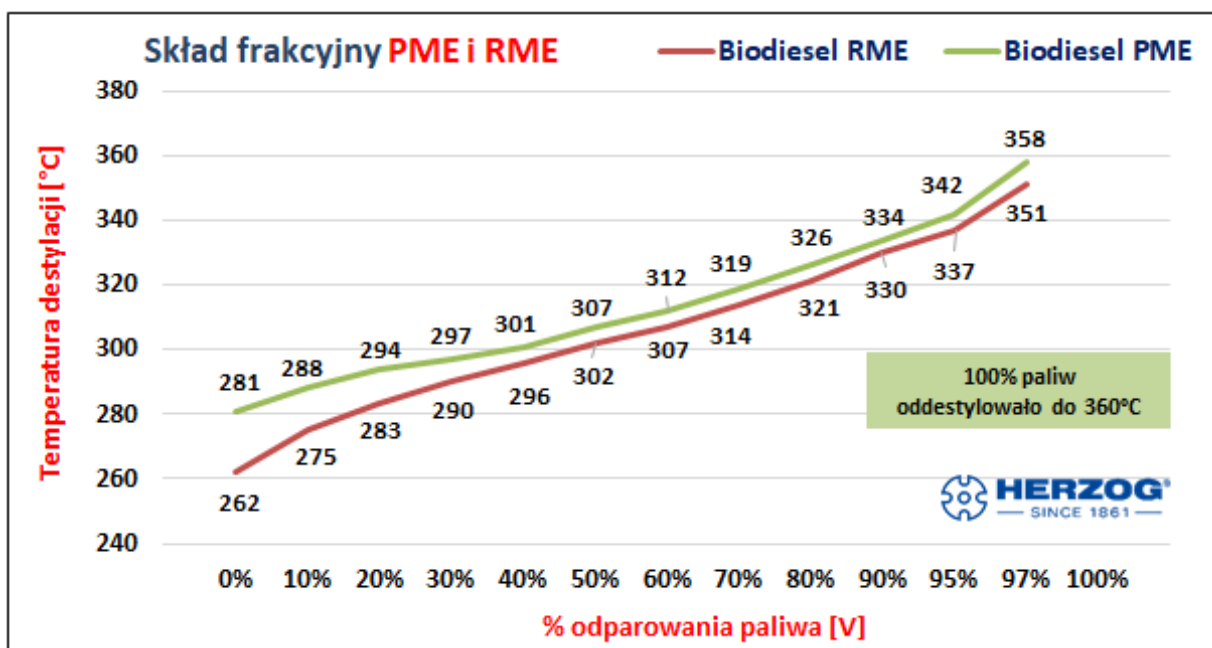
W tym celu na rysunku 26 porównawczo przeanalizowano skład frakcyjny wytypowanej próbki PME względem oleju napędowego.



Rys. 26. Krzywa destylacji oleju napędowego Verva oraz biodiesla PME B100
Źródło: opracowanie własne

Zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie [143] 100% objętości analizowanego paliwa musi oddestylować do momentu osiągnięcia temperatury destylacji nie przekraczającej wartości granicznej, wynoszącej 360°C. Pomimo zdecydowanie odmiennych przebiegów krzywych destylacji dla ON i PME w obu przypadkach wymóg ten został spełniony. Olej napędowy, charakteryzujący się wyższą zawartością lekkich frakcji, rozpoczął destylację w znacznie niższej temperaturze (ok. 163°C) w porównaniu do biodiesla PME. Świadczy to o wyższej elastyczności pracy silnika zasilanego ON w niższej temperaturze. Ważnym zauważeniem jest fakt, iż koniec destylacji obu paliw przypada poniżej temperatury 360°C. W przypadku gdyby wyprodukowane biopaliwo z oleju palmowego nie odparowało w całości, świadczyłoby to o występowaniu w próbce paliwa pozostałości frakcji mono- i di-glicerydów powstałych w wyniku uzyskania niedostatecznie dobrego stopnia konwersji estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych. Ich występowanie powodowałoby brak dopalania paliwa w komorze spalania, co w efekcie końcowym spowodować by mogło uszkodzenie wtryskiwaczy lub nawet całej jednostki napędowej.

Rysunek 27 prezentuje analizę porównawczą krzywej destylacji biopaliw z estrów metylowych oleju palmowego (PME) względem oleju roślinnego (RME).

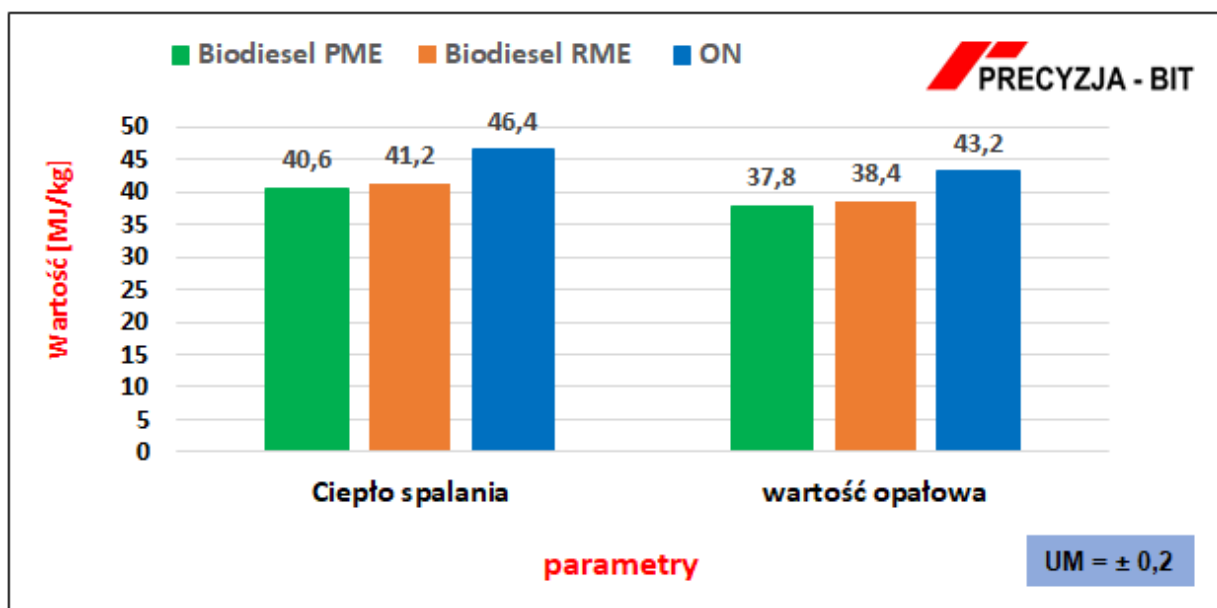


Rys. 27. Krzywa destylacji biodiesla PME B100 oraz RME B100
 Źródło: opracowanie własne

Analizując powyższe krzywe destylacji biopaliw powstałych z tłuszczów roślinnych stwierdzić można, że właściwości chemiczne biodiesla RME oraz PME są do siebie zbliżone. Przyczynia się do osiągnięcia podobnych poziomów odparowania paliwa przy uzyskaniu porównywalnych poziomów temperatury destylacji. Podobnie jak w przypadku destylacji oleju napędowego całkowita objętość biopaliw oddestylowała przed osiągnięciem temperatury granicznej na poziomie 360°C, potwierdzając tym samym prawidłowość przeprowadzonego procesu transestryfikacji.

8.2.6. Ciepło spalania i wartość opałowa

Na rysunku 28 porównawczo zaprezentowano uzyskane wartości ciepła spalania oraz wartości opałowej, wyznaczone zgodnie z wytycznymi, przedstawionymi w rozdziale 7.4.8.



Rys. 28. Ciepło spalania i wartość opałowa badanych prób paliw
 Źródło: opracowanie własne

Jak wynika z umieszczonego powyżej wykresu porównawczego, zarówno ciepło spalania (46,4 MJ/kg) jak i wartość opałowa (43,2 MJ/kg) dla oleju napędowego są najwyższe. Uzyskany poziom ciepła spalania dla obu prób biodiesli jest do siebie zbliżony i osiąga odpowiednio 41,2 MJ/kg (dla RME) oraz 40,6 MJ/kg (dla RME). Podobna sytuacja występuje w przypadku wartości opałowej 38,4 MJ/kg (dla RME) oraz 37,8 MJ/kg (dla RME).

Przyczyną takiego stanu jest fakt, że biopaliwa w swojej strukturze zawierają więcej cząsteczek tlenu oraz co się z tym wiąże proporcjonalnie mniej cząsteczek węgla i wodoru, będących cząstkami palnymi o wysokim parametrze energetycznym. Uzyskane wyniki w sposób jednoznaczny wskazują wymóg dostarczenia o ponad 10% większego strumienia biodiesla do jednostki napędowej, względem oleju napędowego, w celu zapewnienia jednakowych osiągnięć.

8.2.7. Energochłonność procesu transestryfikacji

W tabelach 18 i 19 zestawiono średnie zużycie energii elektrycznej na cykl w zależności od stosowanej temperatury procesowej przez wytrząsarkę z łaźnią wodną, w której realizowano badania w skali laboratoryjnej oraz średnie koszty zakupu poszczególnych odczynników wykorzystywanych w procesie. Cykl badawczy obejmował wprowadzenie do reaktorów sumarycznej objętości 1,0 dm³ oleju posmażalniczego.

Tab. 19. Zużycie energii elektrycznej w zależności od temperatury procesowej w wytrząsarce z łaźnią wodną

Temperatura prowadzenia procesu	Zużycie energii elektrycznej, kWh/cykl
30°C	0,73
40°C	0,89
50°C	1,05

Źródło: opracowanie własne

Tab. 20. Koszty odczynników wykorzystywanych w reakcji transestryfikacji

Typ odczynnika	Koszt jednostkowy, zł/kg / zł/dm³
Wodorotlenek potasu	34,97
Wodorotlenek sodu	31,36
Alkohol metylowy	14,16
Alkohol etylowy (wg. alchem)	174,18
Alkohol etylowy (wg. cen detalicznych)	89,99

Aktualizacja cen na 25.04.2023 (www.alchem.pl)

Źródło: opracowanie własne

Na podstawie danych zamieszczonych w tabelach: Tab. 16, Tab. 19, Tab. 20 oraz równania (5) podjęto się próby określenia jednostkowego kosztu produkcji bioestrów w zwiększonej skali, wykorzystując do tego celu opisaną metodykę produkcji w skali laboratoryjnej. Do określenia wskaźnika opłacalności ekonomicznej założono: koszt energii elektrycznej – 850 zł/MWh, objętość wykorzystywanego oleju posmażalniczego – 50,0 dm³, koszt pozyskania zużytego oleju – 0,0 zł/dm³, koszt alkoholu etylowego przyjęto wg. dostępnych cen detalicznych. Uzyskane rezultaty przedstawiono w tabeli 20, klasyfikując je rosnąco od najtańszych do najdroższych.

Tab. 21. Zestawienie wskaźników opłacalności ekonomicznej procesu względem stosowanych konfiguracji procesowych

Lp.	Konfiguracja	Wartość średnia uzyskanych wyników			Zawartość estrów, % m/m	Wskaźnik opłacalności ekonomicznej procesu, zł/dm ³
		Udział frakcji estrów, %	Udział produktów ubocznych, %	Udział saponifikatu w produktach ubocznych, %		
1	Metylowy KOH 40°C 3:1 1,0%	84,66%	15,34%	0,00%	96,80%	3,09
2	Metylowy KOH 50°C 3:1 1,0%	84,74%	15,26%	0,00%	95,50	3,25
3	Metylowy KOH 40°C 3:1 1,5%	84,13%	15,87%	0,00%	97,20%	3,32
4	Metylowy KOH 50°C 3:1 1,5%	84,26%	15,74%	0,00%	96,60%	3,47
5	Metylowy NaOH 40°C 3:1 0,5%	83,79%	16,21%	0,00%	87,90%	3,66
6	Metylowy NaOH 50°C 6:1 0,5%	83,60%	16,40%	0,00%	85,40%	4,86
7	Etylowy KOH 40°C 3:1 0,5%	84,47%	15,53%	0,00%	71,60%	17,30
8	Etylowy KOH 50°C 3:1 0,5%	84,66%	15,34%	0,00%	74,90%	17,42
9	Etylowy NaOH 50°C 3:1 0,5%	84,36%	15,64%	0,00%	72,90%	17,46
10	Etylowy NaOH 50°C 3:1 1,0%	84,76%	15,24%	0,00%	87,20%	17,57
11	Etylowy NaOH 40°C 3:1 1,0%	83,94%	16,06%	0,00%	86,10%	17,58
12	Etylowy KOH 40°C 3:1 1,5%	84,58%	15,42%	0,00%	83,60%	17,69
13	Etylowy KOH 50°C 3:1 1,0%	84,01%	15,99%	0,00%	85,60%	17,77
14	Etylowy KOH 50°C 3:1 1,5%	84,37%	15,63%	0,00%	85,30%	17,90
15	Etylowy NaOH 40°C 6:1 0,5%	83,99%	16,01%	0,00%	63,50%	23,94
16	Etylowy NaOH 50°C 6:1 0,5%	84,12%	15,88%	0,00%	69,60%	24,07
17	Etylowy KOH 40°C 6:1 1,0%	84,21%	15,79%	0,00%	77,80%	33,81
18	Etylowy KOH 50°C 6:1 1,0%	83,85%	16,15%	0,00%	76,40%	34,11
19	Etylowy KOH 50°C 6:1 1,5%	84,27%	15,73%	0,00%	80,50%	34,15
20	Etylowy KOH 40°C 6:1 1,5%	83,77%	16,23%	0,00%	79,60%	34,19

Źródło: opracowanie własne

Powyższa analiza pozwala na stwierdzenie, że największy wpływ na koszt jednostkowy produkowanych bioestrów ma typ oraz ilość zastosowanego alkoholu jako substratu w reakcji transestryfikacji oleju posmażalniczego. Zauważalny jest wpływ różnicy kosztów pomiędzy alkoholem metylowym, a etylowym na końcowy wskaźnik opłacalności ekonomicznej. Ponad 4ro krotnie wyższa różnica w kosztach uzyskania produktu końcowego dla prób wykonanych

z wykorzystaniem alkoholu etylowego względem metanolu jest wprost proporcjonalna do różnicy cen zakupu obu typu substratów. Fakt ten kształtuje wszystkie konfiguracje wykorzystujące alkohol metylowy w ścisłej czołówce przeprowadzonej kalkulacji. Kolejnym, istotnym wskaźnikiem mającym wpływ na cenę końcową jest pokrycie kosztów energii elektrycznej wymaganych do zapewnienia ciągłości procesu. Kluczowy, z punktu opłacalności niniejszych analiz jest fakt, iż próby wykonywane były w skali laboratoryjnej, cechującej się najwyższym jednostkowym zużyciem energii. Wraz ze wzrostem skali produkcyjnej spodziewane jest zmniejszenie nakładów finansowych wynikające ze zużycia energii elektrycznej. Równie istotny, aczkolwiek najmniejszy z analizowanych trzech czynników, wpływ, z uwagi na niską cenę jednostkową katalizatora ma udział masowy oraz typ wykorzystywanych w procesie wodorotlenków. Wraz ze wzrostem ilości wykorzystywanego katalizatora w analizowanych konfiguracjach, zauważono tendencję wzrostową jednostkowych kosztów produkcji.

Obecny koszt zakupu konwencjonalnych paliw napędowych wynosi: 5,19 zł/dm³ dla benzyny bezołowiowej Pb95 oraz 5,09 zł/dm³ dla oleju napędowego Ekodiesel (ceny netto na podstawie cen hurtowych paliw PKN Orlen na dzień 25.04.2023).

Kluczowe znaczenie dla całej analizy opłacalności ekonomicznej ma koszt pozyskania surowca. W analizowanym przypadku, założono, że surowiec w postaci oleju posmażalniczego, przeznaczony jako główny wsad do transestryfikacji jest pozyskiwany bezkosztowo na potrzeby wykonania niniejszych analiz. Zestawiając wyniki zaprezentowane w tabeli 21 oraz średnie koszty zakupu paliw napędowych, stwierdzono, że przy poniesieniu kosztów na poziomie nieprzekraczającym 1,50 zł/dm³ w celu pozyskania surowca w postaci oleju posmażalniczego, produkcja bioestrów na własny użytek będzie uzasadniona ekonomicznie.

8.2.8. Analiza ekonomiczna procesu transestryfikacji w skali makro

W oparciu o wytyczne badawcze, przedstawione w rozdziale 7.4.2 oraz wyniki zaprezentowane w tabeli 20, obejmujące wpływ zmiennych czynników procesowych na efektywność reakcji transestryfikacji w skali laboratoryjnej postanowiono częściowo powtórzyć próby badawcze przy zastosowaniu stanowiska do produkcji estrów kwasów tłuszczowych o zwiększonych możliwościach produkcyjnych. W tym celu wykorzystano stanowisko badawcze przedstawione na Rys. 11, a wsad do reaktora wynosił 10 dm³ oleju posmażalniczego.

Tab. 22. Wydajność procesu transestryfikacji w skali makro

Lp.	Konfiguracja	Wartość średnia uzyskanych wyników		Wskaźnik opłacalności ekonomicznej procesu, zł/dm ³
		Udział produktów ubocznych, %	Udział saponifikatu w produktach ubocznych, %	
1	Metylowy KOH 40°C 3:1 1,5%	15,91%	0,00%	2,75
2	Metylowy KOH 40°C 3:1 1,0%	15,67%	0,00%	2,54
3	Etylowy NaOH 50°C 3:1 1,0%	16,28%	0,00%	17,17
4	Etylowy KOH 40°C 3:1 0,5%	16,31%	0,00%	16,90

Źródło: opracowanie własne

Na podstawie rezultatów przedstawionych w tabeli 21, wywnioskowano, że zwiększenie skali nie przyczynia się do powstawania saponifikatu. Zauważono, że zmiana zastosowanego reaktora procesowego przyczyniła się do zmniejszenia wskaźnika opłacalności ekonomicznej procesu w wyniku zmniejszenia zużycia energii elektrycznej wymaganej do zasilania urządzeń technologicznych. Ponadto stwierdzono nieznaczne wahania wydajności efektywności produkcji bioestrów, co stanowi i potwierdza poprawność zastosowania wybranej metody badawczej.

8.2.9. Efekt ekologiczny zastąpienia oleju napędowego biodieslem

Bazując na rzeczywistych danych technicznych oraz założeniach przedstawionych w rozdziale 7.4.9 oraz równaniach 6, 7 i 8, w tabeli 23, zaprezentowano uzyskane rezultaty analizy potencjalnego do uzyskania efektu ekologicznego zastąpienia oleju napędowego wyprodukowanym biodieslem w zależności od różnych poziomów obciążenia jednostki wytwórczej.

Tab. 23. Wpływ zmiany obciążenia jednostek wytwórczych zasilanych biodiesłem na ograniczenie emisji CO₂ do atmosfery

Parametr	Uzyskana wartość			
	50,0 %	75,0 %	100,0 %	110,0 %
Obciążenie agregatu, %	50,0 %	75,0 %	100,0 %	110,0 %
Moc elektryczna, kW	240	360	480	528
Zużycie oleju napędowego, dm³/rok	431 200	619 500	837 200	942 200
Poziom emisji CO₂ dla oleju napędowego, tCO₂/rok	1 135,282	1 631,047	2 204,217	2 480,666
Zużycie biopaliwa, dm³/rok	492 800	708 000	956 800	1 076 800
Poziom emisji CO₂ dla biopaliwa, tCO₂/rok	420,693	604,4049	816,8003	919,2418
Różnica, tCO₂/rok	714,5894	1 026,642	1 387,417	1 561,424
Koszt zbytych uprawnień EU ETS, EUR/rok	60 890,16	87 480,18	118 221,8	133 049
Koszt zbytych uprawnień EU ETS, zł/rok	280 094,73	402408,83	543 820,29	612 025,17

Źródło: opracowanie własne

Na podstawie powyższej analizy oszacowano ograniczenie emisji dwutlenku węgla do atmosfery w wyniku zastąpienia paliwa zasilającego agregat prądowłórczy. Dla analizowanego studium przypadku określono, że zasilanie biopaliwem, pomimo konieczności doprowadzenia większej ilości biopaliwa o 12,5% względem oleju napędowego jest korzystniejsze do środowiska, przyczyniając się do ograniczenia od ok. 715 tCO₂ w skali roku dla jednostki wytwórczej charakteryzującej się niskim obciążeniem pracy, do ok. 1 400 tCO₂/rok przy pełnym obciążeniu agregatu. Działanie takie uprawnia do zbycia uprawnień handlu emisjami EU ETS, przyczyniając się do uzyskania rocznego zysku na poziomie od ok. 280 tys. zł do ok. 612 tys. zł – w zależności od stopnia obciążenia jednostki wytwórczej.

8.3. Analiza jakościowa wyprodukowanego nośnika energii – biopaliwo stałe

8.3.1. Analiza jakościowa paliwa biomasowego

8.3.1.1. Analiza techniczna biomasy

Wykorzystując w rozdziale (7.5.1.3) wytyczne, określono podstawowe parametry energetyczne słomy pszenicznej. Przedstawione w tabeli 24 wartości ukazują właściwości energetyczne analizowanej biomasy w stanie roboczym.

Tab. 24. Właściwości energetyczne biomasy pochodzenia rolniczego

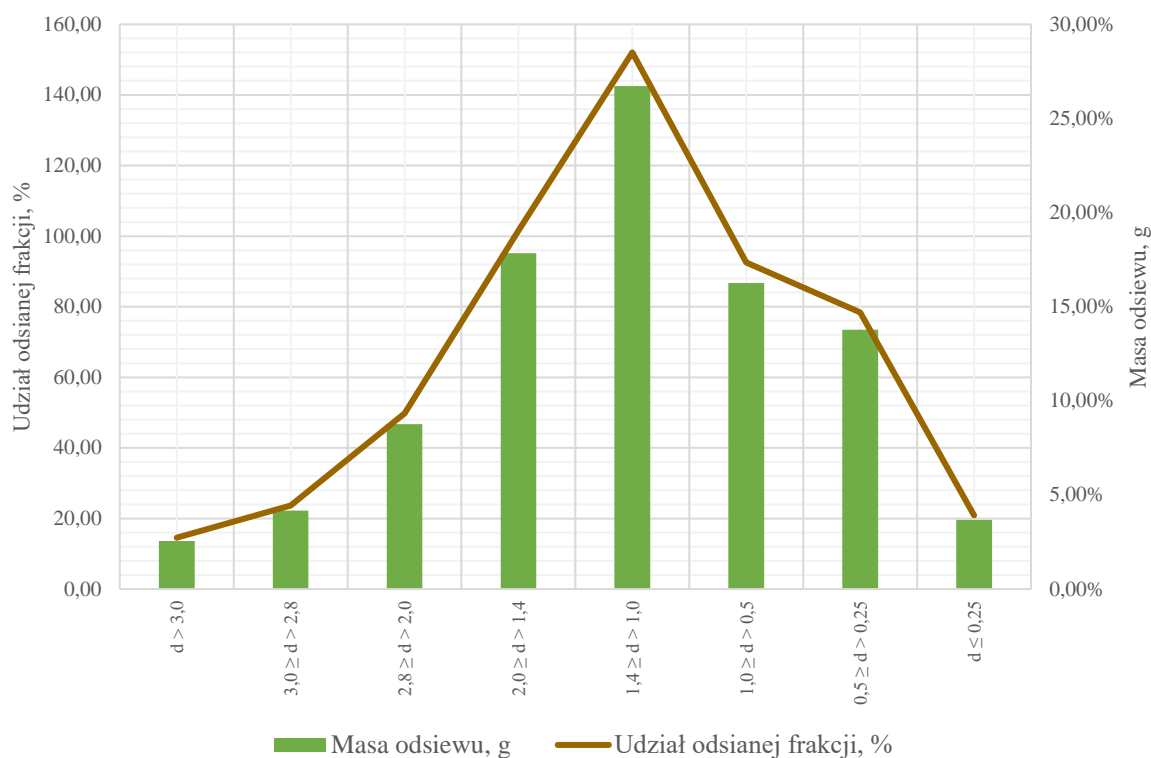
Parametr energetyczny badanego paliwa	BIO
Zawartość wilgoci, %	8,31
Zawartość popiołu, %	12,69
Wartość opałowa, MJ/kg	14,31

Źródło: opracowanie własne

Słoma wykorzystywana do celów energetycznych charakteryzować się powinna poziomem wilgoci w stanie roboczym nie przekraczającym zakresu 15,0%. Przekroczenie przywołanego zakresu powodować może trudności z rozdrabnianiem biomasy oraz mieć negatywny wpływ na kaloryczność słomy jako produktu energetycznego. Analizowana biomasa cechowała się wilgotnością średnią na poziomie 8,31%. Zawartość popiołu w analizowanej próbie wyniosła 12,69%. Kaloryczność z analizowanej próby nie odbiega od średnich wartości, przywoływanych w literaturze traktującej o słomie pszenicznej jako biomase o znaczeniu energetycznym.

8.3.1.2. Analiza sitowa biomasy

Słomę pszeniczną rozdrobniono zgodnie z opisanymi wytycznymi (punkt 7.5.1.1) w trzech wariantach: zgrubnie (BIO1) – za pośrednictwem rozdrabniacza bijakowego przy jednokrotnym rozdrabnianiu, pośrednio (BIO2) – za pośrednictwem rozdrabniacza bijakowego przy trzykrotnym rozdrabnianiu oraz dokładnie (BIO3), tj. dwuetapowo – po rozdrabnianiu pośrednim biomasa rozdrobniono jednokrotnie z wykorzystaniem rozdrabniacza nożowego oraz poddano analizie sitowej zgodnie z metodologią opisaną w punkcie 7.5.1.2.3

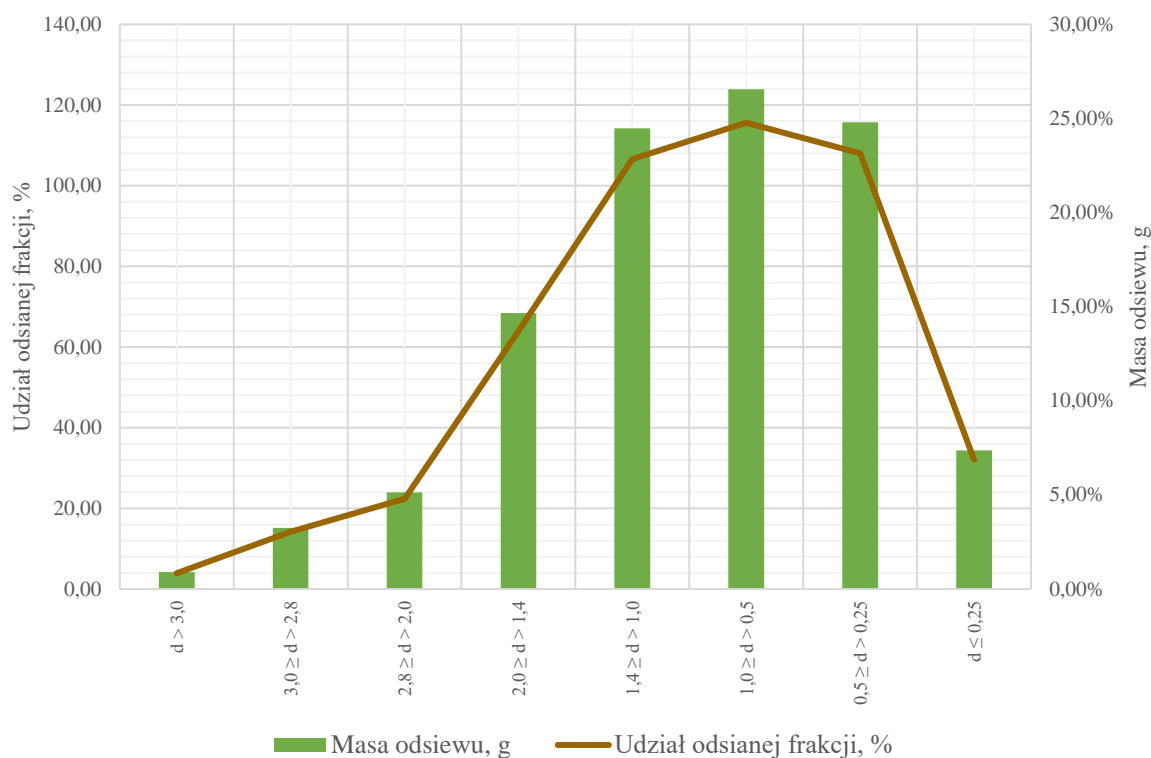


Rys. 29. Analiza sitowa biomasy BIO1

Źródło: opracowanie własne

Słoma oznaczona jako BIO1 (Rys. 29) – rozdrabniana zgubnie wizualnie charakteryzuje się największym rozmiarem frakcji, co potwierdza analiza sitowa. Przeprowadzone badanie wykazuje, że największy udział (ok. 30%) pojedynczej frakcji rozdrobnionej biomasy stanowi frakcja w zakresie od 1,0 mm do 1,4 mm. Frakcje w zakresie 0,25 mm – 1,0 mm to sumarycznie ok. 32% całości odsiewu, a frakcje duże, tj. z przedziału 1,4 mm do 3,0 mm stanowią także ok. 32% całkowitej masy odsiewu. Udział najmniejszych frakcji (poniżej 0,25 mm) oraz frakcji największych (powyżej 3,0 mm) stanowił sumarycznie niespełna 6 % całości z odsianej biomasy.

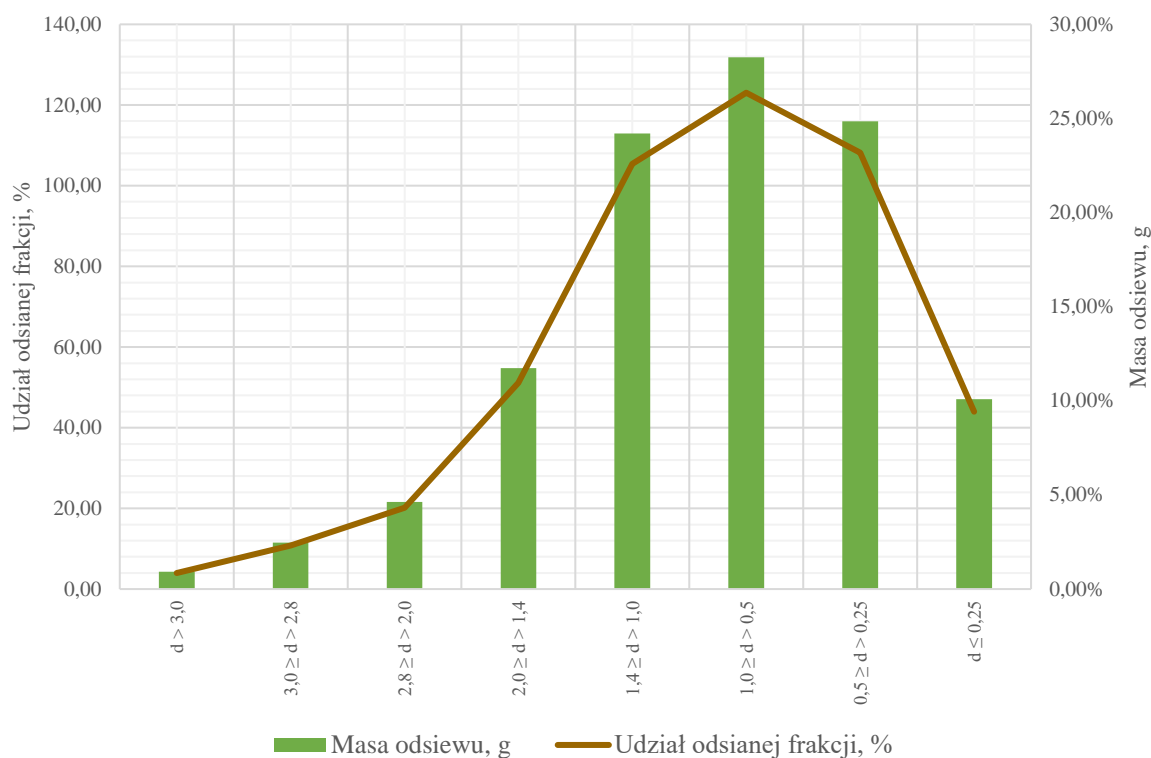
Na rysunku 30 przedstawiono uzyskane rezultaty dla biomasy BIO2 poddanej analizie sitowej.



Rys. 30. Analiza sitowa biomasy BIO2
Źródło: opracowanie własne

Biomasa poddana trzykrotnemu rozdrobieniu z wykorzystaniem rozdrabniacza bijakowego (BIO2) cechuje się znacznie drobniejszym rozmiarem frakcji w porównaniu do biomasy rozdrobnionej jednokrotnie (BIO1). Różnica widoczna jest przede wszystkim w ilościach słomy pozostałych na pierwszym oraz ostatnim sicie – niespełna trójkrotny spadek udziału (z 2,73% dla BIO1 na 0,85% dla BIO2) pozostałości odsianej frakcji na sicie o rozmiarze oka powyżej 3,0 mm, oraz prawie dwukrotny wzrost udziału pozostałości na sicie $\leq 0,25$ mm (z 3,92% dla BIO1 na 6,87% dla BIO2). Ponadto, zauważalny jest zwiększony udział odsianych frakcji o rozmiarach mniejszych – sumarycznie, ponad 70% całkowitej masy odsiewu stanowią pozostałości na sitach o rozmiarach frakcji w zakresie od 0,25 mm do 1,4 mm.

Analiza sitowa słomy pszenicznej oznaczonej jako BIO3 stanowi biomasę poddaną rozdrobieniu dokładnemu, tj. początkowo biomasa rozdrobiona została jednokrotnie za pomocą rozdrabniacza bijakowego, a następnie tak spreparowana biomasa poddana została dodatkowemu rozdrobieniu rozdrabniaczem nożowym w jednokrotnym powtórzeniu.



Rys. 31. Analiza sitowa biomasy BIO3
Źródło: opracowanie własne

Rezultaty przeprowadzonej analizy sitowej (Rys. 31) wykazują największy stopień rozdrobnienia ze wszystkich przeprowadzonych analiz. Świadczą o tym: najmniejsza ilość biomasy pozostającej na sitach o rozmiarach frakcji większej od 2,0 mm (7,49% dla BIO3, 8,68% dla BIO2 oraz 16,51% dla BIO1), a także znaczna pozostałość rozdrobnionej słomy po sicie $\leq 0,25$ mm – 9,42%. Ponadto udział biomas o rozmiarze frakcji $\geq 1,4$ mm stanowi 81,56% całkowitej masy badanej próby.

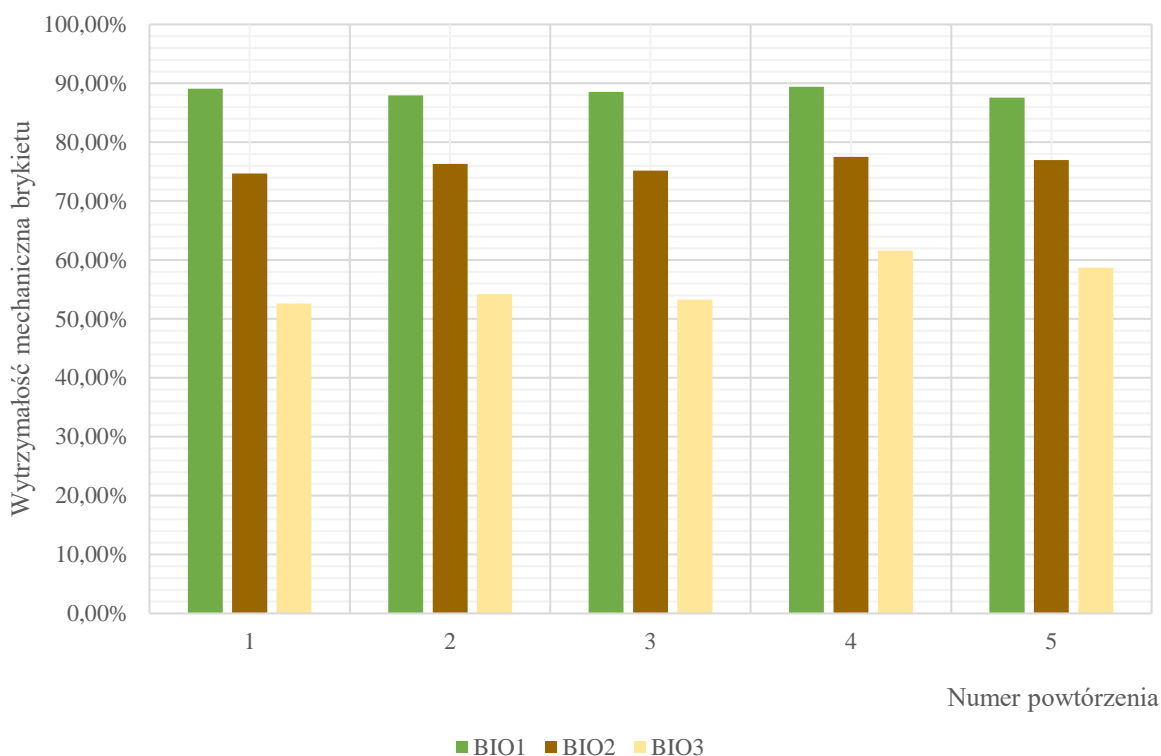
Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzić można, że wpływ rozmiaru rozdrobnionych frakcji może mieć znaczący wpływ na jakość wyprodukowanych nośników energii (brykietów). W związku z powyższym z każdego typu rozdrobnionej słomy wykonano brykiety, które następnie poddano analizie wytrzymałościowej.

8.3.1.3. Badania wytrzymałościowe brykietu ze słomy pszenicznej

8.3.1.3.1. Wytrzymałość mechaniczna brykietu – tester mechaniczny

Zgodnie z procedurą pomiarową przedstawioną w rozdziale 7.5.1.6.2 dla brykietów wykonanych z trzech rozdrobnionych w różnym stopniu frakcji słomy pszenicznej

przeprowadzono analizę destrukcyjną spreparowanych brykietów pod kątem określenia ich trwałości z wykorzystaniem testera mechanicznego.



Rys. 32. Wytrzymałość mechaniczna brykietów w zależności od rozmiaru frakcji określona testerem mechanicznym
Źródło: opracowanie własne

Na wykresie (Rys. 32) przedstawiono zależność zmiany wytrzymałości mechanicznej brykietów od rozmiaru frakcji słomy pszenicznej z której wykonano brykiety biomasowe. Najwyższą wytrzymałością charakteryzują się brykiety wykonane z biomasy o największym rozmiarze frakcji (BIO1), średnia wytrzymałość mechaniczna omawianych brykietów wyniosła 88,51%. W brykietach wykonanych z biomasy o pośrednim stopniu rozdrobnienia, średnia wytrzymałość mechaniczna była mniejsza o ponad 13%, podczas wykonywania analiz dla tego typu biomasy, zaobserwowano zjawisko rozwarstwiania się brykietów. Rozwarstwianie polegało na oddzieleniu się sprasowanej części brykietu na dwie mniejsze części wraz z powstaniem niewielkich ilości pyłu biomasowego, traktowanego jako ubytek masy z każdej przeprowadzonej próby.

Brykiety wykonane ze słomy pszenicznej o najdokładniejszym stopniu rozdrobnienia (BIO3) charakteryzują się najmniejszą wytrzymałością mechaniczną, która mieści się w zakresie pomiędzy 52% a 62%. W trakcie wykonywania analizy zaobserwowano, że znaczna ilość brykietów uległa destrukcji po pierwszych obrotach bębna testera mechanicznego –

początkowo brykiety ulegały rozwarstwieniu na mniejsze krążki, a następnie kruszały, co powodowało znaczny wzrost ubytku masy w badanej próbce.

Tabela 25 przedstawia podstawowe wskaźniki statystyki opisowej, takie jak rozstęp, mediana, średnia wytrzymałość mechaniczna oraz odchylenie standardowe dla wykonanych analiz.

Tab. 25. Wskaźniki statystyki opisowej dla rezultatów badania wytrzymałości brykietów w testerze mechanicznym

Parametr statystyczny / Typ biomasy	BIO1	BIO2	BIO3
Rozstęp prób, %	1,87	2,82	8,95
Średnia wytrzymałość mechaniczna, %	88,51	76,13	55,43
Mediana, %	88,54	76,32	53,74
Odchylenie standardowe z populacji, %	0,70	1,06	3,48

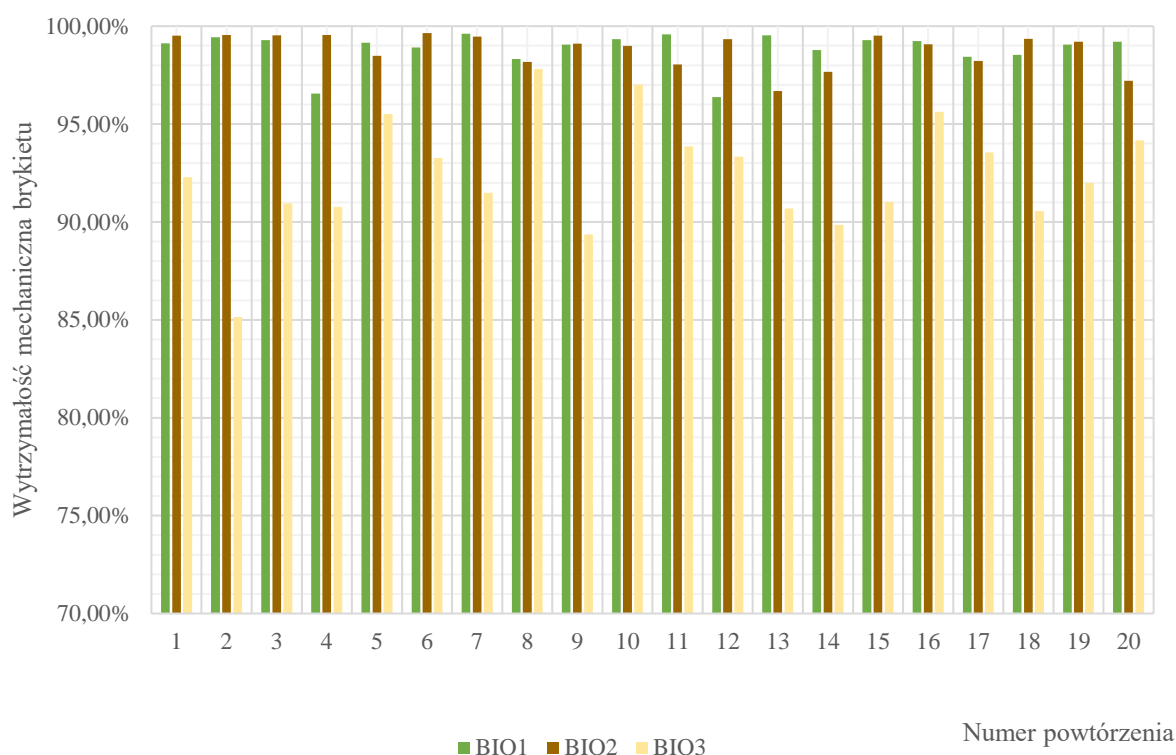
Źródło: opracowanie własne

Najmniejszym rozrzutem, charakteryzowały się próbki biomasy BIO1 (1,97%), który dla pośrednio rozdrobnionej biomasy był większy o ponad 66% (2,82%). Słoma pszeniczna o najmniejszym stopniu rozdrobnienia charakteryzowała się największym rozstępem (8,95%). Odwrotnie proporcjonalne wartości dla analizowanych prób otrzymano w przypadku średniej wytrzymałości oraz mediany z grupy uzyskanych wyników. Najwyższą średnią wytrzymałość mechaniczną odnotowano dla biomasy o najwyższym stopniu rozdrobnienia (88,51%), przy brykietach wyprodukowanych ze słomy o pośrednim rozmiarze frakcji po mieleniu (76,13%). Najmniejszą średnią wytrzymałość mechaniczną stwierdzono dla brykietów biomasowych dla których zaobserwowano rozwarstwianie i rozkruszanie od początkowej fazy badania w testerze wytrzymałościowym. Średnia wytrzymałość mechaniczna tych prób wyniosła 55,43% przy jednocześnie najwyższym wskaźniku odchylenia standardowego wynoszącego 3,48%. Najmniejsza rozbieżność, a tym samym najbardziej powtarzalne wyniki uzyskano dla brykietów biomasowych o najwyższym stopniu rozdrobnienia (0,70%). Dla żadnej z przeprowadzonych prób nie osiągnięto minimalnego poziomu wytrzymałości mechanicznej, określonego w normie [144], przekraczającego 95,0%, który umożliwia wprowadzenie produktu biomasowego do obrotu handlowego.

Pozostałość biomasy z każdej frakcji zebrano i poddano ponownie analizie sitowej celem przeprowadzenia analizy statystycznej, określającej zależności pomiędzy rozmiarami poszczególnych frakcji biomasy, a wytrzymałością mechaniczną analizowanych próbek. Analizę statystyczną przedstawiono w rozdziale 8.3.1.3.3.

8.3.1.3.2. Odporność brykietu na zrzut grawitacyjny

Na wykresie (Rys. 33) zaprezentowano wielkość ubytku masy powstałej w wyniku zrzutu grawitacyjnego biopaliw stałych wykonanych z biomasy o zróżnicowanym stopniu rozdrobnienia. Do przeprowadzenia analizy wybrano losowo po 20 sztuk brykietów dla każdej analizowanej grupy, a następnie na podstawie wytycznych przedstawionych w punkcie 7.5.1.6.3 wykonano analizę określającą odporność testowanego biopaliwa stałego na zrzut grawitacyjny.



Rys. 33. Wpływ zrzutu grawitacyjnego brykietów wykonanych z różnych frakcji biomasy na ich wytrzymałość mechaniczną
Źródło: opracowanie własne

Na podstawie powyższej analizy, stwierdzono, że biomasa o najmniejszym stopniu rozdrobnienia charakteryzuje się najmniejszą odpornością mechaniczną na zrzut grawitacyjny. Dla tego przypadku średnia wytrzymałość brykietów wynosiła ok. 92,0%. Biomasy o mniejszym stopniu rozdrobnienia, charakteryzowały się średnią wytrzymałością wyższą o co najmniej 7 punktów procentowych.

W tabeli 26 zaprezentowano współczynniki statystyki opisowej, takie jak rozstęp prób, mediana, średnia odporność na zrzut grawitacyjny oraz odchylenie standardowe dla rezultatów osiągniętych poprzez grawitacyjny zrzut brykietów biomasowych.

Tab. 26. Wskaźniki statystyki opisowej dla rezultatów badania wytrzymałości brykietów wskutek zrzutu grawitacyjnego

Parametr statystyczny / Typ biomasy	BIO1	BIO2	BIO3
Rozstęp prób, %	3,23	2,97	12,68
Średnia odporność na zrzut grawitacyjny, %	99,16	99,14	92,15
Mediana, %	98,84	98,82	92,41
Odchylenie standardowe z populacji, %	0,87	0,85	2,84

Źródło: opracowanie własne

Najkorzystniejszymi pod względem statystycznym parametrami charakteryzują się brykiety wykonane z biomas o największych rozmiarach frakcji BIO1 oraz BIO2. Odporność na zrzut grawitacyjny w tych próbach była o ok. 7 punktów procentowych wyższa, niż średnia wartość dla brykietów wytworzonych z biomasy o najwyższym stopniu rozdrobnienia.

Pozostałość biomasy z każdej frakcji zebrano i poddano ponownie analizie sitowej celem przeprowadzenia analizy statystycznej, określającej zależności pomiędzy rozmiarami poszczególnych frakcji biomasy, a wytrzymałością mechaniczną analizowanych próbek. Analizę statystyczną przedstawiono w rozdziale 8.3.1.3.3.

8.3.1.3.3. Analiza statystyczna wpływu rozmiaru frakcji biomasy na własności wytrzymałościowe

Wykorzystując współczynnik korelacji liniowej podjęto próbę określenia zależności pomiędzy średnią wytrzymałością brykietów z trzech typów rozdrobnionej biomasy względem wielkości frakcji biomasowych, uwzględniając metodę badania wytrzymałości mechanicznej. Do tego celu wykonano macierz obejmującą dane zawierające: średnią wytrzymałość dla poszczególnej frakcji oraz procentowy udział poszczególnych frakcji biomasy pozostałych na sitach. Dla wyżej wymienionych danych określono korelację r-Pearsona, która umożliwia określenie występowania liniowej zależności pomiędzy zmiennymi.

Tab. 27. Wpływ zmiany frakcji biomasy na współczynnik korelacji r-Pearsona dla wytrzymałości brykietów określonej testerem mechanicznym

Typ biomasy	Średnia wytrzymałość	$d > 3,0$	$3,0 \geq d \wedge 2,8$	$2,8 \geq d \wedge 2,0$	$2,0 \geq d \wedge 1,4$	$1,4 \geq d \wedge 1,0$	$1,0 \geq d \wedge 0,5$	$0,5 \geq d \wedge 0,25$	$d \leq 0,25$
BIO1	88,51%	3,31%	5,63%	9,06%	19,38%	27,41%	14,34%	16,77%	4,10%
BIO2	76,13%	0,63%	4,91%	3,28%	13,67%	23,08%	25,26%	22,65%	6,52%
BIO3	55,43%	0,56%	1,99%	3,60%	11,21%	21,41%	25,71%	23,78%	11,74%
Korelacja r-Pearsona		0,799	0,982	0,754	0,932	0,923	-0,806	-0,869	-0,998

Źródło: opracowanie własne

Analizując powyższe dane (Tab. 27), jednoznacznie stwierdzić można, że występuje zależność pomiędzy rozmiarem frakcji biomasy, a wytrzymałością brykietów wykonanych z tych biomas, określona za pomocą testera mechanicznego. Na podstawie analizy wywnioskowano, że wytrzymałość mechaniczna brykietów rośnie, jeśli w mieszaninie z której powstają brykiety jest przewaga biomasy o frakcji przekraczającej 1,0 mm. Przy zwiększonym udziale frakcji biomasowych o rozmiarze $1,0 \geq d$, w brykietach korelacja liniowa zaczyna być ujemna i przybiera wysokie wartości (powyżej -0,8), co świadczy o malejącej tendencji dla wytrzymałości brykietów.

Analogiczną analizę przeprowadzono uwzględniając wpływ otrzymanych rezultatów odporności mechanicznej na zrzut grawitacyjny względem rozmiarów frakcji z jakich były wykonane brykiety. W tabeli (Tab. 28) przedstawiono uzyskane rezultaty.

Tab. 28. Wpływ zmiany frakcji biomasy na współczynnik korelacji r-Pearsona dla wytrzymałości brykietów określonej zrzutem grawitacyjnym

Typ biomasy	Średnia wytrzymałość	$d > 3,0$	$3,0 \geq d \geq 2,8$	$2,8 \geq d \geq 2,0$	$2,0 \geq d \geq 1,4$	$1,4 \geq d \geq 1,0$	$1,0 \geq d \geq 0,5$	$0,5 \geq d \geq 0,25$	$d < 0,25$
BIO1	99,01%	3,31%	5,63%	9,06%	19,38%	27,41%	14,34%	16,77%	4,10%
BIO2	98,74%	0,63%	4,91%	3,28%	13,67%	23,08%	25,26%	22,65%	6,52%
BIO3	91,96%	0,56%	1,99%	3,60%	11,21%	21,41%	25,71%	23,78%	11,74%
Korelacja r-Pearsona		0,548	0,988	0,486	0,755	0,738	-0,558	-0,65	-0,961

Źródło: opracowanie własne

Badanie trwałości mechanicznej brykietów poprzez zrzut grawitacyjny wykazało zbliżony charakter wpływu rozmiaru frakcji biomasowych względem przeprowadzonej analizy z wykorzystaniem testera mechanicznego. Porównując uzyskane rezultaty stwierdzono, nieznacznie niższe wartości współczynnika korelacji względem uzyskanych wyników z testera mechanicznego. Świadczy to o tym, że procentowy udział poszczególnych frakcji biomasy ma większe znaczenie w przypadku poprzedniej analizy. Udział biomasy o większej frakcji w mieszaninie koreluje dodatnio, zwiększając tym samym wytrzymałość mechaniczną brykietów. W przypadku rozmiarów biomasy mniejszej niż 1,0 mm w mieszaninie materiału brykiето-творczego koreluje z wytrzymałością ujemnie, oznacza to, że większa ilość takiej frakcji wpływa pogarszająco na rezultaty trwałości mechanicznej brykiето na zrzut grawitacyjny.

8.3.2. Analiza jakościowa czynnika wzbogacającego

W celu oceny wpływu parametrów procesowych na jakość odpadu glicerynowego traktowanego jako lepiszcze, dokonano analiz fizyko-chemicznych opisanych w rozdziale 7.5.1.5. Wykazano, że zmienność parametrów energetycznych takich jak: zawartość popiołu oraz kaloryczność oscylowała w granicy błędu pomiarowego $\pm 2\%$. W związku z powyższym założono, że jakość gliceryny jest niezależna od parametrów procesu jej wytwarzania z wykorzystaniem transestryfikacji. W związku z powyższym całą uzyskaną glicerynę zmieszano, a dalsze prace prowadzono wykorzystując mieszaninę uzyskanej frakcji glicerynowej.

Parametry takowej mieszaniny przedstawiono w tabeli 29.

Tab. 29. Właściwości energetyczne frakcji glicerynowej

Parametr energetyczny	GLI
Pozostałość po spopieleniu, %	9,31
Wartość opałowa, MJ/kg	21,33

Źródło: opracowanie własne

Wykonane podstawowe analizy określające parametry energetyczne dla frakcji glicerynowej wykazują, zdecydowanie wyższą zawartość pozostałości po spopieleniu (9,31%) od gliceryn technicznych (poniżej 5,0%) wg. [150], będących w obiegu rynkowym. Wynikać może to z występowania mikrozanieczyszczeń stałych znajdujących się we frakcji glicerynowej, pochodzących z niedostatecznie dokładnego oczyszczenia oleju posmażalniczego.

Uzyskane rezultaty określające średnią wartość opałową frakcji glicerynowej na poziomie 21,33 MJ/kg, pomimo wskazań dla wartości opałowej frakcji glicerynowej, oscylującej ok. 30 MJ/kg pozwalają traktować odpad glicerynowy jako materiał o istotnym potencjale energetycznym względem paliwa biomasowego. Tak duża rozbieżność pomiędzy zmierzoną, a literaturową wartością opałową frakcji glicerynowej wynika ze zmieszania uzyskanych frakcji glicerynowych ze wszystkich wykonanych prób, wśród których nawet znikomy udział alkoholu metylowego we frakcji glicerynowej, powoduje obniżenie kaloryczności przygotowanej mieszaniny.

8.3.3. Analiza jakościowa paliwa zmodyfikowanego

8.3.3.1. Analiza właściwości energetycznych mieszaniny

Działając zgodnie z założeniami zaprezentowanymi w punkcie 7.5.1.4 przygotowano zmodyfikowane biopaliwo, będące mieszaniną wybranej biomasy pochodzenia rolniczego, charakteryzującej się najkorzystniejszymi parametrami wytrzymałościowymi ze wszystkich przeprowadzonych prób (BIO1) z płynną frakcją glicerynową, powstałą w wyniku prowadzonej reakcji transestryfikacji.

W tabeli 30 zestawiono uzyskane wyniki parametrów energetycznych dla przygotowanych mieszanin w stanie roboczym.

Tab. 30. Wpływ wzbogacenia biomasy frakcją glicerynową na zmianę parametrów energetycznych biopaliw

Lp.	Zmodyfikowane biopaliwo	Zawartość wilgoci, %	Zawartość popiołu, %	Wartość opałowa, MJ/kg
1	100% biomasy	8,31	12,69	14,31
2	95% biomasy + 5% gliceryny	10,47	12,52	14,66
3	90% biomasy + 10% gliceryny	9,50	12,35	15,02
4	85% biomasy + 15% gliceryny	11,89	12,18	15,36
5	80% biomasy + 20% gliceryny	17,39	12,01	15,72
6	75% biomasy + 25% gliceryny	19,62	11,83	16,05
7	70% biomasy + 30% gliceryny	16,38	11,66	16,42

Źródło: opracowanie własne

Analizując powyższe wyniki zauważyć można, że wraz ze wzrostem udziału frakcji glicerynowej w mieszaninie z biomasą stopniowo wzrasta zawartość wilgoci. W wyniku wzbogacania biomasy pochodzenia rolniczego frakcją glicerynową zaobserwowano wzrost wartości opałowej próbki przy jednoczesnym spadku zawartości popiołu w mieszaninie. Fakt ten potwierdza postawioną tezę w zakresie braku negatywnego wpływu dodatku frakcji glicerynowej na wybrane parametry energetyczne mieszaniny.

8.3.3.2. Badania wytrzymałościowe zmodyfikowanego paliwa

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono analizy wytrzymałościowe zmodyfikowanych biopaliw (zgodne z przedstawioną metodyką w rozdziale 7.5.1.6) będące mieszaniną wybranej biomasy pochodzenia rolniczego, charakteryzującej się najkorzystniejszymi parametrami wytrzymałościowymi ze wszystkich przeprowadzonych prób (BIO1) wraz z dodatkiem frakcji glicerynowej powstałej z prowadzenia reakcji transestryfikacji, taktowanej jako lepsze.

Otrzymane rezultaty wraz z analizą porównawczą względem biomasy niewzbogaconej przedstawiono w tabeli 31.

Tab. 31. Wpływ wzbogacenia biomasy na zmianę parametrów wytrzymałościowych biopaliw

Lp.	Zmodyfikowane biopaliwo	Odporność mechaniczna, %	Wzrost (+) lub spadek (-) wskaźnika, %	Odporność na zrzut grawitacyjny, %	Wzrost (+) lub spadek (-) wskaźnika, %
1	100% biomasy	88,51	–	99,16	–
2	95% biomasy + 5% gliceryny	92,34	+ 4,15%	99,18	+ 0,02%
3	90% biomasy + 10% gliceryny	95,01	+ 6,84%	99,34	+ 0,18%
4	85% biomasy + 15% gliceryny	93,16	+ 4,99%	99,23	+ 0,07%
5	80% biomasy + 20% gliceryny	89,73	+ 1,36%	98,75	- 0,42%
6	75% biomasy + 25% gliceryny	86,12	- 2,78%	98,12	- 1,06%
7	70% biomasy + 30% gliceryny	82,84	- 6,84%	96,98	- 2,25%

Źródło: opracowanie własne

Zauważalny w tabeli 31 stopniowy wzrost udziału frakcji glicerynowej w połączeniu ze słomą pszeniczną powoduje wzrost odporności mechanicznej zmodyfikowanego biopaliwa do poziomu, w którym udział frakcji glicerynowej nie przekracza 25% udziału wagowego w całej mieszaninie. Jedynie dla jednej konfiguracji mechaniczna odporność zmodyfikowanego biopaliwa przekracza poziom 95,0%, który jest jedną z wartości granicznych, przywoływanych przez normę [144], umożliwiających wprowadzenie produktu do obrotu handlowego (80% biomasy + 20% gliceryny).

Przeprowadzona analiza odporności zmodyfikowanych brykietów na zrzut grawitacyjny, wykazała, że dla każdej przygotowanej mieszaniny ogólny wskaźnik odporności nie spadł poniżej poziomu 95,0%. Najwyższą wartością wytrzymałości na zrzut grawitacyjny (99,34%) charakteryzuje się mieszanina słomy pszenicznej z 20% udziałem frakcji glicerynowej.

s.

9. Wnioski

Wykorzystanie oleju posmażalniczego, traktowanego powszechnie jako odpad, w procesie transestryfikacji nie tylko umożliwia zagospodarowanie i ekologiczną utylizację odpadów, ale także ma wpływ na przekształcanie olejów i tłuszczów w pełni wartościowe nośniki energii.

Prowadzenie procesu transestryfikacji olejów i tłuszczów przyczynia się do powstania bioestrów, jako najważniejszego produktu końcowego o najszerszym zastosowaniu, a także frakcji glicerynowej oraz niepożądanego saponifikatu. Frakcja glicerynowa wykorzystywana może być m.in. do produkcji nośników energii lub po dalszej obróbce jako składnik np. kosmetyków. Optymalizując proces transestryfikacji należy mieć na uwadze odpowiedni dobór parametrów procesowych w celu eliminowania możliwości powstawania osadów mydlanych (saponifikatu), który przyczynia się do znacznego obniżenia wydajności procesu.

W pracy dokonano analizy obecnego stanu wiedzy na temat potencjału energetycznego poszczególnych generacji biopaliw, możliwości przetworzenia odpadów tłuszczowych w nośniki energii oraz przedstawiono wyniki badań własnych.

Celem pracy było określenie możliwości bezodpadowego wykorzystania zużytego oleju posmażalniczego pochodzącego z poddanej obróbce termicznej frytury palmowej do produkcji nośników energii.

Przeprowadzone badania i uzyskane wyniki pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Zagospodarowanie tłuszczów odpadowych, w tym tych, powstałych po obróbce termicznej produktów spożywczych do produkcji biopaliw i biokomponentów z uwagi na zmienny charakter parametrów tych tłuszczów wymaga prowadzenia ciągłych badań, mających na celu optymalizację procesu na płaszczyznach poprawy jej wydajności i obniżenia energochłonności, a także prac w zakresie legislacyjnym, organizacyjnym, technologicznym oraz technicznym.
- W badaniach stwierdzono, że zmiana temperatury stanowi istotną zmienną procesową. Zauważono, że wykorzystując wyższą temperaturę procesową dla pewnych konfiguracji, wzrasta stopień konwersji estrów w wyższe kwasy tłuszczowe. W temperaturze 30°C nie udało się wyeliminować saponifikatu w żadnej z 36 przeprowadzonych prób. W temperaturze 40°C z pominięciem powstawania osadu

mydlanego powstało 9 prób, wśród których powstała frakcja uboczna stanowiła od 14,37 – 15,87% całkowitej objętości w próbie, a stopień konwersji dla tych prób wahał się w zakresie 10 punktów procentowych. Największy udział frakcji estrów osiągnięto w najwyższej temperaturze procesowej 50°C dla próby (Metylowy KOH 50°C 3:1 1,0%), wynosząc 84,74%, aczkolwiek zauważono, że dla omawianej temperatury więcej konfiguracji (8 z 11) charakteryzujących się całkowitym brakiem powstawania osadu mydlanego przy wykorzystaniu alkoholu etylowego.

- W przypadku prowadzenia analizy uzyskanych wyników po procesie transestryfikacji niezwykle istotnym jest skorelowanie nie tylko ilości uzyskanej frakcji estrowej ale także wytrąconej gliceryny z parametrami jakościowymi biopaliw.
- Stosowanie najniższych udziałów alkoholu metylowego (3:1) w większości prób wykazało, że jest to optymalny parametr pod kątem uzyskania najwyższego stopnia przereagowania, umożliwiającego wykorzystanie biopaliwa, jako produktu spełniającego europejskie i amerykańskie normy paliwowe, do zasilania jednostek napędowych. Wzrost udziałów alkoholu w mieszaninie katalitycznej powodował obniżenie frakcji estrów w końcowej mieszaninie o ok. 0,5% oraz przyczynił się do znacznego (powyżej 12,0%) obniżenia zawartości estrów w estrach we wszystkich przeprowadzonych próbach. Dla wyższych udziałów alkoholu (9:1) w każdej z wykonanych prób wystąpiły osady mydlane.
- Stosowanie alkoholu etylowego podczas procesu transestryfikacji z uwagi na wysokie koszty zakupu surowca jest ekonomicznie nieuzasadnione, przyczyniając się do około siedmiokrotnego wzrostu ceny jednostkowej produkcji biopaliw względem wykorzystywania alkoholu metylowego. Ponadto dla konfiguracji opartych na alkoholu etylowym w których nie występuje saponifikat zaobserwowano niższy stopień przereagowania oleju w estry kwasów tłuszczowych, co spowodowane jest wyższą zawartością wody w alkoholu.
- Przeprowadzenie szeregu reakcji transestryfikacji dla wielu zmiennych procesowych pozwoliło na zmapowanie efektywności procesu względem wpływu poszczególnych czynników w skali półprzemysłowej. Na tej podstawie stwierdzono, że próba charakteryzująca się konfiguracją umożliwiającą uzyskanie najlepszej jakości (wysoki stopień przereagowania), wynoszący 97,2% (Metylowy KOH 40°C 3:1 1,5%) dla których średni koszt pozyskania bioestrów wynosi 3,32 zł/dm³ nie jest konfiguracją optymalną pod kątem energochłonności oraz optymalizacji kosztowej prowadzenia

procesu produkcji biopaliw lub biokomponentów metodą transestryfikacji, gdyż dla konfiguracji o wydajności 84,66% (Metylowy KOH 40°C 3:1 1,0%), z uwagi na nieznacznie mniejszą ilość użytego katalizatora, jednostkowy koszt produkcji wyniósł 3,09 zł/dm³. Koszty produkcji bioestrów etylowych są co najmniej siedmiokrotnie wyższe. Wpływ ma na to różnica w kosztach zakupu alkoholu etylowego.

- Wykonane analizy sitowe rozdrobnionych biomas udowodniły, że wpływ na wytrzymałość mechaniczną brykietów ma ich stopień rozdrobnienia. Brykiety wykonane ze słomy rozdrobnionej jednokrotnie – o największym rozmiarze frakcji (BIO1) cechowały się najwyższą odpornością mechaniczną, wynoszącą 88,51%. Wzrost udziału rozdrobnionych cząstek o frakcji mniejszej niż 1 mm w mieszaninie z której powstają brykiety ma negatywny wpływ na ich wytrzymałość, uzyskując rezultaty w przedziale 52-62% (brykiety ze słomy BIO3).
- Stosowana frakcja glicerynowa jako produkt modyfikujący biopaliwa stała ma wpływ na zmianę zarówno parametrów energetycznych oraz wytrzymałościowych zmodyfikowanych biopaliw. Spowodowane jest to dodawaniem produktu o wyższej kaloryczności (21,33 MJ/kg) względem biomasy oraz niższą zawartością popiołu w glicerynie (9,31%). Zastosowanie najwyższych udziałów frakcji glicerynowej w mieszaninie z biomasą przyczyniło się do wzrostu kaloryczności mieszaniny o ok. 14,7% oraz zmniejszenie zawartości popiołu o 8,8% względem słomy traktowanej jako punkt odniesienia.
- Analizując wpływ dodatku poprawiającego parametry energetyczne na wytrzymałość mechaniczną paliwa zmodyfikowanego, stwierdzono występowanie granicznej wartości, wynoszącej 15% dodatku frakcji glicerynowej w mieszaninie ze słomą. Dodatek gliceryny w udziałach niższych powoduje poprawę właściwości mechanicznych końcowego biopaliwa, osiągając wartość 95,01% odporności mechanicznej (przy 10% udziale gliceryny). Udział gliceryny w biomasie, przekraczający wartość graniczną przyczynia się do spadku nawet o ok. 6 punktów procentowych (30% udziału frakcji glicerynowej) odporności brykietów na uszkodzenia względem brykietów wykonanych w 100% ze słomy

Zaproponowana metodyka laboratoryjna polegająca na badaniu wpływu zmiennych procesowych na efektywność i opłacalność procesu transestryfikacji oraz możliwość implementacji uzyskanych efektów w skali półprzemysłowej wydaje się być praktycznym narzędziem, służącym do pogłębienia prowadzonych prac badawczych na

polu utylizacji odpadów i przekształcania ich w użyteczne formy nośników energetycznych.

Wnioski szczegółowe dotyczące badań jakościowych wytworzonego Biodiesla PME

Analizy jakościowe przeprowadzono tylko dla estrów o najwyższej jakości Ponadto w ramach badań jakościowych porównano wybrane parametry paliwowe uzyskanego PME z RME oraz olejem napędowym.

1. Przeprowadzone badania chromatograficzne pokazały, że wytworzony biodiesel PME spełnił wymogi na zawartość estrów w estrach. Mamy więc pewność, że uzyskano Biodiesel, a nie tylko biopaliwo, czy bioestry nienormatywne. Zgodnie z wymogami normy PN-EN 14214:2019 zawartość estrów w estrach musi wynosić co najmniej 96,5%[m/m]. Najczystszy wytworzony w ramach badań PME charakteryzował się zawartością estrów wynoszącą 97,2% [m/m], a więc uzyskano paliwo o wysokiej czystości.
2. Wartość liczby kwasowej, która świadczy o ilości wolnych kwasów tłuszczowych oleju palmowym użytym produkcji PME była stosunkowo wysoka, co było efektem procesu smażenia. Taki surowiec okazał się wymagającym do produkcji PME. Podobnie wartość liczby nadtlenkowej. Wytworzone PME będzie miało wyższe skłonności do utleniania, a to może wpłynąć na długość przechowywania biopaliwa bez utraty własności.
3. Gęstość PME była nieco wyższa od gęstości RME, ale co ważne mieściła się w granicy dopuszczalnej, czyli do 900g/dm³. Gęstość oleju napędowego, czego należało się spodziewać była najniższa i mieściła się w granicy normy PN-EN 590.
4. Wartość lepkości kinematycznej została wyznaczona zgodnie z PN-ISO 3104 w temperaturze 40°C. Dla PME uzyskano wartość 4,78 mm²/s i była ona nieco wyższa niż dla RME, ale mieściła się w granicy normy PN-EN 14214:2019, która określa granice tego parametru od 2,5 do 5 mm²/s. Olej napędowy charakteryzował się niższą wartością tego parametru, ale mieścił się w granicach normy PN-EN 590.
5. Skład frakcyjny paliw i biopaliw oznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 3405] metodą destylacji normalnej. Badania pokazały, że PME charakteryzował się generalnie gorszymi wartościami, czyli wyższymi wartościami temperatur destylacji w całym

zakresie od RME. Niemniej jednak obydwie Biodiesle w całości odparowały do temperatury 360°C. Świadczy to o tym, że w warunkach spalania w silniku z zapłonem samoczynnym dopaliły by się do końca. Obydwie Biodiesle charakteryzowały się szczególnie gorszymi temperaturami początku destylacji w stosunku do oleju napędowego. PME zaczynał destylować w temperaturze 281°C, RME 262°C, natomiast olej napędowy w temperaturze 163°C.

6. Temperatura zapłonu Biodiesla PME była też nieco wyższa 178°C niż RME, która wynosiła 157°C, natomiast oleju napędowego była zdecydowanie niższa i wynosiła 58°C.
7. Ciepło spalania (górną wartość opałową) i wartość opałową (dolną wartość opałową) Biodiesla PME była porównywalna z RME, choć minimalnie niższa. Dla PME uzyskano wartość 40,6, a dla 41,2 MJ/kg. Natomiast wartość opałową przyjmowała odpowiednio wartości dla PME 37,8, a dla RME 38,4 MJ/kg. Wartość opałową oleju napędowego była wyższa i wyniosła 42,3 MJ/kg. Spodziewano się jednak, że wartość opałową oleju napędowego będzie wyższa niż Biodiesli jest to związane z tym, w strukturze olejów roślinnych i Biodiesla znajduje się tlen. W związku z tym w strukturze jest mniej węgla i wodoru, który można spalić i uzyskać więcej ciepła.

Reasumując przeprowadzone badania pokazały, że jeżeli będzie w sposób właściwy prowadzony proces transestryfikacji efektem czego będą wysokiej czystości i jakości estry, czyli Biodiesle PME, to może on spełnić wymogi norm na paliwo roślinne do silnika z zapłonem samoczynnym. Ponadto ze względu na to, że w strukturze oleju palmowego jest stosunkowo dużo kwasu palmitynowego (około 40% [m/m], a w oleju rzepakowym około 4% [m/m]) to Biodiesle charakteryzują się nieco gorszymi własnościami niż najpopularniejszy w Europie RME uzyskany z oleju rzepakowego.

Ponadto należy pamiętać, że z względu na dużą zawartość w PME estrów oleju palmitynowego, to takie paliwo w temperaturze poniżej 30°C może się scalać. Dlatego w celu bezawaryjnego używania tego typu Biodiesla, należy go podgrzać i utrzymywać w temperaturze najlepiej powyżej 35°C lub stosować jako dodatek depresator zapobiegając krzepnięciu paliwa i spalaniu.

Literatura

- [1] Raport: *Vehicle in use Europe 2022*. Europejskie Stowarzyszenie Producentów Pojazdów, 2022
- [2] Kozłowska A., Kozłowski K., Skawiński W., Kapka-Skrzypczak L., *Wpływ emisji zanieczyszczeń z biopaliw na środowisko i zdrowie człowieka*. Hygeia Public Health, Vol. 55, 2020
- [3] Ustawa z dnia 21 marca 2014 r. o zmianie ustawy o biokomponentach i biopaliwach ciekłych oraz niektórych innych ustaw, Dz.U. 2014, poz. 457, z późn. Zm
- [4] Pahl, G., *Biodiesel: Growing a New Energy Economy*. Chelsea Green, 2005
- [5] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych (wersja przekształcona)
- [6] Raport *Energia ze źródeł odnawialnych w 2020 r.* Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2021
- [7] Instytut Ochrony Środowiska, Raport: *Polska transformacja klimatyczno-energetyczna w liczbach. Klimat dla Polski – Polska dla Klimatu 1988 – 2018 – 2050*. Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa, 2018
- [8] Klimiuk E., Pawłowska M., Pokój T., *Biopaliwa. Technologia dla zrównoważonego rozwoju*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012
- [9] Brdulak J., Pawlak P., *Elektromobilność czynnikiem zmian jakościowych polskiego transportu samochodowego*. Kwartalnik nauk o przedsiębiorstwie, Warszawa, 2021
- [10] Raport: *Transport – wyniki działalności w 2020 r.* Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2021
- [11] Raport: *Barometr Nowej Mobilności 2021/2022*. Polskie Stowarzyszenie Paliw Alternatywnych, Warszawa 2021
- [12] Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami, *Krajowy raport inwentaryzacyjny 2022. Inwentaryzacja emisji i pochłaniania gazów cieplarnianych w Polsce dla lat 1988-2020*. Ministerstwo Klimatu i Środowiska, Warszawa 2022
- [13] Cholewiński M., Kamiński M., Pospolita W., *Zagrożenia dla zdrowia i życia człowieka wynikające ze stosowania wybranych paliw w indywidualnych instalacjach grzewczych*. Kosmos, Vol. 65(4), 2016
- [14] Cholewiński M., Kamiński M., Pospolita W., *Obieg Rankine'a z czynnikiem niskowrzącym zasilany ciepłem odpadowym spalin kotłowych – potencjał energetyczny oraz korzyści środowiskowe*. Ciepłownictwo Ogrzewnictwo Wentylacja, Vol. 48(4), 2017

- [15] Kamiński M., Muthuraman M., Łagocka A., Cholewiński M., *Shale gas as a pro-environmental source of energy*, „Ciepłownictwo Ogrzewnictwo Wentylacja” Vol. 48, 2017
- [16] Cholewiński M., Dzimitrowicz A.P., Kamiński M., *Własności wybranych paliw alternatywnych – wpływ na procesy spalania oraz unos zanieczyszczeń*. w: Puzzel 2015: IV Wroclawska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych, praca zbiorowa, Wrocław, 2015
- [17] Nas B., Berktaay A., *Energy potential of biodiesel generated from waste cooking oil: an environmental approach*. Energy Sources, 2007
- [18] Lu X., *A time series correlation analysis using Keeling Curve as an alternative evaluation method for carbon emission modeling*. The Equilibrium, 2017
- [19] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia 2008 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej, zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii oraz obowiązku potwierdzenia danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w odnawialnych źródłach energii, (Dz.U. Nr 156, poz. 969)
- [20] Ilnicki P., *Torfowiska i torf*. Poznań, 2002
- [21] Rządowa Agencja Rezerw Strategicznych, *Prognoza krajowego zapotrzebowania na paliwa oraz na pojemność magazynową dla zapasów interwencyjnych i obrotowych paliw i ropy naftowej na okres 10 lat (na lata 2021 – 2030)*. Warszawa, 2021
- [22] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/1999 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie zarządzania unią energetyczną i działaniami w dziedzinie klimatu, zmiany rozporządzeń Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 663/2009 i (WE) nr 715/2009, dyrektyw Parlamentu Europejskiego i Rady 94/22/WE, 98/70/WE, 2009/31/WE, 2009/73/WE, 2010/31/UE, 2012/27/UE i 2013/30/UE, dyrektyw Rady 2009/119/WE i (EU) 2015/652 oraz uchylecia rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 525/2013
- [23] Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów, „Gotowi na 55”: osiągnięcie unijnego celu klimatycznego na 2030 r. w drodze do neutralności klimatycznej. Bruksela, 2021
- [24] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych, Bruksela 2018
- [25] Załącznik do uchwały nr 22/2021 Rady Ministrów z dnia 2 lutego 2021 r. *Polityka energetyczna Polski do 2040 r.* Ministerstwo Klimatu i Środowiska, Warszawa, 2021

- [26] Malode S.J., Prabhu K.K., Mascarenhas R.J., Shetti N.P., Aminabhavi T.M., *Recent advances and viability in biofuel production*. Energy Conversion and Management, Vol. 10, 2021
- [27] Koruba D., Piotrowski Z. J., Latosińska J., *Biomass – alternative renewable energy source to the fossil fuels*. Energy and Fuels, 2016
- [28] Saleem M., *Possibility of utilizing agriculture biomass as a renewable and sustainable future energy source*. Heliyon, 2022
- [29] Gołaszewski J., Krzyżaniak M., *Technologie rynkowe przetwarzania biomasy ligninocelulozowej do biopaliw stałych, ciekłych i gazowych*. Olsztyn, 2020
- [30] Alzagameem A., Bergs M., Do X. T., Klein S. E., Rumpf J., Larkins M., Monakhova Y., Pude R., Schulze M., *Low-Input Crops as Lignocellulosic Feedstock for Second-Generation Biorefineries and the Potential of Chemometrics in Biomass Quality Control*. Applied Sciences. 2019
- [31] de Lasa H., Salaces E., Mazdumer J., Lucky R., *Catalytic Steam Gasification of Biomass: Catalysts, Thermodynamics and Kinetics*. Chemical Reviews, 2011
- [32] Corma A., Iborra S., Vely A., *Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals*. Chemical Reviews, 2007
- [33] Raport: *Vision for 1 billion tonnes of dry lignocellulosic biomass for the biobased economy in 2030*. S2Biom, 2016
- [34] Ng I. S., Tan S. I., Kao P. H., Chang Y. K., Chang J. S., *Recent Developments on Genetic Engineering of Microalgae for Biofuels and Bio-Based Chemicals*. Biotechnology Journal, Vol. 12, 2017
- [35] Ward S. *Food vs. Fuel. The Great Ethical Dilemma*. School of Biosystems Engineering, Dublin, 2015
- [36] Kim S., Dale B. E., *Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues*. Biomass and Bioenergy, 2004
- [37] Sobolewski A., Czaplicki A., *Emisja CO₂ – postęp cywilizacyjny czy czynnik hamujący rozwój inwestycyjny*. Chemik, 2013
- [38] Perimenis A., Walimwipi H., Zinoviev S., Muller-Langer F., Miertus S., *Development of a decision support tool for the assessment of biofuels*. Energy Policy, 2011
- [39] Sindhu, R., Binod, P., Pandey, A., Ankaram, S., Duan, Y., Awasthi, M.K., *Biofuel Production from Biomass*. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering, 2019
- [40] Panpan W., Lu X., *General introduction to biofuels and bioethanol*. Advances in 2nd Generation of Bioethanol Production, 2021

- [41] Abdullah B, Syed Muhammad SAFA, Shokravi Z, Ismail S, Kassim KA, Mahmood AN, Aziz M. M. A., *Fourth generation biofuel: A review on risks and mitigation strategies*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 107, 2019
- [42] Cholewiński M., Kamiński M., Gaze B., Łagocka A., *Przegląd wybranych kierunków energetycznego zagospodarowania wyłoków z winogron*. „Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Seria Rolnictwo”, Vol. 122, 2017
- [43] Kamiński M., Cholewiński M., *Potencjał energetyczny i wykorzystanie odpadów komunalnych do produkcji paliw alternatywnych w Polsce*, w: Odnawialne źródła energii i gospodarka odpadami oraz ochrona i gospodarowanie zasobami przyrody – wybrane problemy w Polsce, red. Klich M., Kozłowski J., Wydawnictwa Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej w Tarnowie, Tarnów, 2016
- [44] Sikarwar V. S., Zhao M., Fennel P. S., Shad N., Anthony E. J., *Progress in biofuels production in gasification*. Progress in Energy and Combustion. Science Review, 2017
- [45] Dutta K., Daverey A., Lin J. G., *Evolution retrospective for alternative fuels: First to fourth generation*. Renewable Energy, 2014
- [46] Bhuiya M. M. K., Rasul M. G., Khan M. M. K., Ashwath N., Azad A. K., Hazrat M. A., *Second Generation Biodiesel: Potential Alternative to-edible Oil-derived Biodiesel*. Energy Procedia, 2014
- [47] Kamiński M., Ruziewicz A., Cholewiński M., *Przegląd wstępnych metod waloryzacji biomasy*. „Dokonania Młodych Naukowców” Vol. 5, 2014,
- [48] Cholewiński M., Kamiński M., *Technologie współspalania biomasy w kotłach energetycznych dużej mocy*. Wydawnictwo: Odnawialne źródła energii i gospodarka odpadami oraz ochrona i gospodarowanie zasobami przyrody – wybrane problemy w Polsce, red. Klich M. oraz Kozłowski J., Wydawnictwa Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej w Tarnowie, Tarnów 2016
- [49] Tsekos C., Anastasakis K., Schoenmakers P. L., de Jong W., *PAH sampling and quantification from woody biomass fast pyrolysis in a pyroprobe reactor with a modified tar sampling system*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020
- [50] Kersten S., Wang X., W. P., van Swaaij W. *Biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. Part 1: literature review and model simulations*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005
- [51] Cholewiński M., Kamiński M., *Torrefaction as a means to increase the use of solid biomass for power generation and heating*. „Acta Energetica” Vol. 8(2), 2016

- [52] Cai W., Dai L., Liu R., *Catalytic fast pyrolysis of rice husk for bio-oil production*. Energy, 2020
- [53] Ilmurzyńska J., *Technologia zgazowania biomasy dla efektywnej generacji energii w małej skali*. Nowa Energia, 2017
- [54] Ostrowski P., Maj I., Kalisz S., Polok M., *Testing of an Innovative Installation for Alternative FUEL Low-temperature Gasification Prior to Co-firing in Power Boilers*. Procedia Engineering, 2017
- [55] Sun Z., Liu J., Zhou Z. G., *Algae for biofuels: An emerging feedstock. An emerging feedstock*. Handbook of Biofuels Production; Processes and Technologies, 2016
- [56] Adeniyi O. M., Azimov U., Burluka A., *Algae biofuel: current status and future applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018
- [57] Li-Beisson Y., Peltier G., *Third-generation biofuels: current and future research on microalgal lipid biotechnology*. OCL, 2103
- [58] Terry K. L., Raymond L. P., *System design for the autotrophic production of microalgae*. Enzyme and Microbial Technology, 1985
- [59] Richmond A., *Large-scale microalgal culture and applications*. Progress in Physiological Research, 1990
- [60] Ullah K., Ahmad M., Sharma V. K., Lu P., Harvey A., Zafar M., Sultana S., *Assessing the potential of algal biomass opportunities for bioenergy industry: a review*. Fuel, 2015
- [61] Ting H., Haifeng L., Shanshan M., Zhang Y., Zhidan L., Na D., *Progress in microalgae cultivation photobioreactors and applications in wastewater treatment: A review*. International Journal of Agricultural and Biological Engineering, 2017
- [62] Chew, K. W., Chia, S. R., Show, P. L., Yap, Y. J., Ling, T. C., Chang, J. S., *Effects of water culture medium, cultivation systems and growth modes for microalgae cultivation: A review*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018
- [63] Slade R., Bauen A., *Micro-algae cultivation for biofuels: Cost, energy balance, environmental impacts and future prospects*. Biomass Bioenergy, 2013;
- [64] Melcher F., Paper M, Bruck T. B., *Photosynthetic conversion of CO₂ into bioenergy and materials using microalgae*. Photosynthesis, 2021
- [65] Dasan Y.K., Lam M.K., Yusup S., Lim J.W., Lee K.T., *Life cycle evaluation of microalgae biofuels production: effect of cultivation system on energy, carbon emission and cost balance analysis*. Science of the Total Environment, Vol. 688, 2019
- [66] Stephen, J. L., Periyasamy, B., *Innovative developments in biofuels production from organic waste materials: a review*. Fuel, Vol. 214, 2018

- [67] Malik S., Shahid A., Liu C. G., Zafar Khan A., Nawaz M. Z., Zhu H., Mehmood A. M., *Developing fourth-generation biofuels secreting microbial cell factories for enhanced productivity and efficient product recovery; a review*. Fuel, Vol. 298, 2021
- [68] Malode S. J., Prabhu K. K., Mascarenhas R. J., Shetti N. P., Aminabhavi T. M., *Recent advances and viability in biofuel production*. Energy Conversion and Management, Vol. 10, 2021
- [69] Varela Villarreal J., Burgués C., Rösch C., *Acceptability of genetically engineered algae biofuels in Europe: opinions of experts and stakeholders*. Biotechnology for Biofuels and Bioproducts, Vol. 13, 2020
- [70] Klugmann-Radziemska E., - praca zbiorowa, *Możliwości szerokiego wykorzystania biopaliw w transporcie drogowym na terenie miasta Gdańska*. UM w Gdańsku, Gdańsk, 2011
- [71] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. zmieniająca dyrektywę 98/70/WE odnoszącą się do specyfikacji benzyny i olejów napędowych oraz wprowadzającą mechanizm monitorowania i ograniczania emisji gazów cieplarnianych oraz zmieniającą dyrektywę Rady 1999/32/WE odnoszącą się do specyfikacji paliw wykorzystywanych przez statki żeglugi śródlądowej oraz uchylająca dyrektywę 93/12/EWG
- [72] Szewczyk W. K., *Zarys możliwości wykorzystania etanolu jako odnawialnego źródła energii*. Praca ekspercka dla Ministerstwa Infrastruktury, Warszawa, 2004
- [73] Rosiak E., Łopaciuk W., Krzemiński M., *Produkcja biopaliw i jej wpływ na światowy rynek zbóż oraz roślin oleistych i tłuszczów roślinnych*. IERiGŻ – PIB, Warszawa 2011
- [74] Gradziuk P., *Biopaliwa*. Wydawnictwo „Wieś Jutra”, Warszawa, 2003
- [75] A. Korycińska, *Stan rozwoju sektora bioenergii*. Odnawialne źródła energii nowym wyzwaniem dla obszarów wiejskich w Polsce, Opole, 2009
- [76] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE.
- [77] Puricelli S., Cardellini G., Casadei S., Faedo D., van den Oever A. E. M., Grosso M., *A review on biofuels for light-duty vehicles in Europe*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 137, 2021
- [78] Raport NIK: *Stosowanie biopaliw i biokomponentów w transporcie*. Najwyższa Izba Kontroli, Warszawa 2014
- [79] Główny Urząd Statystyczny, *Energia ze źródeł odnawialnych w 2019 r.* Warszawa, 2020
- [80] Dutta A., *Impact of carbon emission trading on the European Union biodiesel feedstock market*. Biomass and Bioenergy, Vol. 128, 2019

- [81] <https://stats.oecd.org/Index.aspx?QueryId=36348> (dostęp: kwiecień 2023)
- [82] Raport OECD/FAO, *OECD-FAO Agricultural Outlook 2022-2031*. OECD Publishing, Paryż, 2022
- [83] Bulut E., Yilmaz E., *Comparison of the frying stability of sunflower and refined olive pomace oils with/without adsorbent treatment*. Journal of the American Oil Chemist`s Society, 87, 2010
- [84] Tańska M., Rotkiewicz D., Urbalewicz A., *Charakterystyka tłuszczów posmażalniczych w aspekcie przydatności do produkcji biodiesla*. Nauka Przyroda Technologie, Tom 6, Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, 2012
- [85] Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 w sprawie katalogu odpadów
- [86] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz. U. z 2020 r. poz. 797, z późn. zm.).
- [87] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 stycznia 2013 r. w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie odbierania odpadów komunalnych od właścicieli nieruchomości (Dz. U. z 2013 r. poz. 122).
- [88] Ustawa z dnia 13 września 1996 r. o utrzymaniu czystości i porządku w gminach (Dz. U. z 2019 r. poz. 2010, z późn. zm.).
- [89] Gupta M. K., Warner K., White P. J., *Frying technology and practices*. ASCS Press, 2004
- [90] Kulkarni M. G., Dalai A. K., *Waste cooking oil – an economical source for biodiesel: a review*. Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 45, 2006
- [91] Ramos T. R. P., Gomes M. I., Barbosa-Póvoa A. P., *Planning waste cooking oil collection systems*. Waste Management, Vol. 33, 2013
- [92] Skrzyńska E., Kmiec K., Stankiewicz R., *Oczyszczane oleje posmażalniczy jako surowiec dla EMKT*. Czasopismo Techniczne, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Vol. 10, 2011
- [93] Organizacja Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa, dane statystyczne: *Produkty zbożowe i zwierzęce* (data dostępu: kwiecień 2023 <https://ourworldindata.org/grapher/vegetable-oil-production?time=2005..latest&facet=none>)
- [94] Pauline M. N., Sivaramakrishnan R., Pugazhendhi A., Anbarasan T., Achary A., *Transesterification kinetics of waste cooking oil and its diesel engine performance*. Fuel, Vol. 285, 2021
- [95] Sharma Y. C., Singh B., *A hybrid feedstock for a very efficient preparation of Biodiesel*. Fuel Processing Technology, Vol. 91, 2010
- [96] Kumar S., Singhal M. K., Sharma M. P., *Utilization of mixed oils for biodiesel preparation: a review*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, 2021

- [97] Bocheński C., *Biodiesel - paliwo rolnicze*. Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Warszawa, 2003
- [98] ASTM D 6751-09a, *Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock Fuels*.
- [99] Norma PN-EN 14124+A2:2019-05, *Ciekłe przetwory naftowe - Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do użytku w silnikach samochodowych o zapłonie samoczynnym (Diesla) i zastosowań grzewczych - Wymagania i metody badań*.
- [100] Yu S., Yin B., Deng W., Jia H., Ye Z., Xu B., Xu H., *Experimental study on the diesel and biodiesel spray characteristics emerging from equilateral triangular orifice under real diesel engine operation conditions*. Fuel, Vol. 224, 2018
- [101] Schwab A. W., Dykstra G. J., Selke E., Sorenson S. C., Pryde E. H., *Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil*. Journal of American Oil Chemists` Society, Vol. 65, 1988
- [102] Suchecki A., Nowakowski J., *Wpływ FAME w oleju napędowym na parametry pracy silników o zapłonie samoczynnym*. Logistyka, 4, 2015
- [103] Demirbas A., *Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods*. Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 31, 2005
- [104] Wcisło G., *Analiza wpływu odmian rzepaku na właściwości biopaliw RME oraz parametry pracy silnika o zapłonie samoczynnym*. Monografia habilitacyjna, Kraków, 2013
- [105] Carlinia M., Castelluccib S., Cocchia S., *A Pilot-Scale Study of Waste Vegetable Oil Transesterification with Alkaline and Acidic Catalysts*. Energy Procedia, Vol. 45(68), 2013
- [106] Dzieńiszewski G., *Wybrane aspekty ekologiczne i ekonomiczne zasilania silników diesla paliwami roślinnymi*. Inżynieria Rolnicza, Vol. 6(115), 2009
- [107] Perkowska M., *Estry metylowe kwasów tłuszczowych*, Instrukcja do ćwiczeń. Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2005
- [108] Ma F., Hanna M. A., *Biodiesel production: a review*. Bioresource Technology, Vol. 70, 1999
- [109] Yusuf N. N. A. N., Kamarudin S. K., Yaakub Z., *Overview on the current trends in biodiesel production*. Energy Conversions and Management, Vol. 52, 2011
- [110] Van Gerpen J., Shanks B., Pruszko R., Clements D., Knothe G., *Biodiesel production technology*. National Renewable Energy Laboratory, 2004
- [111] Leung D., Wu X., Leung M., *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. Applied Energy, Vol. 87, 2010

- [112] Xiaoling M., Qingyu W., *Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil*. Bioresource Rechnology, Vol. 97, 2006
- [113] Lotero E., Goodwin J. G., Bruce D. A., Suwannakarn K., Liu Y., Lopez D. E., *The catalysis of biodiesel synthesis*. Catalysis, Vol. 19, 2006
- [114] Talebian-Kiakalaieh A., Amin N. A.S., Mazaheri H., *A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil*. Applied Energy, Vol. 104, 2013
- [115] Knothe G., van Gerpen J., Krahl J., *The biodiesel handbook*. AOCS Press, 2005
- [116] Demirbas A., *Biodiesel. A realistic fuel alternative for diesel engines*. Springer, 2008
- [117] Baczewski K., Kałdoński T., *Paliwa do silników o zapłonie samoczynnym*. Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa, 2004
- [118] Podkówka W., *Biopaliwo, gliceryna, pasza z rzepaku: praca zbiorowa*. Wydawnictwo Akademii Techniczno-Rolniczej, Bydgoszcz, 2004
- [119] Cooke B. S., Abrams C., Bertram B., *Purification of biodiesel with adsorbent materials*. 2005
- [120] Athar M., Zaidi S., *A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production*. Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 8, 2020
- [121] Julkapli M. N., Bagheri S., *Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview*. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 20, 2015
- [122] Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Sugimoto Y., Yamanaka S., Hidaka J., *Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production*. Fuel, Vol. 87, 2008
- [123] Gryglewicz S., *Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts*. Bioresource Technology, Vol. 70, 1999
- [124] Ngaosuwan K., Ritprasert P., Sookman Ch., Kiatkittipong W., Wongsawaeng D., Mens-Appamana W., Rokhum S. L., Assabumrungrat S., *In-situ synergistic effect of ultrasonic irradiation and solvent addition for enhancing CaO catalyzed transesterification*. Fuel, Vol. 338, 2023
- [125] Latos P., Boncel S., Chrobok A., *Katalizatory heterogeniczne na bazie nanostruktur węglowych w modelowych procesach chemicznych*. Przemysł Chemiczny, Vol. 7, 2016
- [126] Lam K. M., Lee T. K., Mohamed A. R., *Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review*. Biotechnology Advances, Vol. 28, 2010

- [127] Faruque O. M. Razzak A. S., Hossain M. M., *Application of Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production from Microalgal Oil—A Review*. Catalist, Vol. 10, 2020
- [128] Fjerbaek L., Christensen K. V., Norddahl B., *A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification*. Biotechnology Bioengineering, Vol. 102, 2009
- [129] Robles-Medina A., Gonzalez-Moreno P. A., Esteban-Cerdan L., Molina-Grima E., *Biocatalysis: towards ever greener biodiesel production*. Biotechnology Advances, Vol. 27, 2009
- [130] Hilal N., Kochkodan V., Nigmatullin R., Goncharuk V., Al-Khatib L., *Lipase immobilized biocatalytic membranes for enzymatic esterification: comparison of various approaches to membrane preparation*. Journal of Membrane Science, Vol. 268, 2006
- [131] Lew P. C., Hemanathan K., Vasuedo P. Z., *Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities*. Applied Energy, Vol. 119, 2014
- [132] Cerveró J. M., Álvarez J. R., S. Luque S., *Novozym 435-catalyzed synthesis of fatty acid ethyl esters from soybean oil for biodiesel production*. Biomass and Bioenergy, Vol. 61, 2014
- [133] Saka S., Kusdiana D., *Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol*. Fuel, Vol. 80, 2001
- [134] García-Martínez N., Andreo-Martínez P., Quesada-Medina J., Pérez de los Ríos A., Chica A., Beneito-Ruiz R., Carratalá-Abril J., *Optimization of non-catalytic transesterification of tobacco (Nicotiana tabacum) seed oil using supercritical methanol to biodiesel production*. Energy Conversion and Management, Vol. 131, 2017
- [135] Peterson C. L., Reece D. L., Cruz R., Thompson J., *A comparison of ethyl and methyl esters of vegetable oil as diesel fuel substitute*. Liquid Fuels from Renewable Resources, 1992
- [136] Radziemska E., Lewandowski W., Szukalska E., Tynek M., Pustelnik A., Ciunel K., *Biopaliwa z rzepaku. Przygotowanie surowca do otrzymywania biodiesla w warunkach gospodarstwa rolnego oraz pilotowe metanolizy*. Chemia Dydaktyka Ekologia Metrologia, Vol. 14, 2009
- [137] Fangrui M., Davis C., Milford A. H., *The effect of mixing on transesterification of beet tallow*. Bioresource Technology, Vol. 69, 1999
- [138] PN-EN ISO 660:2010, *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce - Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości*.
- [139] PN-EN ISO 3960:2017-03, *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce - Oznaczanie liczby nadtlenkowej - Jodometryczne (wizualne) oznaczanie punktu końcowego*.
- [140] PN-EN 14103:2012, *Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów - Estrы metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) - Oznaczanie zawartości estrów i estru metylowego kwasu linolenowego*.

- [141] PN-EN ISO 3675:2004, *Ropa naftowa i ciekłe przetwory naftowe – Laboratoryjne oznaczanie gęstości.*
- [142] PN-EN ISO 3679:2015-04, *Oznaczanie zapłonu lub braku zapłonu oraz temperatury zapłonu – szybka metoda równowagowa w tyglu zamkniętym.*
- [143] PN-EN ISO 3405:2012, *Przetwory naftowe – oznaczanie składu frakcyjnego metodą destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym.*
- [144] PN-EN 15149-2:2011, *Biopaliwa stałe - Oznaczanie rozkładu wielkości ziaren - Część 2: Metoda przesiewania wibracyjnego przy użyciu sit o szczelinie 3,15 mm lub mniejszej.*
- [145] PN-EN ISO 18134-1:2015-11, *Biopaliwa stałe - Oznaczanie zawartości wilgoci - Metoda suszarkowa - Część 1: Wilgoć całkowita - Metoda referencyjna.*
- [146] PN-EN ISO 18122:2016-01, *Biopaliwa stałe. Oznaczanie zawartości popiołu.*
- [147] PN-ISO 1928:2020-05, *Paliwa stałe - Oznaczanie ciepła spalania metodą spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej.*
- [148] PN-EN 15210-2:2011, *Biopaliwa stałe – Oznaczanie wytrzymałości mechanicznej brykietów i pelletów – Część 2: Brykiety.*
- [149] Polska Norma: PN-A-86908:2000, *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Rafinowane oleje roślinne.*
- [150] Karta bezpieczeństwa, *Gliceryna techniczna.* Orlen Południe, 2005
- [151] Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami, *Wartości opałowe (WO) i wskaźniki emisji CO₂ (WE) w roku 2018 do raportowania w ramach Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji za rok 2021.* Warszawa, 2020
- [152] Raport Komisji Europejskiej, *Improving the Sustainability of Fatty Acid Methyl Esters (FAME – Biodiesel).* Bruksela, 2016
- [153] Materiały handlowe, agregat prądotwórczy Diesel 50 Hz FD 600 S-F, produkcji Fogo, (<https://www.fogo.pl/produkty/diesel> , data dostępu 31.05.2023)
- [154] Kurczyński D., Wcisło G., Łagowski P., *Experimental study of fuel consumption and exhaust gas composition of a diesel engine powered by biodiesel from waste of animal origin.* Energie, Vol. 14(12), 2021
- [155] Łagowski P., Wcisło G., Kurczyński D., *Comparison of the Combustion Process Parameters in a Diesel Engine Powered by Second-Generation Biodiesel Compared to the First-Generation Biodiesel.* Energies, Vol. 15, 2022,
- [156] Lawa-Rygielska J., Wcisło G., Pietrzak W., *Effect of enzymatic hydrolysis conditions of ligno-cellulosic raw materials on the glucose yield.* Przemysł Chemiczny, Vol. 93(10), 2014

Spis rysunków

Rys. 1. Emisja porównawcza ekwiwalentu CO ₂ z wszystkich gazów cieplarnianych z podsektorów transportu w latach 1988 i 2016.....	14
Rys. 2. Zróżnicowanie produktów końcowych pozyskanych z biomasy w zależności od zastosowanej metody konwersji.....	21
Rys. 3. Wydajność pozyskiwania biopaliw z różnych typów surowców rolnych	23
Rys. 4. Produkcja olejów na cele spożywcze na świecie	40
Rys. 5. Równanie reakcji transestryfikacji tłuszczów alkoholem metylowym w obecności katalizatora	45
Rys. 6. Biomasa pochodzenia rolniczego.....	61
Rys. 7. Zużyta frytura palmowa przed oczyszczeniem – zawierająca spożywcze odpady stałe	63
Rys. 8. Konfiguracja parametrów procesowych dla prowadzonych badań	65
Rys. 9. Model procesu transestryfikacji [154]	66
Rys. 10. Reaktory z mieszaniną oleju, katalizatora oraz alkoholu umieszczone w łaźni wodnej	67
Rys. 11. Stanowisko badawcze do wytwarzania biopaliw w skali półprzemysłowej.....	69
Rys. 12. Chromatograf fazowy Thermo typ TRACE.....	70
Rys. 13. Stanowisko do wyznaczania gęstości paliw wyposażone w gęstościomierz firmy Mettler Toledo model DA-100M	71
Rys. 14. Stanowisko do wyznaczania lepkości kinematycznej paliw wyposażone w lepkościomierz Höpplera model KF3.2.....	72
Rys. 15. Aparat półautomatyczny Herzog HFP 380 do określania temperatury zapłonu.....	73
Rys. 16. Stanowisko badawcze wyposażone w destylarkę firmy Herzog HAD 620/1.....	74
Rys. 17. Kalorymetr KL-10 firmy Precyzja Bit	75
Rys. 18. Agregat prądotwórczy Fogo FD 600 F-S zasilany olejem napędowym o mocy 480,0 kW	77
Rys. 19. Rozdrabniacz nożowy (z prawej) rozdrabniacz bijakowy (z lewej)	79
Rys. 20. Suszarka laboratoryjna	81
Rys. 21. Piec laboratoryjny, firma Nabertherm	82
Rys. 22. Brykieciarka ECOMEC	83
Rys. 23. Urządzenie do określania wytrzymałości mechanicznej brykietu, prod. Łukomet ...	84

Rys. 24. Cylindry miarowe zawierające produkty transestryfikacji osiągnięte dla różnych parametrów procesowych.....	89
Rys. 25. Porównanie wartości temperatury zapłonu dla biodiesli PME B100 i RME B100 oraz dla oleju napędowego.....	92
Rys. 26. Krzywa destylacji oleju napędowego Verva oraz biodiesla PME B100.....	93
Rys. 27. Krzywa destylacji biodiesla PME B100 oraz RME B100	94
Rys. 28. Ciepło spalania i wartość opałowa badanych prób paliw	95
Rys. 29. Analiza sitowa biomasy BIO1	102
Rys. 30. Analiza sitowa biomasy BIO2	103
Rys. 31. Analiza sitowa biomasy BIO3	104
Rys. 32. Wytrzymałość mechaniczna brykietów w zależności od rozmiaru frakcji określona testerem mechanicznym	105
Rys. 33. Wpływ zrzutu grawitacyjnego brykietów wykonanych z różnych frakcji biomasy na ich wytrzymałość mechaniczną.....	107

Spis tabel

Tab. 1. Zmiana wskaźników emisji zanieczyszczeń przy spalaniu biodiesla względem oleju napędowego.....	15
Tab. 2. Liczba samochodów osobowych zarejestrowanych w Polsce wraz z ich podziałem na grupy wiekowe	16
Tab. 3. Wady i zalety zróżnicowanych systemów uprawy biomasy III generacji.....	27
Tab. 4. Produkcja biokomponentów w Polsce w latach 2011 – 2019.....	31
Tab. 5. Zużycie biokomponentów w Polsce w latach 2011-2019.....	31
Tab. 6. Produkcja biokomponentów w krajach UE w latach 2012-2019.....	33
Tab. 7. Zużycie biokomponentów w krajach UE w latach 2012-2019	34
Tab. 8. Produkcja biokomponentów na świecie w latach 2012-2019	35
Tab. 9. Zużycie biokomponentów na świecie w latach 2012-2019	35
Tab. 10. Porównanie wybranych właściwości oleju napędowego, roślinnego oraz FAME (estrów metylowych oleju rzepakowego).....	41
Tab. 11. Wpływ parametrów procesowych na wydajność uzysku estrów metylowych kwasów tłuszczowych przy wykorzystaniu homogenicznych katalizatorów kwasowych oraz zasadowych	49
Tab. 12. Wpływ parametrów procesowych na wydajność uzysku estrów metylowych kwasów tłuszczowych przy wykorzystaniu heterogenicznych katalizatorów kwasowych oraz zasadowych	54
Tab. 13. Wpływ obciążenia agregatu na zużycie oleju napędowego.....	78
Tab. 14. Uzyskane wartości liczby kwasowej dla analizowanych próbek oleju posmażalniczego	86
Tab. 15. Uzyskane wartości liczby nadtlenkowej dla analizowanych próbek oleju posmażalniczego	87
Tab. 16. Wykaz najkorzystniejszych konfiguracji zmiennych projektowych względem średnich uzysków produkcji bioestrów.....	88
Tab. 17. Gęstość badanych biopaliw oraz frytury palmowej.....	90
Tab. 18. Lepkość kinematyczna analizowanych paliw	91
Tab. 19. Zużycie energii elektrycznej w zależności od temperatury procesowej w wytrząsarce z łąźnią wodną.....	96
Tab. 20. Koszty odczynników wykorzystywanych w reakcji transestryfikacji	96

Tab. 21. Zestawienie wskaźników opłacalności ekonomicznej procesu względem stosowanych konfiguracji procesowych	97
Tab. 22. Wydajność procesu transestryfikacji w skali makro.....	99
Tab. 23. Wpływ zmiany obciążenia jednostek wytwórczych zasilanych biodieslem na ograniczenie emisji CO ₂ do atmosfery	100
Tab. 24. Właściwości energetyczne biomasy pochodzenia rolniczego.....	101
Tab. 25. Wskaźniki statystyki opisowej dla rezultatów badania wytrzymałości brykietów w testerze mechanicznym	106
Tab. 26. Wskaźniki statystyki opisowej dla rezultatów badania wytrzymałości brykietów wskutek zrzutu grawitacyjnego.....	108
Tab. 27. Wpływ zmiany frakcji biomasy na współczynnik korelacji r-Pearsona dla wytrzymałości brykietów określonej testerem mechanicznym.....	108
Tab. 28. Wpływ zmiany frakcji biomasy na współczynnik korelacji r-Pearsona dla wytrzymałości brykietów określonej zrzutem grawitacyjnym.....	109
Tab. 29. Właściwości energetyczne frakcji glicerynowej.....	110
Tab. 30. Wpływ wzbogacenia biomasy frakcją glicerynową na zmianę parametrów energetycznych biopaliw.....	111
Tab. 31. Wpływ wzbogacenia biomasy na zmianę parametrów wytrzymałościowych biopaliw	112