

ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ METOD OTRZYMYWANIA BIODIESLA

SUSTAINABLE DEVELOPMENT OF BIODIESEL OBTAINING METHODS

**Kacper Pobłocki*, Marta Pawlak, Joanna
Drzeżdżon, Dagmara Jacewicz**

*Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, Katedra Technologii Środowiska,
Pracownia Materiałów i Procesów Katalitycznych
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

**e-mail: kacper.poblocki@phdstud.ug.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Zrównoważony rozwój metod syntezy biodiesla
 - 1.1. Surowce odnawialne
 - 1.2. Efektywność energetyczna
 - 1.3. Minimalizacja emisji gazów cieplarnianych
2. Metody syntezy biodiesla
 - 2.1. Metoda solwotermalna
 - 2.2. Metoda mikroemulsyjna
 - 2.3. Piroliza
 - 2.4. Transestryfikacja
 - 2.4.1. Kataliza fotokatalityczna
 - 2.4.2. Kataliza enzymatyczna
3. Typy reaktorów chemicznych do produkcji biodiesla

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Mgr Kacper Pobłocki – doktorant Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Gdańskiego. Jego tematyka badawcza ogniskuje się wokół projektowania i syntezy nowych, związków koordynacyjnych oraz badaniem ich właściwości fizykochemicznych i katalitycznych. Współautor 10 publikacji naukowych oraz 15 komunikatów na konferencjach krajowych. Obecnie realizuje badania w ramach projektu Perły Nauki, finansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki. Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego.



<https://orcid.org/0000-0001-6428-1495>

Mgr Marta Pawlak – doktorantka Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych przy Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, w 2022 roku ukończyła studia magisterskie z Chemii ze specjalnością chemia biomedyczna na Uniwersytecie Gdańskim. Projekt doktorski realizuje w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Jej tematyka badań skupia się na projektowaniu syntez związków koordynacyjnych, opartych na metalach grup dalszych oraz wykorzystanie ich w reakcjach oligomeryzacji. Członkini Polskiego Towarzystwa Chemicznego.



<https://orcid.org/0000-0002-3871-1313>

Dr Joanna Drzeżdżon – jest pracownikiem Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia na kierunku Chemia na Wydziale Chemii UG w 2012 roku, tam również otrzymała w 2017 r. stopień doktora. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań nad syntezą oraz właściwościami fizykochemicznymi, katalitycznymi oraz antyoksydacyjnymi związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych. Prowadzi badania naukowe nad katalizatorami polimeryzacji olefin, w tym z zastosowaniem zasad „zielonej chemii”. Jest współautorką ponad 50 publikacji naukowych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, a także 2 patentów. Członkini Polskiego Towarzystwa Chemicznego



<https://orcid.org/0000-0002-9964-3027>

Dr hab. Dagmara Elżbieta Jacewicz, prof. nadzw. UG – urodziła się 30 września 1976 roku w Bolesławcu. Po ukończeniu szkoły podstawowej kontynuowała tamże edukację w I Liceum Ogólnokształcącym im. Władysława Broniewskiego. Studiowała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, gdzie w 2001 roku obroniła pracę magisterską. W tym samym roku rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (UG). Pracę doktorską obroniła w 2005 roku, za którą otrzymała nagrodę Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego. W lipcu 2015 roku uzyskała stopień naukowy doktora habilitowanego na Wydziale Chemii UG. Od 2004 roku pracuje na Wydziale Chemii jako asystent, adiunkt i profesor nadzwyczajny (od 2016). Jej zainteresowania badawcze koncentrują się na chemii związków kompleksowych, kinetyce reakcji oraz na biosensorach molekularnych, a w szczególności na ich zastosowaniach do oznaczania tlenu azotu(IV) i tlenu węgla(IV) w materiale biologicznym jak również bada właściwości fizykochemiczne, katalityczne oligomeryzacji olefin oraz antyoksydacyjne nowo otrzymanych związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych. Jej dorobek naukowy obejmuje ponad 100 prac naukowych, z czego 102 to publikacje wydane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Jest współautorką ponad 100 komunikatów naukowych na konferencjach krajowych i międzynarodowych.



<https://orcid.org/0000-0002-6266-5193>

ABSTRACT

The increase in urbanization and the growing demand for petroleum products, fuels and energy correlates with the depletion of resources of non-renewable energy sources such as crude oil, hard coal, and natural gas. Due to the high emissions of greenhouse gases, i.e., carbon oxides (CO_x), nitrogen oxides (NO_x) and sulfur oxides (SO_x), the use of fossil fuels causes drastic climate changes [1]. Therefore, new, "green", sustainable, and renewable energy sources, e.g., biofuels, are currently being sought. Such interests of scientists are in line with people's most urgent needs due to the rapidly depleting oil resources, the increase in fuel prices and the degradation of the natural environment. Biodiesel is one of the most widely used biofuels due to its more positive impact on the environment (compared to diesel fuel), and technical and strategic advantages. Therefore, in this review, we would like to draw attention to the sustainable development of biodiesel synthesis methods, the progression of advanced technologies supporting this process, and the various types of reactors for biodiesel production (for example, a membrane or microwave reactor) will also be discussed [1].

Keywords: biodiesel, sustainable development, synthesis method of biodiesel
Słowa kluczowe: biodiesel, zrównoważony rozwój, metody syntezy biodiesla

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

ASTM D6751	– norma paliwowa dla produkcji biodiesla
AWCO	– zakwaszony odpadowy olej spożywczy
CCO	– surowy olej kokosowy
FAME	– estry metylowe kwasów tłuszczowych
FDTD	– (ang. <i>finite-difference-time-domain</i>) metoda różnic skończonych w dziedzinie czasu
FFA	– wolne kwasy tłuszczowe
HHV	– (ang. <i>Higher heating value</i>) wyższa wartość opałowa
Neem	– miodlia indyjska
MCM-41	– (ang. <i>Mobil Composition of Matte-41</i>) mezospora używana jako katalizator
PEG	– glikol polietylenowy
SPSO	– olej nasion <i>Salvadora persica</i>
WCO	– odpadowy olej spożywczy
WDF	– olej napędowy
WWA	– wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

WPROWADZENIE

W przemyśle petrochemicznym coraz większy nacisk kładzie się na wprowadzanie innowacyjnych technologii oraz technik syntezy biodiesla, które mają na celu ograniczenie negatywnego wpływu na środowisko. Od kilku lat można zauważyć wzrastającą świadomość największych koncernów paliwowych na temat ekologii, których najnowsze projekty bazują na zasadach „zielonej chemii” (ang. *green chemistry*) i celach zrównoważonego rozwoju. Koncepcje opierające się na odnawialnych źródłach energii np. biopaliwach są gloryfikowane nie tylko ze względu na dochodowy charakter, ale również ze względu na aspekty środowiskowe i zdrowotne [2]. Biodiesel stanowi obiecującą alternatywę dla paliw kopalnych lub tradycyjnego oleju napędowego pochodzącego z ropy naftowej ze względu na podobne właściwości fizykochemiczne. Biodiesel wytwarzany jest z tłuszczu zwierzęcego, oleju roślinnego, mikroalg lub zużytego oleju jadalnego. Zaletami estrów metylowych kwasów tłuszczowych jest ich łatwa biodegradowalność, nietoksyczność, brak zawartości siarki oraz związków aromatycznych. Podczas spalania biodiesla dochodzi do mniejszej w porównaniu z dieslem emisji zanieczyszczeń powietrza i gazów cieplarnianych, co przyczynia się do zmniejszenia śladu węglowego [3]. Coraz częściej w syntezie biodiesla stosowane są „zielone” katalizatory np. związki kompleksowe jonów metali przejściowych i ligandów organicznych zsyntezowane z wykorzystaniem np. soli węglanowych, oraz rozpuszczalników tj. woda lub ciecze głęboko eutektyczne [4].

1. ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ METOD SYNTEZY BIODIESLA

1.1. SUROWCE ODNAWIALNE

Najczęściej wykorzystywanymi surowcami w produkcji biodiesla są oleje roślinne tj. olej rzepakowy, sojowy, słonecznikowy, ze względu na łatwość przetwarzania na biodiesel. Jednak wykorzystywanie gruntów ornych, dużej ilości wody oraz nawozów do produkcji surowców tj. rzepak, soja, słonecznik w produkcji biodiesla nie jest zgodne z celami zrównoważonego rozwoju. Dodatkowo takie działanie koreluje ze zwiększoną ceną żywności [5].

Dlatego w drugiej generacji skupiono się na niejadalnych roślinach uprawnych (jatrofa, neem), które można uprawiać na gruntach, nienadających się do hodowli roślin uprawnych oraz niewymagających dużej ilości nawozów i wody. Do tej grupy zaliczono również tłuszcze zwierzęce (łój, smalec, tłuszcz drobiowy, oleje rybne), odpadowe oleje jadalne oraz odpadowe oleje z rafinerii ropy naftowej. Recykling odpadów surowcowych zmniejsza koszty produkcji, tym samym nie konkuruje z sektorem spożywczym - co wpisuje się w cele zrównoważonego rozwoju [5]. Jednak często naukowcy publikują wyniki o dużo niższej wydajności, stosując surowce dru-

giej generacji. Dodatkowo zdarza się, że jakość biodiesla nie spełnia norm użytkowania np. płynięcie na zimno.

Surowce z trzeciej generacji pochodzą z biomasy glonów tj. mikro- i makroalgi. Protisty te zużywają tlenek węgla(IV) do fotosyntezy ich hodowla uważana jest za element łagodzenia zanieczyszczeń powietrza [6]. Niektóre gatunki zawierają 70% oleju w suchej masie - dla porównania słonecznik zawiera tylko 55%. Niemniej jednak do hodowli mikroalg potrzebne są duże ilości wody oraz odpowiednia technologia (np. fotoreaktory do hodowli mikroalg), co przyczynia się do wzrostu kosztów produkcji [6].

Wyróżnia się jeszcze czwartą generację surowców do biodiesla opierającą się na projektowaniu organizmów biologicznych tj. genetycznie modyfikowane mikroalgi. Jednak do tej pory nie stwierdzono jednoznacznie czy czwarta generacja wpisuje się w cele zrównoważonego rozwoju [7]. Na ten moment istnieje zbyt wiele znaków zapytania dotyczących potencjalnych problemów związanych z ekosystemem, które może wywołać hodowanie genetycznie zmodyfikowanych mikroalg tj. zmiany w środowisku naturalnym, toksyczność, transfer genów, konkurencja z gatunkami rodzimymi [7].

Reasumując, zrównoważony rozwój metod syntezy biodiesla zależy w głównej mierze od użytego surowca. Substancjami wpisującymi się w charakterystykę „zielonej chemii” są: odpadowe oleje jadalne (2 generacja) oraz algi i wodorosty (3 generacja).

1.2. EFEKTYWNOŚĆ ENERGETYCZNA

Na efektywność energetyczną surowców duży wpływ ma źródło produkcji surowców (np. kraj, rodzaj gleby) i proces konwersji biopaliwa. Efektywność energetyczna surowców do syntezy biodiesla pierwszej generacji zazwyczaj jest niska, ponieważ wymaga dodatkowych etapów. Efektywność energetyczna oleju palmowego jest dziewięciokrotnie wyższa w porównaniu z olejem rzepakowym i sojowym ze względu na dodatkowy etap obróbki wstępnej tj. kruszenie, mielenie nasion bądź fasoli [7].

Z kolei biopaliwo trzeciej generacji charakteryzuje się najniższą emisją gazów cieplarnianych netto, pozwalając na redukcję CO₂ w atmosferze. Jednak energia wymagana do przetworzenia biopaliwa trzeciej generacji jest wyższa i ten aspekt czyni tę generację mniej przyjazną dla środowiska [7].

Dodatkowo zastosowanie energooszczędnych technologii np. reaktora ultradźwiękowego pozwala na zaoszczędzenie czasu (30-180 sekund) oraz energii (możliwość przeprowadzania reakcji w temperaturze otoczenia) [7].

Podsumowując, aby uzyskać lukratywny charakter produkcji biopaliwa oraz aby proces spełniał wymogi efektywności energetycznej należy zapewnić synergistyczny efekt pomiędzy:

- 1) odpowiednim surowcem - mając na uwadze obróbkę wstępną (lub jej brak);
- 2) katalizatorem – łatwy w syntezie, wysoce aktywny, stabilny oraz możliwie prosty w odzyskaniu;

- 3) odpowiednią techniką syntezy z użyciem technologii wspomaganej np. ultradźwiękami, które przyspieszają proces i wymagają mniejszych nakładów energii w porównaniu do tradycyjnych metod otrzymywania biopaliw.

1.3. MINIMALIZACJA EMISJI GAZÓW CIEPLARNIANYCH

Rzepak jest głównym surowcem do uprawy biodiesla w Unii Europejskiej. W porównaniu do tradycyjnego oleju napędowego, biodiesel generuje około 50% mniej CO₂, 80% mniej wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA), oraz 67% mniej węglodorów alifatycznych [2]. Natomiast monitorowanie emisji tlenków azotu (NO_x) stanowi wciąż poważne wyzwanie produkcji biopaliw, ponieważ w porównaniu z olejem napędowym, podczas spalania biodiesla generowanych jest ok. 10% więcej NO_x [2]. W 2019 roku stwierdzono, że uprawa rzepaku olejowego jest bezpośrednio związana z emisją tlenku diazotu (N₂O), który stanowi 33-55% całkowitej emisji gazów cieplarnianych [8].

Reasumując, należy poprawić etap monitorowania emisji gazów cieplarnianych ze względu na unijne dyrektywy dotyczące energii odnawialnej, które wymagają, aby produkcja odnawialnych biopaliw (tj. biodiesel) korelowała ze zmniejszoną emisją gazów cieplarnianych w porównaniu do zużywalnych paliw kopalnych co najmniej o 50% [2,8].

2. METODY SYNTEZY BIODIESLA

Biodiesel jest to najbardziej atrakcyjny rodzaj biopaliwa, które jest biodegradowalne, zrównoważone, czyste i nietoksyczne. Posiada jednak jedną bardzo znaczącą wadę, wysoki koszt produkcji w porównaniu do klasycznego oleju napędowego na bazie ropy naftowej. W ciągu ostatnich kilku lat przeprowadzono wiele badań w poszukiwaniu różnych metod oraz technik produkcji biodiesla, które będą proste, ekologiczne, opłacalne oraz ekonomicznie [9,10].

Synteza biodiesla polega na rozkładzie olejów roślinnych, tłuszczów zwierzęcych, a przede wszystkim olejów odpadowych na odpowiadające im estry alkilowe poprzez wpływ wysokiej temperatury lub czynników chemicznych. Do tej pory w literaturze wyróżnia się cztery główne metody produkcji biodiesla: metoda solwotermalna, metoda mikroemulsyjna, piroliza oraz transestryfikacja, które możemy podzielić na metody fizyczne oraz metody chemiczne (Rys.1). Metody fizyczne, do których zaliczamy metodę solwotermalną oraz metodę mikroemulsyjną, są proste, nie wymagają żadnej reakcji chemicznej i polegają na zastosowaniu określonych proporcji oleju napędowego, oleju naturalnego i innych dodatków w celu poprawy lepkości i lotności olejów. Natomiast metody chemiczne polegają na zmodyfikowaniu chemicznym naturalnych olejów i tłuszczów w celu poprawy ich właściwości oraz zwiększenia wykorzystania w przemyśle paliwowym, zaliczamy do nich pirolizę oraz transestryfikację. Jako lepsze uznaje się metody chemiczne, ponieważ pozwalają na szersze wykorzystanie biodiesla oraz przyczyniają się do produkcji biopaliwa charakteryzującego się lepszymi właściwościami fizykochemii-

czynymi. Są one zaliczane do bardziej ekologicznych metod syntezy biodiesla. Powstały w celu wyeliminowania wad biopaliw powstałych w wyniku metod fizycznych [9,11,12].



Rysunek 1. Podział metod syntezy biodiesla. Stworzone przy użyciu BioRender.com

Figure 1. Division of biodiesel synthesis methods. Created at BioRender.com

2.1. METODA SOLWOTERMALNA

Najprostszą metodą produkcji biodiesla jest metoda solwotermalna. Metoda ta polega na mieszaniu lub rozcieńczaniu oleju napędowego z olejem naturalnym, najczęściej stosując dodatkowo wysokie temperatury, a powstałe w jej wyniku mieszanki powinny zawierać od 10 do 40% (wagowych) olejów naturalnych. Technika ta została wprowadzona, ponieważ stosowanie jedynie oleju roślinnego jako paliwa nie jest możliwe ze względu na zbyt dużą lepkość, co prowadzi do zapychania silników. Natomiast stosowanie tylko oleju napędowego jest bardzo energochłonne oraz niebezpieczne dla środowiska. Dlatego połączenie tych olejów powoduje zmniejszenie lepkości oleju roślinnego oraz zmniejszenie energochłonności procesu spalania oleju napędowego, w wyniku czego powstaje paliwo o lepszych właściwościach w bardziej ekologiczny sposób [9,13,14].

W literaturze możemy znaleźć doniesienia o wykorzystaniu z powodzeniem wielu mieszanek oleju napędowego z olejem roślinnym. Wzrost zainteresowania zastosowaniem olejów roślinnych w silnikach wysokoprężnych nastąpił w 1980 roku, kiedy brazylijscy badacze z powodzeniem zasilali silniki stosując mieszankę oleju napędowego zawierającą 10% oleju słonecznikowego. W 1982 roku przeprowadzone zostało również badanie, w którym stworzono mieszankę 95% zużytego oleju spożywczego (WCO), który został przefiltrowany, a następnie zmieszany z 5% oleju napędowego i użyty do zasilania floty silników wysokoprężnych. Powstała mieszanka charakteryzowała się wysoką sprawnością cieplną i brakiem problemu gromadzenia się węgla, wymagała jednak wstępnego podgrzania w celu upłynnienia. Ostatecznie stwierdzono jednak, że niektóre właściwości takich bioolejów, jak tworzenie się gumy, wysoka zawartość FFA (wolnych kwasów tłuszczowych), wysoka lepkość, niska lotność i reaktywność utrudniają stosowanie tego typu mieszanek jako paliw. Wady te powodują niewłaściwe spalanie paliwa, zatykanie dysz wtryskiwaczy oraz zmniejszenie trwałości silnika [9,15].

Z tego powodu, w 1982 roku odbyła się pierwsza konferencja dotycząca wykorzystania olejów roślinnych jako paliwa, metodologii ich przygotowywania

i ograniczeń w ich zastosowaniu. Uznano, że metoda rozcieńczania lub mieszania jest odpowiednia tylko w przypadku ciekłego charakteru olejów napędowych. Mieszanie nie jest odpowiednie dla olejów o wyższej lepkości, długim nienasyconym łańcuchu węglowym i niskiej lotności [13,16,17].

Niestety chociaż metoda ta charakteryzuje się prostym i tanim procesem produkcji, posiada ona zdecydowanie więcej wad niż zalet. Biodiesel powstały w jej wyniku posiada wysoką lepkość, zawiera dużo wolnych kwasów tłuszczowych (FFA) oraz nie nadaje się do użycia w silnikach wysokoprężnych ze względu na słabą atomizację, niską lotność, niską stabilność oraz niekompletne spalanie. Metoda solwotermalna jest rzadko wykorzystywana, a nowe wyniki nie są publikowane od 1990 roku [9,13,14].

2.2. METODA MIKROEMULSYJNA

Metoda mikroemulsyjna jest również jednym z prostszych procesów przygotowania biopaliw, nie wymagającym skomplikowanego procesu obróbki chemicznej. Polega ona na mieszanii łatwo rozkładalnego naturalnego oleju (np. olej roślinny, olej odpadowy) o wysokiej lepkości, z nie mieszającymi się z nimi rozpuszczalnikami (np. metanol, etanol, heksanol), czasami również z dodatkiem oleju napędowego, stosując dodatkowo środki powierzchniowo czynne, kosurfaktanty lub inne dodatki ułatwiające mieszanie się faz. Metoda tworzenia mikroemulsji opiera się na zasadzie działania ekstrakcji i łączeniu olejów poprzez ich wytrząsanie. W wyniku tego procesu powstaje klarowna, jednofazowa i termodynamicznie stabilna ciecz, czyli mikroemulsja. Powstałe produkty są to układy koloidalne, w których cząsteczki sięgają rozmiarów od 1 do 150 nm. Podczas tego procesu nie obserwujemy powstawania produktów ubocznych oraz opadów. Metoda ta stosowana jest, w celu zmniejszenia lepkości oleju, poprawienia jego niskiej płynności, a także zmniejszenia wysokiej emisji tlenków azotu (NO_x), w wyniku czego olej może być stosowany jako biopaliwo. Proces ten jest prosty, wymaga małych nakładów energii, a ponadto jest przyjazny dla środowiska [9,14,18,19]

Grupa naukowa ZareNezhad wraz z współpracownikami [20] przedstawiła badania naukowe, w których zostały zsyntezowane i scharakteryzowane nowe mikroemulsyjne biopaliwa powstałe z olejów roślinnych. Naturalne wyekstrahowane oleje, użyte do badania stanowiły olej Moringa oraz olej z krokosza barwierskiego, które nie są wykorzystywane w branży spożywczej oraz posiadają doskonałą odporność na warunki atmosferyczne. Eksperyment został przeprowadzony w celu zbadania trójskładnikowych mieszanin zawierających etanol, olej roślinny oraz różne etanolotropy (kwas oleinowy, 1-heptanol i 1-oktanol), bez dodatkowych środków

powierzchniowo czynnych, i sprawdzeniu czy owe mieszanki mogą pełnić funkcję nowych biopaliw. Naukowcy dokładnie sprawdzili właściwości paliwowe produktów, analizując mikroemulsje pod kątem zachowania fazowego, nanostruktury, specyfikacji, stabilności w niskich temperaturach, przewodnictwa elektrycznego, wielkości kropli, potencjału zeta, lepkości kinetycznej, gęstości oraz współczynnika załamania światła. Wyniki eksperymentu dowiodły, że 1-heptanol oraz 1-oktanol mają lepszy wpływ na zmniejszanie lepkości kinetycznej biopaliw w porównaniu do kwasu oleinowego, a mikroemulsja z kwasem oleinowym jest klarowna oraz jednofazowa (w niższych temperaturach). Wyniki analizy przewodnictwa elektrycznego wykonanej w celu określenia struktury prezentowanych biopaliw mikroemulsyjnych są spójne z wynikami pomiarów zeta i współczynnika załamania światła. Analizując przedstawione wyniki, najważniejszy jest jednak wniosek, że opracowane biopaliwa mikroemulsyjne spełniają normę ASTM D6751 w zakresie gęstości i lepkości kinematycznej, a stosowana technika może być wykorzystywana jako nowa, „zielona droga” do produkcji biopaliw [20].

W niektórych przypadkach mikroemulsja tworzona jest nie tylko poprzez zmieszanie naturalnego oleju oraz rozpuszczalnika, a także poprzez zmieszanie dodatkowo oleju napędowego. Stosowanie takiej mieszanki powoduje poprawę właściwości paliwowych oleju roślinnego oraz znaczne zwiększa korzyści ekologiczne w porównaniu ze stosowaniem czystego oleju napędowego. W 2019 roku przedstawione zostało badanie [21] na temat wykorzystania zużytego oleju spożywczego (WCO), do produkcji oleju, w celu zmniejszenia zużycia paliw kopalnych. Zużyty wcześniej olej poddano procesowi emulgacji z olejem napędowym (WDF) oraz alkoholem, a następnie sprawdzono jego lepkość oraz właściwości w zastosowaniu jako biopaliwo. Przeprowadzono serię badań, w których określono zawartość WCO jako istotny czynnik wpływający na lepkość WDF ($p < 0.05$). Wyniki pokazały, że optymalna mieszanka powinna zawierać 70% v/v oleju napędowego, 15-20% v/v WCO i 15-20% v/v etanolu, oraz niezbędny jest dodatek środka powierzchniowoczynnego w stosunku 9:1 (etanol:środek). Zgodnie z wynikami, sporządzono optymalną mieszankę, a następnie przebadano właściwości tej mikroemulsji jako paliwa. Zbadano jej lepkość kinematyczną (3,2 cSt), zawartość wody (175,4 mg/kg), liczbę kwasową (0,87 mg KOH/g), gęstość (841,4 kg/m³), temperaturę zapłonu (40 °C), temperaturę krzepnięcia (-3 °C), wpływ na korozję taśmy miedzianej oraz stabilność oksydacyjną (3,9 h). Z wyników badań można wywnioskować, że wysoka liczba kwasowa powoduje, iż paliwo należy poddać obróbce. Ponadto biopaliwa tego typu powinny być wykorzystywane zgodnie z warunkami bezpieczeństwa wysoce łatwopalnych cieczy, ponieważ posiadają niską temperaturę zapłonu. Aby potwierdzić wydajność biopaliwa, należy przeprowadzić

test przy użyciu silników wysokoprężnych w celu zbadania ich w zastosowaniu długoterminowym. Krótkoterminowe badania wykazują, że testowana mieszanka, po drobnej obróbce może pełnić rolę biodiesla [21].

Metoda mikroemulsyjna jest jedną z najbardziej „zielonych” oraz zrównoważonych metod syntezy biodiesla. Jednak podobnie jak w przypadku metody solwotermalnej, pomimo zalet tej metody, paliwo powstałe w jej wyniku posiada również wady. Powstały w ten sposób biodiesel stosować można do zastosowań krótkoterminowych, metoda ta powoduje silne osadzanie pozostałości węgla na silnikach oraz zaburza pracę silnika poprzez nieodpowiednie spalanie oraz losowe zacinalanie się igły wtryskiwacza. Ze względu na przedstawione wady metoda ta aktualnie nie jest często stosowana [13,18,22,23].

2.3. PIROLIZA

Piroliza to kolejna metoda potencjalnego otrzymywania biodiesla, w której wykorzystuje się wysokie temperatury do rozkładu lotnych związków organicznych, kwasów tłuszczowych i tłuszczów zwierzęcych, występujących najczęściej w biomase. Proces przebiega w warunkach beztlenowych, pod ciśnieniem atmosferycznym oraz z użyciem katalizatorów. Podczas tego procesu oprócz bioolejów powstają również produkty uboczne, czyli produkty kogeneracji, węgla drzewnego i gazu opałowego. W oparciu o warunki procesu metodę pirolizy możemy podzielić na trzy rodzaje: zwykłą, szybką oraz błyskawiczną. Reakcje zwykle stymulowane są przez stosunkowo powolne tempo od 0,1 K/s do 1 K/s oraz przeprowadzane są w temperaturach 550-950 K, reakcje szybkie przeprowadzane są w temperaturze od 850 K do 250 K z szybkością ogrzewania od 10 K/s do 200 K/s. Natomiast piroliza błyskawiczna wykorzystywana jest do rozdrobnionych cząstek biomasy i przeprowadzana jest w zakresie od 1050 K do 1300 K przy wysokich prędkościach ogrzewania ponad 1000 K/s. Paliwa otrzymane w wyniku pirolizy charakteryzują się wysoką liczbą cetanową (wskaźnikiem zdolności olejów napędowych do samozapłonu) oraz niską lepkością przy akceptowalnym zakresie wartości korozji miedzi, zawartości siarki i wody [9,14,18,19,24,25].

W 2019 roku, grupa naukowa Wang'a [26] przeprowadziła badania, w których wykorzystala zużyty olej ilasty jako surowiec do produkcji wysokiej jakości biopaliwa w procesie pirolizy katalitycznej. Podczas eksperymentu, w pierwszej kolejności zbadano rozkład termiczny oleju ilastego, a następnie zbadano wpływ temperatury pirolizy, gazu nośnego, układu katalitycznego i stosunku katalizatora do oleju ilastego na skład biodiesla. W badaniu wykorzystano również dwa rodzaje katalizatorów (MCM-41 i CaO), w celu porównania ich efektów katalitycznych. Zgodnie z uzyskanymi wynikami optymalnym procesem okazała się piroliza w tem-

peraturze 550 °C, w trybie katalitycznym *in situ*, z szybkością gazu nośnego 0,1 NL/min i w stosunku katalizatora 1:5. Porównując ze sobą efekty katalityczne, CaO promował dekarboksylację oleju, co znacznie zwiększyło zawartość węglowodorów i skutecznie poprawiało jakość paliwa, dlatego okazał się być bardziej aktywnym katalizatorem. Wydajność procesu pirolizy osiągnęła 83%, natomiast zawartość węglowodorów wyniosła 87,6%. Wyniki eksperymentu pozwalają wywnioskować, że olej ilasty przetworzony w procesie pirolizy może być surowcem do produkcji biodiesla [26].

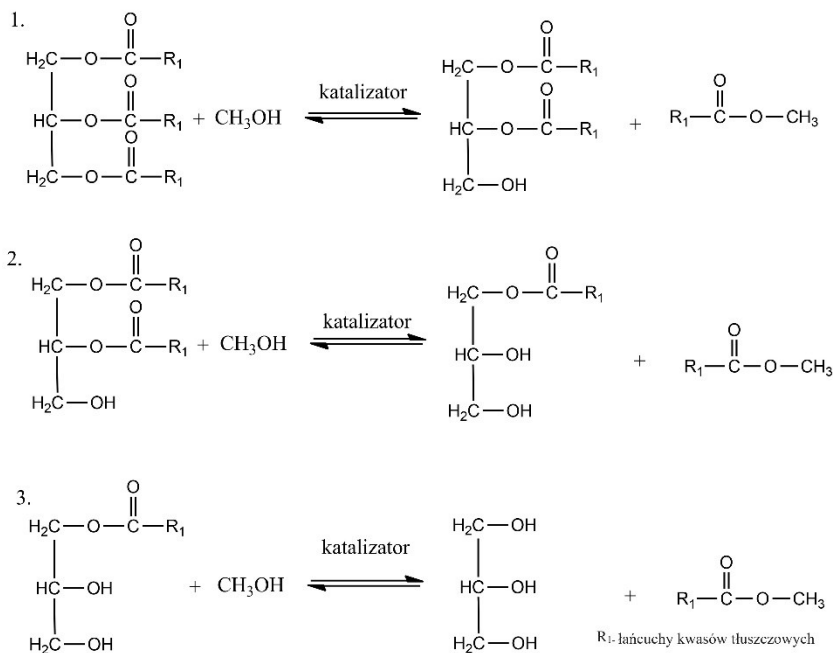
W 2018 roku, przeprowadzone zostały badania [27] wykorzystania odpadowego oleju spożywczego (WCO) do produkcji biodiesla, poprzez poddanie go procesowi pirolizy. Podczas eksperymentu zbadano wpływ końcowej temperatury pirolizy oraz szybkości ogrzewania na rozkład produktów pirolizy i wydajność z jaką powstaje bioolej. Zaprezentowane wyniki pokazują, że maksymalna wydajność biooleju wynosiła 80%, w temperaturze 800 °C i z czasem nagrzewania 15 °C/min. Badania składu oleju oraz właściwości paliwowych wykazały, że uzyskany olej wymaga jednak poprawy właściwości paliwowych przed jego zastosowaniem jako paliwo silnikowe, natomiast analiza wyników potwierdziła, że otrzymany w wyniku pirolizy bioolej zawiera różnorodne składniki organiczne (alkeny, alkiny, węglowodory cykliczne, węglowodory aromatyczne itd.), co wskazuje że może on być stosowany jako surowiec chemiczny do ekstrakcji i waloryzacji aktywnych cząsteczek. Dodatkowo otrzymana mieszanina gazowa w wyniku pirolizy wykazuje znaczną zawartość procentową CH₄ (do 12%) i C_nH_m (do 13%), o wysokiej wartości opałowej (ok. 8,32 MJ/kg), co może prowadzić do wykorzystania mieszaniny jako alternatywnego źródła dla silników spalinowych. Z wyników eksperymentu wynika, że powstały biodiesel musi zostać poddany obróbce, aby móc zostać wykorzystany jako paliwo, natomiast powstałe w wyniku procesu pirolizy produkty mogą mieć szerokie zastosowanie w innych dziedzinach np. w rolnictwie jako nawozy lub w chemii jako substraty do syntez [27].

Piroliza jest relatywnie prostym procesem oraz można go wykorzystać do obszarów z dobrze rozwiniętym przemysłem hydroprzetwórczym. Dodatkowo w jego wyniku powstają użyteczne produkty uboczne np. gaz syntezowy. Paliwo powstałe w tym procesie nie jest zanieczyszczone oraz posiada odpowiednie właściwości fizykochemiczne. Z drugiej strony proces ten wymaga złożonego i drogiego sprzętu, wysokich temperatur, koszt produkcji paliwa jest duży, a w jego wyniku powstają krótkołańcuchowe produkty, które często są bardziej podobne do benzyny niż do diesla. Dodatkowo niska temperatura krzepnięcia, wyższe wartości opałowe (HHV), więcej pozostałości węglowych i wysoka zawartość popiołu ogra-

niczają wykorzystanie tej metody oraz biopaliw powstających w jej wyniku [18,19,24].

2.4. TRANSESTRYFIKACJA

Transestryfikacja, zwana również alkoholizą, jest najczęściej wykorzystywaną, najbardziej wydajną oraz najbardziej ekologiczną metodą produkcji biodiesla. Polega na chemicznym przekształcaniu naturalnych olejów i tłuszczów w olej napędowy, w wyniku reakcji oleju z alkoholem przy zastosowaniu katalizatorów. W wyniku tego trzyetapowego procesu trzy mole lekkich alkoholi reagują z jednym molem triglicerydów, co prowadzi do wytworzenia estrów metylowych oraz produktu ubocznego jakim jest glicerol (Rys. 2). Najczęściej stosowanymi w tym procesie alkoholami są metanol oraz etanol, które, jeśli nie przereagują, w pewnym stopniu można je odzyskać pod koniec procesu. Produktem ubocznym reakcji transestryfikacji jest glicerol, który po procesie oddzielany jest od paliwa, aby poprawić jakość biodiesla i zapobiec tworzeniu się niebezpiecznych gazów podczas jego spalania. Podczas transestryfikacji istotnym elementem jest również katalizator. W transestryfikacji wykorzystuje się zasadowe oraz kwasowe katalizatory heterogeniczne i homogeniczne, a także katalizatory enzymatyczne. Katalizatory wpływają na kinetykę procesu syntezy biodiesla oraz zwiększają jego wydajność, a także poprawiają właściwości powstałego paliwa. Często również, aby zwiększyć wydajność procesu oraz poprawić jego szybkość, stosuje się transestryfikację z wykorzystaniem różnego typu reaktorów. W ostatnim czasie największe zainteresowanie wzbudza transestryfikacja z wykorzystaniem katalizy enzymatycznej oraz katalizy fotokatalitycznej [9,14,18,19].



Rysunek 2. Mechanizm procesu transestryfikacji

Figure 2. Mechanism of the transesterification process

2.4.1. Kataliza fotokatalityczna

W ostatnich latach badania naukowców ogniskują się wokół zwiększania aktywności fotokatalitycznej tlenku tytanu(IV) poprzez ograniczanie rekombinacji par elektron-dziura. TiO_2 ze względu na szerokie pasmo wzbronione może być wzbudzany przy długości fali poniżej 387 nm [28]. Wówczas powoduje to wzbudzenie elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa [29]. Domieszkowanie nanomateriału jonami ziem rzadkich [30], metalami szlachetnymi [31] lub jonami metali przejściowych [32] zazwyczaj wpływa na poprawę następujących parametrów: zmniejszenie przerwy energetycznej, rekombinacji par elektron-dziura, stabilności, morfologii, wielkości cząstek oraz aktywności fotokatalitycznej w zakresie światła widzialnego [29].

Ciekawym przykładem są badania z 2020 roku przeprowadzone przez grupę prof. Dinga, którzy zsyntezowali metodą zol-żel fotokatalizator ZnO-TiO_2 , domieszkowany jonami lantanu (La^{3+}) użyty do produkcji biodiesla [29]. Interesujący jest przebieg procesu, ponieważ składa się z dwóch etapów. W pierwszym, wolne kwasy tłuszczowe pochodzące z odpadowego oleju kuchennego zostały poddane estryfikacji etanolem przy użyciu $\text{La}^{3+}/\text{ZnO-TiO}_2$. W kolejnym etapie doszło do reakcji transestryfikacji przy użyciu wodorotlenku sodu i etanolu. Naukowcy zoptymalizowali niektóre parametry reakcji tj. temperaturę procesu estryfikacji (35-65 °C). Najwyższą wartość konwersji wolnych kwasów tłuszczo-

wych (96,14%) uzyskali stosując 35 °C, przy użyciu 4% fotokatalizatora, natomiast stosunek molowy etanolu do oleju wyniósł 12:1. Zarówno czas reakcji jak i naświetlania światłem z zakresu ultrafioletowego ($\lambda = 254 \text{ nm}$, $0,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^2$) wyniósł 3 godziny. Fotokatalizator został z powodzeniem odzyskany pięć razy. Po piątym cyklu konwersja nieznacznie spadła, ponieważ wyniosła 87%. Niemniej jednak otrzymany biodiesel spełnia zarówno chińskie (GB 25199-2017) jak i międzynarodowe (EN 14214) wymogi produkcji tego biopaliwa [29].

Kolejnym przykładem zastosowania fotokatalizatora na bazie tlenku tytanu(IV) i grafitowego azotku węgla są badania grupy badawczej prof. Khan [33]. Naukowcy zastosowali odpadowy olej spożywczy jako surowiec do syntezy biodiesla. Proces również przebiegał w dwóch etapach. Na początku przeprowadzono reakcję estryfikacji odpadowego oleju z etanolem (z 3% H_2SO_4) przez 3h, w temperaturze 55 °C. Po przeprowadzeniu estryfikacji, olej poddano transestryfikacji z użyciem katalizatora. Najkorzystniejszymi warunkami syntezy FAME okazało się zastosowanie 60 °C, przy stosunku molowym oleju do metanolu 1:9. W ciągu godziny trwania procesu naukowcy otrzymali 89,5% wydajności biodiesla. Najlepsze wyniki uzyskano stosując $\text{TiO}_2/20\% \text{ g-C}_3\text{N}_4$ przy 2% stężeniu fotokatalizatora. Nanokompozyt był wzbudzany poprzez ekspozycję na promienie słoneczne [33]

Z kolei grupa badawcza prof. Anga starła się zwiększyć aktywność TiO_2 poprzez domieszkowanie kompozytu jonami Li^+ [34]. Zoptymalizowana została temperatura kalcynacji nanokatalizatora (600 °C) oraz ilość dodawanego prekursora litu – LiNO_3 (30% wag.). Najlepsze wyniki konwersji oleju rzepakowego do biodiesla uzyskano stosując następujące warunki procesu: stosunek molowy metanolu do oleju 24:1, 5% wag. katalizatora oraz 65 °C (temperatura reakcji). W ciągu 3h naukowcy uzyskali 98% konwersji FAME. Natomiast stosując ten sam fotokatalizator w reakcji transestryfikacji z użyciem odpadowego oleju konwersja spadła do 91,73% [34].

Badania opublikowane w 2023 roku przez grupę prof. Awuala potwierdzają, że synteza biodiesla również może przebiegać w świetle widzialnym stosując Si-MgO jako fotokatalizator [35]. Najwyższą wydajność biodiesla (96%) uzyskano w 3,5h, stosując 2,0% fotokatalizatora i stosunek molowy metanolu do oleju 12:1. Naukowcy stosując metodę różnic skończonych w dziedzinie czasu (ang. *finite-difference-time-domain*, FDTD) sugerują, że produkcja biodiesla zachodzi poprzez rozszczepienie wiązań Si-H i utworzenie wiązań Si-OH. Reakcja transestryfikacji zachodzi z dużą wydajnością ze względu na przejścia optyczne (zwiększona absorbcja optyczna) i stany elektronowe w MgO, które prowadzą do powstania par elektron-dziura w rezultacie zwiększając wydajność reakcji transestryfikacji [35].

Fotoreaktory nie są stosowane tylko do syntezy biodiesla, ale również są wykorzystywane do produkcji biomasy tj. mikroalg, z których później można zsyntezować biodiesel. Tego typu reaktory zyskują dużą popularność ze względu na wysoką produktywność i łatwość kontroli hodowli [36,37]. Wyróżniamy kilka rodzajów fotobioreaktorów: płaskopłytkowe, rurowe, które charakteryzują się dużą powierzchnią, oraz kolumnowe, które cechuje wysoka objętość, możliwość efektywnego mieszania i szybki wzrost biomasy. Źródłem promieniowania może być zarówno naturalne światło słoneczne jak i lampy halogenowe [36,37].

Podsumowując, naukowcy z powodzeniem używają wysoce stabilnych i łatwych w odzysku heterogenicznych fotokatalizatorów na bazie tlenku tytanu(IV) tj. $\text{La}^{3+}/\text{ZnO-TiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, Li^+/TiO_2 w zrównoważonym procesie estryfikacji kwasów tłuszczowych, jednak w większości przypadków do przeprowadzenia procesu potrzebny jest fotoreaktor wraz z źródłem promieniowania z zakresu UV. Obiecującą perspektywą jest użycie nanokompozytów na bazie MgO , ponieważ do procesu transestryfikacji wymagane jest światło widzialne co zmniejsza koszty syntezy biodiesla.

2.4.2. Kataliza enzymatyczna

Synteza biodiesla w procesach enzymatycznych jest zrównoważoną, przyjazną dla środowiska drogą produkcji biodiesla, co w ostatnich latach przykuło uwagę badaczy. Zastosowanie katalizatorów enzymatycznych w reakcji transestryfikacji zapewnia przewagę w porównaniu z zastosowaniem katalizatorów chemicznych. Rolę katalizatorów enzymatycznych pełnią najczęściej immobilizowane na powierzchniach stałych lub rozpuszczalne lipazy, które są przyjaznymi dla środowiska i łatwo dostępnymi materiałami. Reakcja ta zachodzi w łagodnych warunkach, przy niskim zużyciu energii, produkując biodiesel w „zielony” sposób, a powstający produkt końcowy posiada wysoką czystość. Ponadto w tym rodzaju transestryfikacji obróbka surowca oraz usuwanie katalizatora nie są wymagane. Stosowane jako katalizatory lipazy, głównie pochodzą ze źródeł biologicznych, takich jak mikroorganizmy, rośliny i zwierzęta. Największym minusem tego typu transestryfikacji jest cena katalizatorów, która jest stosunkowo wysoka, niska szybkość reakcji oraz niska stabilność katalizatorów [9,19,38,39].

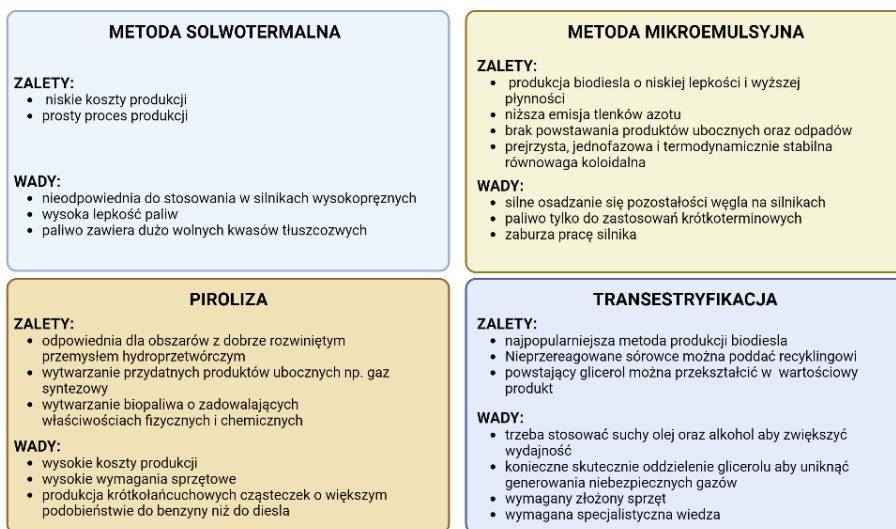
Przedstawione zostały badania na temat produkcji biodiesla z niejadalnego oleju nasion *Salvadora persica* (SPSO) i surowego oleju kokosowego (CCO) z wykorzystaniem lipazy *Burkholderia cepacia*, działającej jako biokatalizator, bez zastosowania rozpuszczalników. Podczas badania zmierzono wydajność wyprodukowanego z tych surowców biodiesla i porównano wpływ różnych ilości etanolu (akceptora acylu) z SPSO i CCO na produkcję biodiesla. Wyniki pokazały, że maksymalną wydajność biodiesla (ok. 70%) uzyskano przy stosunku molowym oleju do etanolu równym 1:4 w przypadku obu olejów, dodatkowo analizy wykazały obecność średnio łańcuchowych kwasów tłuszczowych oraz estrów etylowych. Porównanie właściwości biodiesla z obu olejów z międzynarodową normą wykazało, że spełnia on wymagania biodiesla. Przeprowadzone badanie promuje wykorzystanie niejadalnych olejów roślinnych zamiast jadalnych do produkcji biodiesla oraz przedstawia ekologiczną metodę produkcji tego paliwa. Ponadto udowadnia, że właściwe jest wykorzystanie lipaz w produkcji biodiesla w porównaniu do katalizatorów chemicznych oraz potwierdza, że *Burkholderia cepacia* jest dobrym wyborem wśród lipaz, aby uzyskać wysoką wydajność produkcji biodiesla przy niskim stosunku molowym oleju do etanolu [40].

Grupa naukowa Zhang'a również przeprowadziła badanie, w którym wykorzystali unieruchomioną na zmodyfikowanych submikrosferach lipazę do produkcji biodiesla z zakwaszonego odpadowego oleju spożywczego (AWCO). Lipaza została z powodzeniem unieruchomiona na powierzchni modyfikowanych

grupami epoksydowymi submikrosfer Fe_3O_4 , poprzez wiązania kowalencyjne z grupami epoksydowymi (początkowe cząsteczki lipazy) oraz w wyniku oddziaływań międzycząsteczkowych z powierzchnią submikrosfer (nadmierne cząsteczki lipazy). Unieruchomienie materiału spowodowało wysoką odpowiedź magnetyczną, umożliwiającą szybkie oddzielenie lipazy z medium reakcyjnego i późniejszy jej recykling. W trakcie badania określono wpływ warunków reakcji na wydajność biodiesla oraz ustalono optymalne warunki syntezy tego paliwa, a także właściwości paliowe otrzymanego oleju. Optymalnymi warunkami syntezy okazały się stosunek masowy immobilizowanej lipazy do oleju 0,02:1, stosunek molowy kwas tłuszczowy: metanol 1:1,10, stosunek heksanu: AWCO 1,33:1 i temperatura 40 °C, w tych warunkach udało się uzyskać wydajność równą 97,11%. Dane eksperymentalne wykazały, że immobilizowana lipaza może generować biodiesel w szerokim zakresie temperatur, od 0 °C do 40 °C, a ponadto może być potem ponownie wykorzystana. Przedstawiony eksperyment jest ciekawym przykładem zastosowania lipazy, dzięki której można otrzymać FAME z dużą wydajnością oraz odzyskać i zastosować ponownie biokatalizator [41].

Pomimo wysokiej ceny katalizatorów, biopaliwa powstałe z zastosowaniem enzymów posiadają świetne właściwości paliwowe, są ekologiczne, stosunkowo proste w produkcji, a użyte w tym procesie immobilizowane lipazy często można ponownie wykorzystać. W wyniku zalet jakie posiada transestryfikacja z wykorzystaniem enzymów wiele firm zdecydowało się na wprowadzenie tej techniki w produkcji biodiesla. Aktualnie transestryfikacja jest najlepszym sposobem produkcji biodiesla, jeśli chodzi o wydajność, łatwość procesu, prostotę separacji biodiesla od glicerolu oraz w 90% przypadków braku dalszej potrzeby obróbki.

Podsumowując każda z przedstawionych powyżej metod posiada szereg zalet oraz wad (Rys. 3). Zestawiając wszystkie metody razem, można zauważyć znaczny rozwój technologiczny i naukowy przemysłu petrochemicznego. Aktualnie najczęściej wykorzystywaną, najprostszą, najbardziej ekologiczną i zrównoważoną metodą jest transestryfikacja [9,14,18,19].



Rysunek 3. Graficzne podsumowanie wad oraz zalet metod syntezy biodiesla. Stworzone przy użyciu BioRender.com [9]

Figure 3. Graphical summary of the advantages and disadvantages of biodiesel synthesis methods. Created at BioRender.com [9]

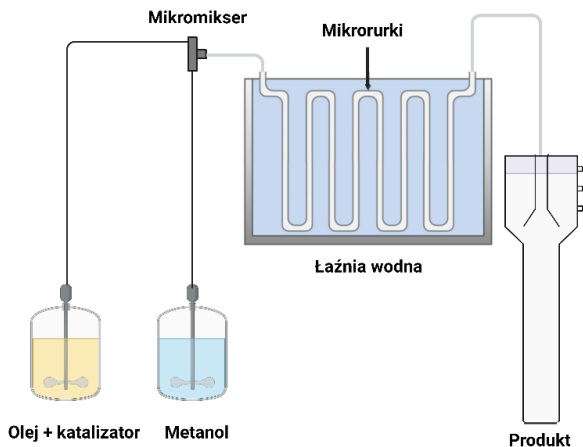
3. TYPY REAKTORÓW CHEMICZNYCH DO SYNTEZY BIODIESLA

W procesie transestryfikacji estrów kwasów tłuszczowych, powszechnie używane są reaktory. Warunki pracy każdego z nich różnią się w zależności od użytego surowca i parametrów fizycznych sprzętu. Kierując się wyborem odpowiedniego reaktora należy mieć na uwadze wielkość produkcji, warunki pracy oraz użyty katalizator. W niniejszym rozdziale zwrócimy uwagę na kilka rozwiązań technologicznych, które poprawiają konwersję kwasów tłuszczowych w biodiesla.

Pierwszym przykładem jest reaktor mikrorurowy, który zawiera wewnętrzną rurkę obracającą się w obrębie nieruchomej rury zewnętrznej. Pomiedzy rurkami tworzy się szczelina – mikrokanal. Średnica mikrokanalu stanowi istotny czynnik wpływający na wydajność procesu [42]. Grupa badawcza prof. Azama badała wpływ wielkości mikrokanalu na proces transestryfikacji estrów kwasów tłuszczowych z użyciem metanolu i oleju palmowego [42]. Naukowcy odnotowali wyższą wydajność powstawania biodiesla (98,8%) dla kanału o średnicy 0,58 mm niż dla kanału o średnicy 1,6 mm (91%) już po 40 sekundach. Eksperymentalna analiza wyników z wykorzystaniem symulacji obliczeniowej dynamiki płynów (CFD) wykazała, że przepływ ślimaka w mikroreaktorze może być możliwą przyczyną zwiększonej konwersji [43].

Ciekawym typem są również reaktory mikrokanałowe zawierające wiele kanałów na szklanych lub polimerowych płytkach – stanowi to istotny czynnik wpływający na wydajność reakcji. Grupa prof. Raszida uzyskała 91% wydajność FAME używając mikrokanałów kapilarnych z średnicą wewnętrzną 1,59 mm do przeprowadzania transestryfikacji oleju palmowego z metanolem (Rys. 4) [44].

Z kolei grupa badawcza prof. Santana porównała reaktory okresowe i mikrokanałowe do transestryfikacji oleju słonecznikowego z etanolem i odnotowano wyższą konwersję biodiesla z mikrourządzeniem (95,8%) niż z reaktorem okresowym (94,1%) [45].

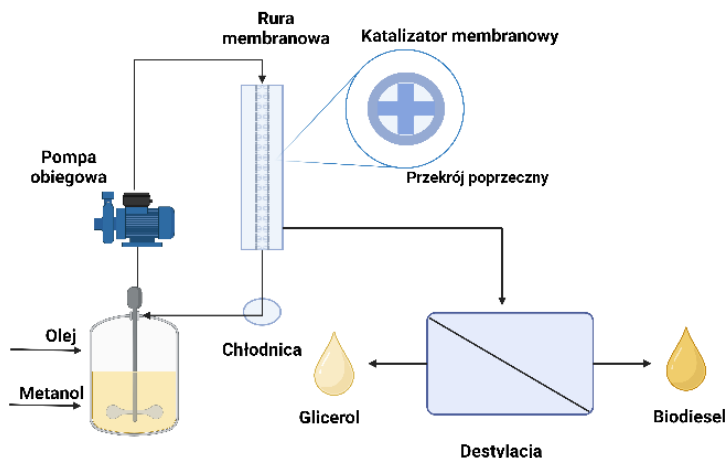


Rysunek 4. Schemat reaktora mikrokanałowego
Figure 4. Diagram of a microchannel reactor

Naukowcy zwracają uwagę na trudność w separacji transestryfikowanych produktów. Udowodniono, że technologia z użyciem reaktora membranowego (Rys. 5) jest skuteczną strategią poprawy jakości biodiesla przy jednoczesnym obniżeniu kosztów. Dodatkowo użycie takiego reaktora powoduje mniejsze zużycie energii, powstawanie mniejszej ilości zanieczyszczeń oraz lepszą separację faz [6]. Membrana działa jak selektywna bariera, regulując transport różnych substancji. Oddziela glicerol od strumienia produktu, zatrzymując trójglicerydy w membranie [46].

Grupa badawcza prof. Baroutial przygotowała mikroporowatą membranę $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (wielkość porów, 0,05 μm) wypełnioną KOH (katalizatorem) osadzoną na węglu aktywnym z łupin palmowych. Naukowcy odnotowali 94% konwersję w temperaturze 70 °C [47].

Z kolei grupa badawcza Prof. Varesa użyła reaktor z membraną ceramiczną (wielkość porów, 0,05 μm) w reakcji transestryfikacji oleju rzepakowego do biodiesla - wydajność wyniosła 96,42% [48].



Rysunek 5. Schemat reaktora membranowego

Figure 5. Scheme of the membrane reactor

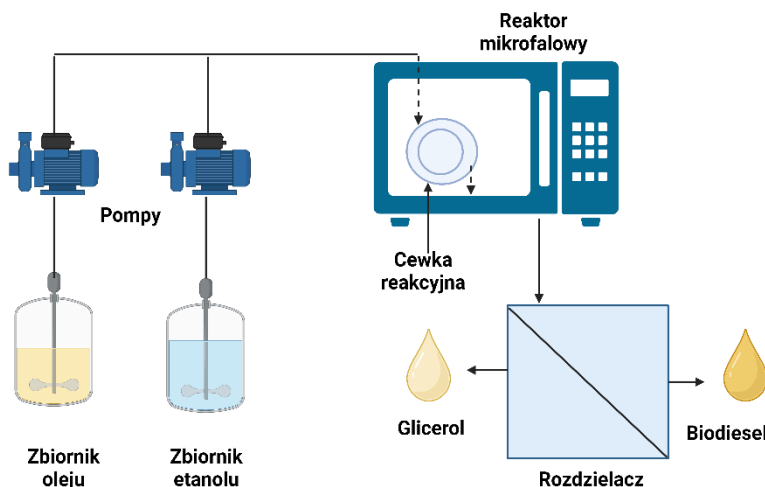
Kolejnym przykładem są reaktory mikrofalowe, w których używane jest promieniowanie mikrofalowe w celu dostarczania energii bezpośrednio do reagentów. Skutkuje to wyższą szybkością reakcji, w krótszym czasie - w porównaniu do konwencjonalnych reaktorów (Rys. 6) [6]. Dodatkowo użycie tego typu reaktorów wymaga dostarczenia mniejszej ilości energii w porównaniu z tradycyjnymi rozwiązaniami technologicznymi. Minusami są natomiast brak kontroli temperatury oraz trudność ze zwiększeniem skali produkcji [6].

Odnotowano wzrost wydajności syntezy biodiesla przy 500 W. Natomiast stosując promieniowanie powyżej 700 W następuje spadek wydajności z powodu parowania etanolu [49].

W 2020 roku prof. Lawan i współpracownicy zaobserwowali efekt synergii pomiędzy tlenkiem wapnia (CaO) osadzonym na zeolicie (ZSM-5) a użytym reaktorem mikrofalowym. Impregnacja ZSM-5 35% (m/v) wodnym roztworem octanu wapnia, doprowadziła do zsyntezowania aktywnego, heterogenicznego, alkalicznego katalizatora, którego użycie w procesie transestryfikacji z odpadowego smalcu wyniosła 90,89% [50]. Wysoką skuteczność procesu uzyskano przy zastosowaniu 8% katalizatora, 595 W, w stosunku molowym metanolu do oleju 30:1, w czasie 85 minut. Ponadto naukowcy poddali katalizator recyklingowi i zastosowali go w procesie transestryfikacji czterokrotnie uzyskując kolejno 90%, 75%, 37,5% i 35% wydajności. Zmniejszenie wydajności zapewne koreluje ze zwiększającą się agregacją cząstek na katalizatorze [50].

Kolejnym przykładem wykorzystania reaktora mikrofalowego są badania grupy badawczej prof. Qu [51]. Katalizator magnetyczny PEG/MgO/ZSM-5@Fe₃O₄ został z powodzeniem użyty w reakcji transestryfikacji *Spirulina platensis* do otrzymania biodiesla. Dodatkowo katalizator został ponownie użyty sześć razy. Zastosowanie PEG spowodowało silniejszą interkalację między zeolitem a miejscem

aktywnym, wyższą zasadowość, większą powierzchnię właściwą oraz rozmiar porów [51]. Najwyższa wydajność wyniosła 95,8%. Dodatkowo naukowcy sugerują, że morfologia katalizatora odgrywa kluczową rolę w jego separacji oraz recyklingu po zakończonej reakcji. Sugerowane jest, że katalizatory o kulistym bądź podłużnym kształcie są łatwiejsze do separacji [51].



Rysunek 6. Schemat reaktora mikrofalowego
Figure 6. Scheme of the microwave reactor

Podsumowując, z powodzeniem używany jest szereg rodzajów technologii do wytwarzania biodiesla, z wysoką wydajnością, krótkim czasie reakcji oraz niższym stosunku alkoholu do oleju. Technologia syntezy FAME może być dodatkowo udoskonalona poprzez skuteczną separację wykorzystując reaktory membranowe i przekształcanie produktów ubocznych w wysokowartościowe produkty (upcykling).

UWAGI KOŃCOWE

Reasumując, zrównoważona produkcja biodiesla znajduje się wśród tematów, które przyciągają uwagę środowiska naukowego oraz branży petrochemicznej ze względu na zainteresowanie dywersyfikacją źródeł energii w celu produkcji biopaliw. Aby osiągnąć zamierzone cele należy skupić się na:

- 1) tanich, odpadowych surowcach tj. zużyty olej;
- 2) stabilnych, tanich, „zielonych” i wysoce aktywnych katalizatorach, które można łatwo wyodrębnić po zakończonej reakcji (np. zasadowe katalizatory heterogeniczne tj. CaO lub immobilizowane lipazy),
- 3) synergizmie pomiędzy użytym do procesu katalizatorem a reaktorem oraz techniką syntezy biodiesla (np. reakcja transestryfikacji z użyciem reaktora mikrofalowego);

- 4) ekonomii atomowej i recyklingu produktów odpadowych tj. glicerol. Łatwość w separacji biodiesla od gliceryny, skrócony czas procesu i zwiększoną czystość produktów można uzyskać stosując reaktory membranowe.

PODZIĘKOWANIE

Praca naukowa dofinansowana ze środków budżetu państwa w ramach programu Ministra Edukacji i Nauki pod nazwą Perły Nauki nr projektu PN/01/0137/2022, kwota dofinansowania 239 800,00 zł, całkowita wartość projektu 239 800,00 zł.



PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] O. E. Ajala, F. Aberuagba, T. E. Odetoeye, A. M. Ajala, *ChemBioEng Rev.*, 2015, **2**, 145.
[2] K. Pobłocki, J. Walczak, J. Drzeżdżon, D. Jacewicz, *Wiad. Chem.*, 2022, **76**, 129.
[3] T. M. I. Mahlia, Z. A. H. S. Syazmi, M. Mofijur, A. E. P. Abas, M. R. Bilad, H. C. Ong, A. S. Silitonga, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2020, **118**, 109526.
[4] N. Mansir, S.H. Teo, I. Rabiui, Y.H. Taufiq-Yap, *Chem. Eng. J.*, 2018, **347**, 137.
[5] M. Ramos, A. P. S. Dias, J. F. Puna, J. Gomes, J. C. Bordado, *Energies*, 2019, **12**, 4408.
[6] M. N. Bin Mohiddin, Y. H. Tan, Y. X. Seow, J. Kansedo, N. M. Mubarak, M. O. Abdullah, Y. S. Chan, M. Khalid, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2021, **98**, 60.
[7] N.S. Mat Aron, K.S. Khoo, K.W. Chew, P.L. Show, W. Chen, T.H.P. Nguyen, *Int. J. Energy Res.*, 2020, **44**, 9266.
[8] H. Thers, S.N. Djomo, L. Elsgaard, M.T. Knudsen, *Sci. Total. Environ.*, 2019, **671**, 180.
[9] M. Tabatabaei, M. Aghbashlo, M. Dehghani, H.K.S. Panahi, A. Mollahosseini, M. Hosseini, M.M. Soufiyan, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2019, **74**, 239.
[10] J.A. Okolie, J. Ivan Escobar, G. Umenweke, W. Khanday, P.U. Okoye, *Fuel*, 2022, **307**, 121821.
[11] P. Kharia, R. Saini, V.K. Kudapa, *MRS Energy Sustain.*, 2022, **10**, 35.
[12] N. Mansir, S.H. Teo, I. Rabiui, Y.H. Taufiq-Yap, *Chem. Eng. J.*, 2018, **347**, 137.
[13] S. Brahma, B. Nath, B. Basumatary, B. Das, P. Saikia, K. Patir, S. Basumatary, *Chem. Eng. J. Adv.*, 2022, **10**, 100284.
[14] M. Gul, M. A. Mujtaba, H. H. Masjuki, M. A. Kalam, N. W. M. Zulkifli, *Methods for Biodiesel Production, in: Biodiesel Technology and Applications*, Wiley, 2021: pp. 267.
[15] M. Anon, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1982, **59**, 780.
[16] S. Brahma, B. Nath, B. Basumatary, B. Das, P. Saikia, K. Patir, S. Basumatary, *Chem. Eng. J. Adv.*, 2022, **10**, 100284.
[17] R. Nayab, M. Imran, M. Ramzan, M. Tariq, M. B. Taj, M. N. Akhtar, H. M. N. Iqbal, *Fuel*, 2022, **328**, 125254.
[18] S. Heidari, D. A. Wood, *Biodiesel Production Methods and Feedstocks, in: Biodiesel Technology and Applications*, Wiley, 2021: pp. 447.
[19] P. Kharia, R. Saini, V.K. Kudapa, *MRS Energy Sustain*, 2022, **10**, 35.
[20] T. Shenavaei Zare, A. Khoshshima, B. ZareNezhad, *Energy & Fuels*, 2020, **34**, 4643.

- [21] N. Phasukarratchai, *Fuel*, 2019, **243**, 125.
- [22] H. Kumar, A.K. Sarma, P. Kumar, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2020, **117**, 109498.
- [23] X. Liu, Q. Li, X. Gao, C. Lu, L. Dang, Z. Wang, *J. Mol. Liq.*, 2020, **302**, 112527.
- [24] P. Shrivastava, P. Khongphakdi, A. Palamanit, A. Kumar, P. Tekasakul, *Biomass Convers. Biorefin.*, 2021, **11**, 1987.
- [25] Z. Huang, J. Zhang, M. Pan, Y. Hao, R. Hu, W. Xiao, G. Li, T. Lyu, *Biochem. Eng. J.*, 2022, **179**, 108330.
- [26] S. Wang, C. Yuan, S. Esakkimuthu, L. Xu, B. Cao, A. El-Fatah Abomohra, L. Qian, L. Liu, Y. Hu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 2019, **141**, 104633.
- [27] A. Ben Hassen Trabelsi, K. Zaafouri, W. Baghdadi, S. Naoui, A. Ouerghi, *Renew. Energy*, 2018, **126**, 888.
- [28] J. T. DuBose, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 5362.
- [29] M. Guo, W. Jiang, C. Chen, S. Qu, J. Lu, W. Yi, J. Ding, *Energy Convers. Manag.*, 2021, **229**, 113745.
- [30] A. Mehtab, J. Ahmed, S.M. Alshehri, Y. Mao, T. Ahmad, *Nanotechnology*, 2022, **33**, 142001.
- [31] J. Prakash, S. Sun, H.C. Swart, R.K. Gupta, *Appl. Mater. Today*, 2018, **11**, 82.
- [32] D. Zhang, J. Chen, Q. Xiang, Y. Li, M. Liu, Y. Liao, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 12511.
- [33] M. Khan, H. Farah, N. Iqbal, T. Noor, M.Z. Bin Amjad, S.S. Ejaz Bukhari, *RSC Adv.*, 2021, **11**, 37575.
- [34] M. Alsharifi, H. Znad, S. Hena, M. Ang, *Renew. Energy*, 2017, **114**, 1077.
- [35] A. Islam, S. H. Teo, Md. T. Islam, E. Ahamed, Md. S. Islam, A.G. Alsultan, H. M. Marwani, M. M. Rahman, A. M. Asiri, Y. H. Taufiq-Yap, Md.R. Awual, *Energy Convers. Manag.*, 2023, **292**, 117435.
- [36] Y. Gong, M. Jiang, *Biotechnol. Lett.*, 2011, **33**, 1269.
- [37] A.I. Osman, A.M. Elgarahy, A.S. Eltaweil, E.M. Abd El-Monaem, H.G. El-Aqapa, Y. Park, Y. Hwang, A. Ayati, M. Farghali, I. Ihara, A.H. Al-Muhtaseb, D.W. Rooney, P.-S. Yap, M. Sillanpää, *Environ. Chem. Lett.*, 2023, **21**, 1315.
- [38] S. Sahani, Y.C. Sharma, *Energy Convers. Manag.*, 2018, **171**, 969.
- [39] N. Rachmadona, J. Amoah, E. Quayson, S. Hama, A. Yoshida, A. Kondo, C. Ogino, *Sustain. Energy Fuels*, 2020, **4**, 1105.
- [40] A.A.A. Budhwani, A. Maqbool, T. Hussain, M.N. Syed, *Bioresour. Bioprocess.*, 2019, **6**, 41.
- [41] Q. Zhang, Z. Zheng, C. Liu, C. Liu, T. Tan, *Colloids Surf. B.*, 2016, **140**, 446.
- [42] N.A.M. Azam, Y. Uemura, K. Kusakabe, M.A. Bustam, *Procedia Eng.*, 2016, **148**, 354.
- [43] E. López-Guajardo, E. Ortiz-Nadal, A. Montesinos-Castellanos, K. D. P. Nigam, *Chem. Eng. Commun.*, 2017, **204**, 467.
- [44] W. N. W. A. Rashid, Y. Uemura, K. Kusakabe, N. B. Osman, B. Abdullah, *Procedia Chem*, 2014, **9**, 165.
- [45] H. S. Santana, D. S. Tortola, É. M. Reis, J. L. Silva, O. P. Taranto, *Chem. Eng. J.*, 2016, **302**, 752.
- [46] S. Hafeez, G. Manos, S. M. Al-Salem, E. Aristodemou, A. Constantinou, *React. Chem. Eng.*, 2018, **3**, 414.
- [47] S. Baroutian, M. K. Aroua, A.A.A. Raman, N. M. N. Sulaiman, *Bioresour.*, 2011, **102**, 1095.
- [48] S. Kant Bhatia, R. Kant Bhatia, J.-M. Jeon, A. Pugazhendhi, M. Kumar Awasthi, D. Kumar, G. Kumar, J.-J. Yoon, Y.-H. Yang, *Fuel*, 2021, **285**, 119117.
- [49] B. Khedri, M. Mostafaei, S.M. Safieddin Ardebili, *Energ. Source. Part A*, 2019, **41**, 2377.
- [50] I. Lawan, Z.N. Garba, W. Zhou, M. Zhang, Z. Yuan, *Renew. Energy.*, 2020, **145**, 2550.
- [51] S. Qu, C. Chen, M. Guo, W. Jiang, J. Lu, W. Yi, J. Ding, *J. Clean. Prod.*, 2021, **311**, 127490.

