

Dominik GRYGIEL, Henryk KOMSTA

PRZEGLĄD TECHNIK ROZDZIELANIA GLICERYNY OD ESTRÓW WYŻSZYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH W PROCESIE PRODUKCJI BIODIESLA

Streszczenie

W artykule zawarto opis proces otrzymywania biodiesla metodą transestryfikacji oraz scharakteryzowano procesy i metody oczyszczania otrzymanych estrów. Porównano i oceniono stosowane metody oraz aparaturę stosowaną do separacji gliceryny od estrów wyższych kwasów tłuszczowych (FAME).

WSTĘP

Ze względu na swoje właściwości oleje roślinne, w tym olej rzepakowy mogą być wykorzystywane jako samoistne biopaliwo tylko w ograniczonym zakresie. Wykorzystanie w większej skali olei roślinnych jako biopaliwa wymaga poddaniu ich odpowiedniej modyfikacji chemicznej określanej jako transestryfikacja [9,12,18,23]. Powstające w wyniku tych modyfikacji estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych noszą nazwę biodiesla i mają właściwości zbliżone do wymaganych dla paliw zasilających silniki Diesla, co przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Podstawowe właściwości fizykochemiczne oleju rzepakowego (OR), oleju napędowego (ON) i estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego (EMKOR) [13,14,15]

Parametr	Jednostka	OR	EMKOR	ON standard
Masa cząsteczkowa	-	900	300	120-320
Gęstość w 20°C (15°C)	g/cm ³	0,92	0,88	(0,82-0,845)
Lepkość kinematyczna w 20°C (40°C)	mm ² /s	75	6,9-8,2	(2,00-4,50)
Liczba cetanowa	-	40-44	45-59	min. 51
Temperatura zapłonu	°C	317-324	Ok. 170	powyżej 55
Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP)	°C	5-18	-7	0 ¹⁾ , -10 ²⁾ , -20 ³⁾
Wartość opałowa	MJ/kg	37,3	37-39	42,3-43,13

¹⁾ Dla okresu letniego trwającego od dnia 16 kwietnia do dnia 30 września.
²⁾ Dla okresu przejściowego trwającego od dnia 1 marca do dnia 15 kwietnia oraz od dnia 1 października do dnia 15 listopada.
³⁾ Dla okresu zimowego trwającego od dnia 16 listopada do końca lutego.

Źródło: PN-EN 590+A1:2011 *Paliwa do pojazdów samochodowych - Oleje napędowe - Wymagania i metody badań. Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 27 stycznia 2009 roku w sprawie wymagań jakościowych*

dla biopaliw ciekłych (Dz.U. Nr 18. Poz.98) oraz z dnia 2 lutego 2012 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych. (Dz.U. z dnia 7 lutego 2012 r.)

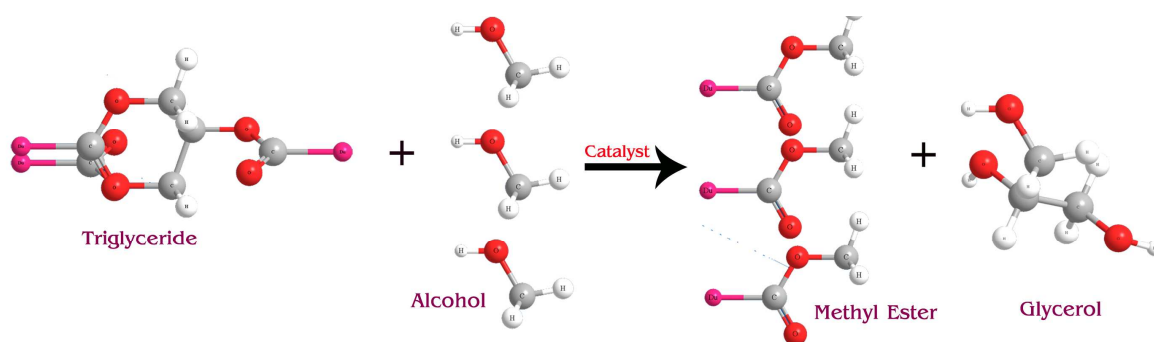
Minimalne wymagania jakie powinien spełniać biodiesel, aby mógł być traktowany jako zamiennik i/lub komponent tradycyjnych paliw, określają amerykańskie standardy dla testowanych materiałów (ASTM) oraz standardy Unii Europejskiej dla paliw alternatywnych. Według specyfikacji Unii Europejskiej zawartość wody, wolnych kwasów tłuszczowych oraz wolnej jak i związanej gliceryny musi być ograniczona do minimum, a czystość paliwa powinna przekraczać 96,5% [9,12,13,19].

Wśród ciekłych paliw produkowanych w Polsce, biodiesel jest produktem o małym udziale na rynku paliwowym. Na skalę przemysłową wytwarzany jest m.in. w Rafinerii Trzebinia (spółka zależna PKN) zaś Grupa Lotos wykorzystuje wyłącznie estry wytwarzane w jej własnej firmie w Czechowicach [21].

Dużo bardziej popularna jest produkcja estrów metylowych na potrzeby własne (do zasilania ciągników rolniczych lub floty samochodowej w przedsiębiorstwach transportowych), gdzie wytwarzanie tego biopaliwa realizowane jest za pomocą aparatury własnej lub bioreaktorów, które pojawiają się coraz częściej w sprzedaży [6,7,27,28,29]. Urządzenia takie pozwalają wytworzenie do 1000 litrów biopaliwa na cykl. Cały cykl produkcji biopaliwa trwa 20 godzin. Znaczący wpływ na czas trwania cyklu ma etap separacji realizowany poprzez sedymentację grawitacyjną i trwający (16-18) godzin.

1. TRANSESTRYFIKACJA

Najczęściej stosowaną metodą otrzymywania biodiesla jest transestryfikacja. Proces polega na reakcji alkoholu z trójglicerydami olejów roślinnych lub tłuszczów zwierzęcych w obecności katalizatora. W trakcie procesu wskutek działania metanolu następuje m.in. wytrącenie zawartej w oleju gliceryny. W procesie transestryfikacji jako produkt główny otrzymuje się estry wyższych kwasów tłuszczowych (biodiesel) oraz wartościowy produkt uboczny - glicerynę [9,11,12,18]. Mieszanina powstała na skutek procesu transestryfikacji zawiera również szereg innych produktów, takich jak nieprzereagowane diglicerydy i monoglicerydy, alkohol, mydła, woda oraz katalizator. Na rysunku 1 przedstawiono przebieg procesu transestryfikacji.



Rys.1. Proces transestryfikacji [22]

Źródło: <http://share.psu.ac.th/file/waraporn.ra/view/4640>

Zgodnie z zapisem stechiometrycznym, poddając transestryfikacji 1 mol oleju rzepakowego (trójglicerydu) zużywa się 3 mole alkoholu metylowego w wyniku czego otrzymuje się 3 mole estrów metylowych i 1 mol gliceryny. Ponieważ reakcja transestryfikacji jest reakcją równowagową, w celu przesunięcia jej przebiegu na korzyść produktów, należy zastosować nadmiar jednego z substratów (zwykle alkoholu) lub

przeprowadzać reakcję etapami, odbierając po każdym etapie produkt uboczny (glicerynę). Alkoholiza biegnie do chwili ustalenia się stanu równowagi zależnej od stosunku ilościowego związków biorących udział w reakcji. W rzeczywistości reakcja przebiega z utworzeniem produktów pośrednich, kolejno: diglicerydów i monoglicerydów [9,11,22].

Realizacja wysokiego stopnia konwersji objawia się natychmiastowym wyodrębnieniem dwóch faz ciekłych, oraz wyraźnej fazy stałej w przypadku gdy stosuje się katalizator heterogeniczny. Dolna faza tzw. faza ciężka lub glicerynowa zawiera zazwyczaj 30-40% gliceryny, 10-20% metanolu i 50% mieszaniny składającej się z mydeł, estrów metylowych, mono- i digliceroli, fosfolipidów, wody, barwników i innych. Faza ta ze względu na wysoki BZT oraz zawarty w niej metanol stanowi zagrożenie dla środowiska. Faza górna, lekka zwana estrową składa się z estrów metylowych kwasów tłuszczowych (97%), nadmiaru metanolu, pozostałości katalizatora i nieprzereagowanego oleju. Poddawana jest oczyszczaniu na drodze destylacji, filtracji lub wirowania oraz przemywania. W przypadku gdy nie osiągnięto kompletnej konwersji nieprzereagowane trójglicerydy oraz związany glicerol będą formować w dolnej fazie substancję stałą utrudniająca separację gliceryny oraz oczyszczaniu biodiesla.

2. OCZYSZCZANIE BIODIESLA

Główny wpływ na koszty produkcji biodiesla ma proces oczyszczania estrów, którego udział zawiera (60-80)% ceny produktu finalnego. Aby uzyskać paliwo zgodne z normą jakościową, mieszanina poreakcyjna zostaje poddana następującym procesom:

- separacji gliceryny,
- przemywaniu w celu usunięcia mydeł, katalizatora oraz alkoholu,
- osuszaniu estru w celu usunięcia wody.

Separacja estrów od gliceryny jest zwykle pierwszym etapem poreakcyjnym przygotowania (oczyszczania) biodiesla. Estry kwasów tłuszczowych mają gęstość około 880 kg/m³, podczas gdy gęstość fazy glicerynowej wynosi powyżej 1050 kg/m³. Gęstość glicerolu zależy od ilości metanolu, wody i katalizatora. Istniejąca różnica gęstości pomiędzy gliceryną a estrem pozwala na zastosowanie prostych technik separacji grawitacyjnej.

Kolejnym etapem oczyszczania jest przemywanie. Obecność metanolu w jednej bądź obu fazach wpływa na wzajemną rozpuszczalność estru w glicerynie lub gliceryny w estrze. Etap przemywania estru jest stosowany w celu neutralizacji katalizatora, usunięcia mydeł powstałych podczas reakcji oraz usunięcia resztek wolnej gliceryny oraz metanolu.

Suszenie estru jest wymagane aby spełnić surowe ograniczenia dotyczące ilości wody w produkcie finalnym (biodieslu) [14,15].

W niektórych przypadkach stosuje się także inne, dodatkowe zabiegi mające na celu: redukcję koloru, usuwanie siarki i fosforu lub usunięcie glicerydów.

3. SEPARACJA ESTRÓW OD GLICERYNY

Mieszanina poreakcyjna procesu transestryfikacji może być traktowana jako dwufazowy układ emulsyjny złożony z faz różniących się gęstością, stężeniem i wielkością tworzących je cząstek. Ze względu na różnicę gęstości oraz stosunkowo niską rozpuszczalność gliceryny w estrach, wydzielenie jej przebiega samorzutnie pod działaniem siły ciężkości (tzw. sedymentacja grawitacyjna). Czas potrzebny na samoczynne (grawitacyjne) rozdzielanie fazy glicerynowej od estrowej według różnych źródeł zawiera się w okresie od kilku do kilkunastu godzin, co w przypadku produkcji strumieniowej (ciągłej) eliminuje tę metodę z zastosowania przy przemysłowej produkcji biodiesla [7,9].

Rozdzielanie (separację) ciekłych układów niejednorodnych, w produkcji przemysłowej prowadzi się metodami mechanicznymi i termicznymi. W przypadku separacji gliceryny od

estrów wyższych kwasów tłuszczowych w produkcji przemysłowej znajdują zastosowanie urządzenia opierające się na mechanicznym rozdziale faz.

Rozdzielany układ, w przypadku występowania różnicy gęstości tworzących go faz poddawany jest działaniu siły ciężkości lub siły odśrodkowej. W przypadku gdy cząstki faz różnią się przede wszystkim wielkością stosowane są metody filtracyjne, w których siłą napędowa jest różnica ciśnień na przegrodzie. Sposób rozdzielania zależy od stężenia, rozmiaru i natury cząstek, wielkości strumienia zawiesiny, preferencji odnośnie do produktów rozdzielania i stopnia ich czystości. Z natury działania wymienionych sił wynika podział metod rozdzielania ciekłych układów niejednorodnych na sedymentacyjne i filtracyjne [4,19].

Oprócz czynników technicznych, bardzo istotne są również chemiczne aspekty prowadzenia separacji. Aby zapoczątkować reakcję transestryfikacji należy wszystkie składniki dokładnie wymieszać. Zazwyczaj mieszanie odbywa się tylko w początkowym etapie procesu (ok 10 minut). Jeśli mieszanie kontynuuje się przez cały czas trwania procesu transestryfikacji, powstająca gliceryna może ulec rozproszeniu w postaci bardzo drobnych kropelek w całej objętości otrzymanej mieszaniny. To rozproszenie może wydłużyć okres tworzenia fazy glicerynowej, w mieszaniu, nawet do kilku godzin. Z tego powodu, intensywność mieszania zazwyczaj zmniejsza się w okresie rozpoczynania procesu estryfikacji.

Przy neutralnym poziomie pH mieszaniny najszybciej następuje formowanie fazy glicerynowej. To jeden z powodów minimalizowania zużycia katalizatora. W niektórych przypadkach mieszaninę poreakcyjną neutralizuje się przed przystąpieniem do separacji.

Obecność znacznych ilości mono-,di- i triglicerydów w mieszaninie poreakcyjnej może prowadzić do tworzenia się warstwy emulsyjnej łączącej glicerynę w estrze. W najlepszym przypadku warstwa ta stanowi stratę netto produktu dopóki nie zostanie poddana dodatkowej obróbce w celu wydzielenia i odseparowania z niej gliceryny. W przeciwnym przypadku, faza estrowa nie spełnia wymagań określonych w specyfikacji biodiesla i należy poddać ją ponownej transestryfikacji.

Proces estryfikacji przeprowadzany jest w nadmiarze alkoholu, aby zapewnić kompletność reakcji oraz wyższą wydajność reakcji. Niewykorzystany nadmiar alkoholu znajduje się w powstałych w wyniku estryfikacji fazach estrowej jak i glicerynowej. W tych przypadkach nie przerobiony alkohol może działać jako dyspergator dla estru do fazy glicerynowej oraz glicerolu do fazy estrowej. W rezultacie czego może zaistnieć potrzeba przeprowadzenia dodatkowych zabiegów, głównie natury chemicznej, aby otrzymać finalny produkt zgodny ze specyfikacją.

4. URZĄDZENIA TECHNICZNE STOSOWANE DO SEPARACJI GLICERYNY

4.1. Odstojniki grawitacyjne (sedymentatory)

Do najpowszechniej stosowanych sposobów separacji gliceryny od biodiesla zalicza się rozdzielanie z wykorzystaniem siły ciężkości zwane sedymentacją grawitacyjną. Rozdzielanie sedymentacyjno-grawitacyjne prowadzi się w osadnikach (klarownikach) [19]. Sedymentacja grawitacyjna oparta jest na opadaniu cząstek o większej gęstości, z prędkością zależną od ich rozmiarów i stężenia. Najprostszym urządzeniem separującym może być zbiornik o dużej powierzchni, wyposażony w mieszałko wolnoobrotowe, do którego doprowadza się mieszaninę poreakcyjną procesu transestryfikacji. Odstojniki tego typu, najszerzej są stosowane w oczyszczalniach ścieków do separacji fazy stałej z fazy ciekłej [4,19].

Odstojniki grawitacyjne znajdują także duże zastosowanie przy produkcji biodiesla zwłaszcza w liniach technologicznych małej wydajności (dla potrzeb własnych), w których

długi czas rezydowania mieszaniny poreakcyjnej procesu transestryfikacji nie jest czynnikiem determinującym kosztocłonność produkcji [7,12,17,19].

Wymiary odstojnika grawitacyjnego zależą przede wszystkim od właściwości fizyczno-chemicznych mieszaniny warunkujących czas przebywania w nim mieszaniny niezbędny dla uzyskania zadanego stopnia rozdziału tworzących układ faz. Dla prawidłowej pracy takiego osadnika stosunek długości do szerokości powinien mieścić się w przedziale (5 – 10) [19].

Ze względu na koszt separacji najtańsza jest separacja w odstojnikach pionowych. Metoda ta, nie wymaga dużego nakładu środków finansowych na wykonanie instalacji oraz jest procesem mało energochłonnym, dzięki czemu znajduje swoje zastosowanie tam, gdzie duża wydajność produkcji nie jest wymagana. Mankamentem tego sposobu separacji jest konieczność okresowego, ręcznego czyszczenia zbiornika. Ze względu na dużą czasochłonność separacji, relatywnie duże gabaryty odstojnika oraz cykliczność procesu, w produkcji biodiesla na skalę przemysłową metoda separacji grawitacyjnej w praktyce nie jest stosowana.

W celu wyeliminowania porywania jednej fazy mieszaniny przez drugą, szczególnie dla cieczy separujących się wolno zalecana się stosować grawitacyjne separatory poziome, z zasilaniem i odpływem po przeciwnych stronach. Poziome separatory grawitacyjne są urządzeniami bardziej zaawansowanymi technicznie od standardowych odstojników. Pozwalają na zróżnicowanie temperatury, ciśnienia oraz parametrów przepływu. Odpowiednio wysterowanie urządzenia umożliwia strumieniowe prowadzenia procesu separacji. Pomimo dużych gabarytów oraz większego w porównaniu do odstojników zużycia energii separatory przepływowe znajdują swoje zastosowanie w przemyśle [7,17,19].

Przykładem takiego urządzenia jest separator grawitacyjny laminarnego przepływu opatentowany przez firmę Hydrasep® [24]. Mieszanina doprowadzona do wlotu urządzenia, w którym uzyskuje prędkość zapewniająca jej przepływ laminarny, stwarzający optymalne warunki rozdzielania faz w części rozdzielania odstojnika. Część separacji składa się z przegród ułożonych równolegle do osi wzdłużnej odstojnika i dzielących go na niezależne, wąskie sekcje separacji. Przyjęte rozwiązanie – rozdział mieszaniny na szereg równoległych wąskich strumieni, umożliwia zachowanie przepływu laminarnego (brak zawirowań, przepływów wstecznych) oraz zapewnia czas niezbędny na efektywne rozdzielanie przepływającej ciekłej mieszaniny. Konstrukcja odstojnika umożliwia ciągłe odprowadzanie rozdzielonych faz a tym samym pozwala na zastosowanie go w przemysłowych liniach produkcji biodiesla. Widok poziomego grawitacyjnego separatora firmy Hydrasep® stosowanego w procesach ciągłego rozdzielania gliceryny od estru przedstawiono na rysunku 2.



Rys.2. Separator gliceryny od estru produkcji firmy Hydrasep®.[24]

Źródło: <http://www.hydrasep.com>

4.2. Wirówki sedymentacyjne

Separacja może przebiegać znacznie szybciej w polu sił odśrodkowych. Wirówki sedymentacyjne od wielu lat stosuje się do rozdzielania emulsji i odwirowania osadów, są one również używane w produkcji przemysłowej biodiesla jako separatory gliceryny.

Wirówka sedymentacyjna jest przyrządem mechanicznym, służącym do rozdzielania zawiesin i emulsji o różnej gęstości tworzących je fazy. Podczas wirowania w rozdzielanym układzie wytwarzają się bardzo duże siły odśrodkowe, wykorzystywane do wydzielenia bardzo drobnych cząstek fazy stałej (oczyszczanie zawiesiny) lub do rozdzielania emulsji. [19,26]. Do separacji gliceryny od estrów w produkcji przemysłowej znajdują zastosowanie głównie wirówki talerzowe [26]. Na rysunku 3 przedstawiono wirówkę sedymentacyjną firmy Alfa Laval stosowaną w procesach wydzielania gliceryny w liniach technologicznych produkcji biodiesla [1]



Rys. 3. Wirówka Alfa Laval BDB 104 do oczyszczania biodiesla [1]

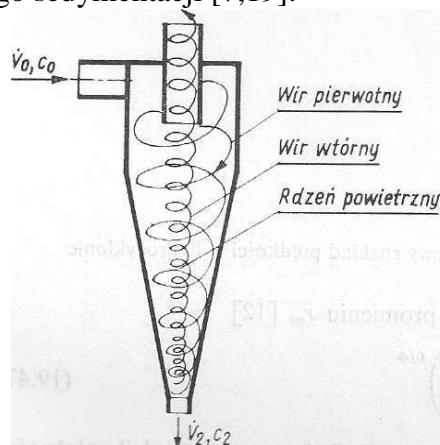
Źródło: *Alva Laval folder PCH S00008EN 0603;*

Wydajność sedymentacyjnych wirówek talerzowych zawiera się od 800 dm³/h do 46000 dm³/h. Ze względu na wysokie koszty wirówki znajdują zastosowanie w dużych (przemysłowych) liniach technologicznych produkcji biodiesla zapewniając ich eksploatację w systemie ciągłym.

4.3. Hydrocyklony

Hydrocyklony stanowią aparaty, charakteryzujące się prostą konstrukcją, wykorzystującą siłę odśrodkową do rozdzielania zawiesiny lub emulsji. Zasada działania hydrocyklonu przedstawiona jest na rysunku 4. Rozdzielana zawiesina doprowadzana jest pod ciśnieniem $(2 - 4)10^5$ Pa, stycznie do cylindrycznej, górnej części hydrocyklonu, odpowiednio ukształtowana dyszą wlotową. Wprowadzony do hydrocyklonu strumień wprawiany jest w ruch wirowy. Powstała w rezultacie siła odśrodkowa oraz usytuowanie otworów wylotowych jak i ich wzajemne proporcje wymiarowe, powodują, że w hydrocyklonie wykształcają się dwa wzajemnie przeciwne przepływy cieczy. Zewnętrzna (pierwotna) struga, złożona z cząstek (fazy) o większej gęstości, ruchem spiralnym przesuwana jest w stronę dolnego otworu wylotowego. Cząstki o mniejszej gęstości, tworzą wir wtórny położony bliżej osi wirowania, przemieszczający się po spirali w kierunku górnego otworu wylotowego. Urządzenia te do

spełnienia swoich zadań muszą być dostosowane konstrukcyjnie oraz warunkami pracy do rodzaju czynnika poddawanego sedymentacji [7,19].



Rys.4. Zasada działania hydrocyklonu

Duże siły odśrodkowe w hydrocyklonach uzyskuje się poprzez konstruowanie urządzeń o małych średnicach części cylindrycznej oraz długiej części stożkowej w porównaniu z wysokością części cylindrycznej (4:1). Wymiary najczęściej stosowanych hydrocyklonów do separacji gliceryny z estrów kwasów tłuszczowych mieszczą się w zakresie: średnica części cylindrycznej (10-30) cm, wysokość około (150 – 250) cm. W hydrocyklonach oba wyloty, a więc górny (przelew cieczy klarownej - estry) oraz dolny (dysza wyprowadzająca gęstwę – mieszanina glicerynowa) są zawsze otwarte. Wydajność hydrocyklonów może zostać zwiększona poprzez łączenie wielu aparatów w zespoły.

Koszty pracy hydrocyklonów związane są z zapotrzebowaniem energetycznym pomp podających czynnik rozdzielany. Do zalet hydrocyklonów zalicza się m.in. brak części ruchomych, co znacznie upraszcza ich eksploatację i konserwację.

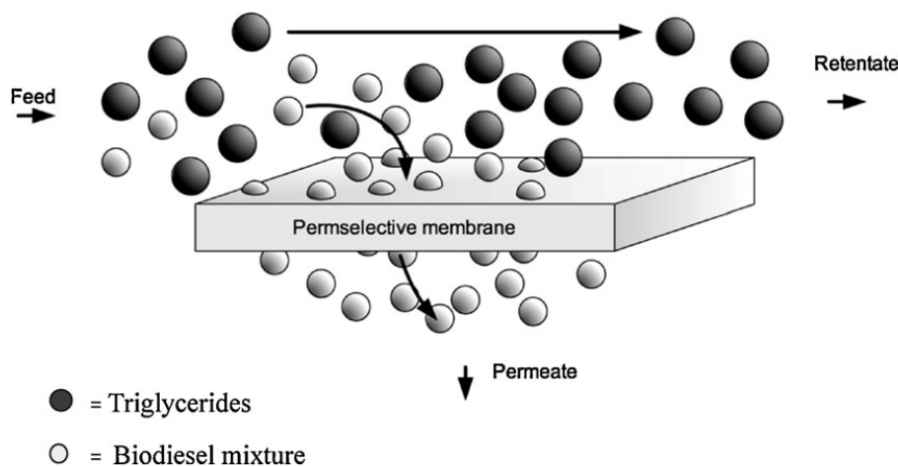
4.4. Separatory membranowe

Stosunkowo nową metodą wydzielenia gliceryny z biodiesla jest filtracja membranowa. Proces polega na przepływie mieszaniny poestryfikacyjnej (nadawy) wzdłuż powierzchni asymetrycznej (półprzepuszczalnej), porowatej przegrody membranowej. Cząstki mieszaniny o określonych wymiarach (zależnych m.in. od właściwości mieszaniny, wielkości porów membrany) przedostają się porami na drugą stronę membrany tworząc permeat (filtrat) składający się z mieszaniny estrów (biodiesla). Pozostała część nadawy, tworząca mieszaninę glicerynową przemieszcza się wzdłuż membrany, ubożając w trakcie przepływu we frakcje estrowe, które przechodząc na drugą stronę membrany wzbogacają fazę paliwową – estrową. Siłą napędową procesu jest różnica ciśnień po obu stronach membrany. Rysunek 5 przedstawia schemat przepływu rozdzielanej mieszaniny wzdłuż membrany [2].

Rozwój technologii produkcji membran półprzepuszczalnych, stworzył nowe potencjalne możliwości ich zastosowania do produkcji biodiesla. Membrany są zwykle charakteryzowane poprzez współczynnik selektywności (separacji) oraz przepuszczalność. Wydajność separacji membranowej jest funkcją właściwości materiału jak również grubości filtru membranowego (im cieńszy tym większa wydajność separacji) [2,3,8,16]

W 2010 roku w M.C.S. Gomes wraz z zespołem przedstawiła wyniki badań zastosowania rurowych membran ceramicznych Al_2O_3/TiO_2 o średniej średnicy por 0,2; 0,4 i 0,8 μm do procesów separacji mieszaniny poestryfikacyjnej powstającej przy produkcji biodiesla [10]. Uzyskane wyniki badań wskazują na duże potencjalne możliwości zastosowania technik membranowych w procesie produkcji biodiesla. Najlepsze rezultaty osiągnięto dla membran

ceramicznych o średniej średnicy porów $0,2\ \mu\text{m}$. Przy wartości ciśnienia transmembranowego $0,2\text{MPa}$ wydajność separacji gliceryny wynosiła $99,4\%$ przy przepływie $78,4\ \text{kg/m}^2\ \text{h}$ [3, 4,10,17].



Rys.5. Schemat przepływu nadawy (feed) wzdłuż przegrody membranowej [2].

Źródło: Atadashi I.M., Aroua M.K., Abdul Aziz A.R., Sulaiman N.N.M.: *Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 15(2011) 5051-5062

Współczesne moduły membranowe charakteryzuje stosunkowo dużą wydajnością oraz elastycznością ich budowy. Zapewniają stosunkowo wysoką selektywność oraz przepuszczalność przy niskim zużyciu energii. Otrzymany biodiesel charakteryzuje się czystością rzędu 99% . Wg Cao zastosowanie metod membranowych w procesie produkcji biodiesla umożliwia istotne obniżenie poziomu gliceryny w porównaniu z tradycyjnymi sposobami separacji gliceryny [3].

4.5. Separacja w polu elektrostatycznym

W ostatnich latach rozpowszechniono szereg urządzeń wykorzystujących pole elektrostatyczne do separacji emulsji i zawiesin. Znajdują one swoje zastosowanie w między innymi w przemyśle petrochemicznym w głównej mierze do oddzielania wody z olejów lub paliw.

Próby zastosowania pola elektrycznego do separacji estrów od gliceryny przeprowadził w 2006 roku Graham Laming [20]. Uzyskane wstępne wyniki badań potwierdzają korzystny wpływ pola elektrostatycznego na przyspieszenie procesu sedymentacji gliceryny. Wysokie napięcie ($4000\ \text{V}$), przy małym natężeniu prądu stałego ($0,004\ \text{mA}$) doprowadzone do elektrody zanurzonej w mieszaninie poreakcyjnej procesu transestryfikacji spowodowało skrócenie czasu sedymentacji gliceryny z 12 godzin do 20 minut [20].

W badaniach przeprowadzonych na większą skalę, przy produkcji ciągłej biodiesla, potwierdzono skuteczność separacji gliceryny z wykorzystaniem prądu przemiennego o napięciu $7,5\text{kV}$. Zastosowana metoda pozwala na odseparowanie $99,7\%$ gliceryny przy przepływie $(2-4)\ \text{dm}^3/\text{min}$. Przy zwiększeniu przepływu do $6\ \text{dm}^3/\text{min}$ skuteczność separacji uległa obniżeniu do 99% [25].

Badania dotyczące wykorzystania pola elektrycznego lub elektrostatycznego w procesach produkcji biodiesla znajdują się na etapie początkowym, dotyczy to zwłaszcza możliwości

wykorzystania pola elektrostatycznego do separacji gliceryny z mieszaniny powstającej w procesie estryfikacji.

PODSUMOWANIE

Rozwój i doskonalenie technologii produkcji biodiesla stanowią istotny krok w kierunku większego wykorzystania alternatywnych źródeł energii. O wadze i skali tych prac świadczy także ilość publikacji naukowych dotyczących biopaliw, powstałych w ciągu ostatnich 10 lat (np. baza publikacji ScienceDirect zawiera ponad 10 000 artykułów pod hasłem „biodiesel”).

Wprowadzanie ciągłego (przepływowego) oddzielania gliceryny od bioestrów stanowi istotny czynnik umożliwiający skrócenie czasu trwania procesu produkcji biodiesla, a tym samym zwiększenie wydajności istniejących linii technologicznych. W wielu przypadkach, w przemysłowej produkcji, w miejsce separatorów grawitacyjnych zastosowano wirówki i hydrocyklony. Jednakże oprócz zwiększenia wydajności spowodowało to także wzrost kosztów eksploatacji oraz wzrost wymagań stawianych personelowi obsługującemu takie linie.

Badania związane z wprowadzeniem technologii membranowej w dziedzinie wytwarzania biodiesla wskazują na duże szanse wprowadzenia tych metod w procesie separacji gliceryny od estrów. Technologie membranowe pozwolą na uproszczenie procesu separacji przy jednoczesnym zwiększeniu skuteczności rozdzielania oraz zmniejszeniu energochłonności procesu [5].

Konkurencyjną metodą może okazać się separacja w polu sił elektrostatycznych. Jednak na obecnym poziomie badań nie jest ona na rozpoznana tyle aby można było w sposób jednoznaczny ocenić jej przydatność do zastosowanie w technologii przemysłowego wytwarzania biodiesla.

REVIEW OF SEPARATION TECHNIQUES GLYCEROL FROM FATTY ACID METHYL ESTERS IN BIODIESEL PRODUCTION.

Abstract

The paper includes a description of the process to obtain biodiesel by transesterification and describes the methods and processes of purifying the obtained esters. Methods and equipment used for separating glycerol from fatty acid methyl ester (FAME) have been compared and evaluated.

BIBLIOGRAFIA

1. Alfa Laval folder PCH S00008EN 0603.
2. Atadashi I.M., Aroua M.K., Abdul Aziz A.R., Sulaiman N.N.M.: *Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 15(2011) 5051-5062
3. Atadashi I.M., Aroua M.K., Abdul Aziz A.R., Sulaiman N.N.M.: *High quality biodiesel obtained through membrane technology*. Journal of Membrane Science 421-422 (2012)154-164.
4. Boruch M., Król B.: *Procesy technologii żywności*. Politechnika Łódzka, Łódź 1993.
5. Cao P. *A membrane reactor process for the production of biodiesel*. A PhD thesis, Department of Chemical and Biological Engineering, University of Ottawa; 2008
6. 2008

7. CHBE 452/453/454 FOURTH YEAR DESIGN PROJECT. FINAL RAPORT: *The Design of a Portable Biodiesel Plant*. Department of Chemical and Biological Engineering, The University of British Columbia, 2005.
8. Dube M.A., Tremblay A.Y., Liu J.: *Biodiesel production using a membrane reactor*. *Bioresource Technology*, 98 (2007) 639-647
9. Dunford NT.: *Biodiesel production techniques*. Food Technology Fact Sheet, FAPC-150; 2006. www.fapc.biz [accessed on November 2008].
10. Gomes M.C.S. et al.: *Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes*. *Journal of Membrane Science* 352 (2010) 271–276.
11. Karaosmanoglu F, Cigizoglu K.B., Tuter M., Ertekin S.: *Investigation of the refining step of biodiesel production*. *Energy Fuel* 1996;10:890–5.
12. Meher, L.C., Sagar, D.V., Naik, S.N.: *Technical aspects of biodiesel production by transesterification – A review*. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2004, XX, 1–21.
13. PN-EN 590+A1:2011 *Paliwa do pojazdów samochodowych -- Oleje napędowe -- Wymagania i metody badań*.
14. *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 2 lutego 2012 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych*. (Dz.U. z dnia 7 lutego 2012 r.)
15. *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 27 stycznia 2009 roku w sprawie wymagań jakościowych dla biopaliw ciekłych*. (Dz.U. Nr 18. Poz.98)
16. Saleh J., Tremblay A.Y., Dube M.: *Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology*. *Fuel* 89 (2010)2260-2266
17. Sawangpon W., Sukmanee S., Keawpradit P.: *Preliminary study of water-methyl ester separation via Aspen-HYSYS*. Paper Code:sp005. TIChE International Conference 2011, Songkhla THAILAND
18. Van Gerpen J., Shanks B., and Pruszko R., Clement D. and Knothe G.: *Biodiesel Production Technology*. July, 2004 NREL/SR-510-36244.
19. Warych J.: *Aparatura chemiczna i procesowa.*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004.
20. www.graham-laming.com/bd/nr.htm (stan na dzień 16.05.2012).
21. http://nafta.wnp.pl/orlen-wylonil-dostawcow-biodiesla-na-2010-rok,97309_1_0_0.html (stan na dzień 16.05.2012).
22. <http://share.psu.ac.th/file/waraporn.ra/view/4640> (stan na dzień 16.05.2012).
23. <http://www.greenfuels.co.uk> (stan na dzień 16.05.2012).
24. <http://www.hydrasep.com/> (stan na dzień 14.06.2012).
25. <http://www.biofuels.coop/wp-content/uploads/2009/11/SBS-2008-HVGS.pdf> (stan na dzień 14.06.2012).
26. <http://www.pacificcentrifuge.com/> (stan na dzień 16.05.2012).
27. <http://www.marstechusa.com> (stan na dzień 16.05.2012).
28. <http://www.biopaliwaon.com.pl/>(stan na dzień 16.05.2012)
29. <http://www.remixoil.com> (stan na dzień 16.05.2012)

Autorzy:

mgr inż. Dominik GRYGIEL – Politechnika Lubelska

prof. dr hab. inż. Henryk KOMSTA - Politechnika Lubelska