

Beata Edyta Narowska

**ROZPRAWA DOKTORSKA PT.: OTRZYMYWANIE BIOPRODUKTÓW Z OLEJÓW ROŚLINNYCH
W UKŁADZIE REAKTORA PRZEPLYWOWEGO WSPOMAGANEGO ENERGIĄ MIKROFAL**

STRESZCZENIE

Estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych (*FAME*, ang. *fatty acids methyl esters*) mają szerokie zastosowanie w produkcji, np.: biosurfaktantów, biolubrancy, „zielonych rozpuszczalników”, płynów hydraulicznych, środków dyspergujących, a także produktów kosmetycznych i farmaceutycznych. Są nietoksyczne i odnawialne o wysokim stopniu biodegradowalności. Ponadto mają dobrą rozpuszczalność w tłuszczach i doskonałe zwilżanie na granicy faz, dzięki temu stają się atrakcyjnymi składnikami formułacji kosmetycznych. Parametry *FAME* są również zbliżone do parametrów oleju napędowego, dzięki czemu mogą być wykorzystywane jako biopaliwo. Wytwarzane są one w reakcji transestryfikacji wyższych kwasów tłuszczowych niskocząsteczkowymi alkoholami alkilowymi najczęściej w obecności katalizatora. Do transestryfikacji można wykorzystać wiele różnych źródeł triacylogliceroli, takich jak oleje roślinne, tłuszcze zwierzęce i olej z alg. W warunkach przemysłowych estry alkilowe wyższych kwasów tłuszczowych powstają na drodze reakcji transestryfikacji olejów roślinnych przy zastosowaniu alkoholu (metanolu lub etanolu) w obecności homogenicznego katalizatora zasadowego lub kwasowego. Stosowane jest również ogrzewanie konwencjonalne. Metoda ta charakteryzuje się długim czasem rozdziału fazy glicerynowej od fazy estrowej. Dodatkowo odznacza się ona wysokim kosztem procesu, który wynika z technologii ogrzewania substratów podczas reakcji. Dodatkowo katalizatory te mimo, że są tanie i stosunkowo aktywne, ich użycie może negatywnie oddziaływać na środowisko. Zastąpienie konwencjonalnych metod chemicznych otrzymywania biodiesla procesami bardziej przyjaznymi środowisku naturalnemu, stanowi jeden z głównych nurtów badań naukowych nad produkcją biodiesla.

Praca badawcza została podzielona na dwa etapy:

- wykonanie reakcji transestryfikacji olei roślinnych metanolem z wykorzystaniem ogrzewania konwencjonalnego;
- wykonanie reakcji transestryfikacji olei roślinnych metanolem z wykorzystaniem ogrzewania mikrofalowego.

W pierwszym etapie wykonane zostały reakcje z udziałem katalizatorów zasadowych (KOH, CH₃ONa) oraz katalizatora enzymatycznego (lipazy). Następnie uzyskane estry metylowe badano pod kątem użyteczności oznaczając parametry, takie jak: gęstość, lepkość kinematyczną oraz temperaturę zablokowania zimnego filtra. Dane te pozwoliły na przeprowadzenie analizy chemicznej wybranych bioproduktów, które charakteryzują się

najlepszymi wynikami. W tym etapie przeprowadzone zostały również reakcje z zastosowaniem katalizatorów heterogenicznych, gdzie nośnikiem dla katalizatora zasadowego (KOH) oraz enzymatycznego (lipazy) był węgiel aktywny uzyskany z drewna bukowego. Uzyskane biodiesle poddane zostały analogicznej analizie jak powyżej. Dodatkowo wykonane zostały doświadczenia z wykorzystaniem węgla aktywnego modyfikowanego kwasem siarkowym VI, a otrzymane estry metylowe również poddano analizie, tak jak w poprzednich badaniach. W drugim etapie wykonane zostały transestryfikacje olei roślinnych metanolem z wykorzystaniem ogrzewania mikrofalowego w obecności homogenicznych katalizatorów zasadowych (KOH i CH_3ONa) oraz enzymatycznego (lipazy). Tak jak powyżej przeprowadzona została analiza użytkowa uzyskanych biodiesli, a następnie analiza chemiczna wybranych, charakteryzujących się najlepszymi wartościami parametrów użytkowych.

Z przeprowadzonych badań można wnioskować, iż proces transestryfikacji przeprowadzany z udziałem energii mikrofalowej, posiada potencjał do wykorzystania tego układu w skali przemysłowej. Promieniowanie mikrofalowe oddziałuje specyficznie na cząsteczki polarne, co skutkuje szybkim wzrostem temperatury, który prowadzi do wzrostu szybkości reakcji transestryfikacji. Konsekwencją zastosowania grzania mikrofalowego jest również krótszy czas rozdziału faz glicerynowej i estrowej. W efekcie proces otrzymywania biodiesla ulega znacznemu skróceniu, co przekłada się na zmniejszenie kosztów jego produkcji. W przedstawionych badaniach uzyskano wysokie wydajności biodiesla przy jednoczesnym znacznie skróconym czasie reakcji (z 24 h do 10 min przy zastosowaniu lipazy oraz z 4 h do 1 min, kiedy transestryfikacja przeprowadzana jest w obecności KOH) i otrzymano bioestry o zadawalających właściwościach fizykochemicznych. Dodatkowo wykazano, iż węgiel aktywny otrzymany z drewna bukowego stanowi potencjalne zastosowanie w tworzeniu katalizatorów heterogenicznych, gdzie fazą aktywną jest KOH i lipaza. Minimalizuje powszechnie znane problemy związane z zastosowaniem homogenicznych katalizatorów, takie jak jednokrotność stosowania i powstawanie ogromnej ilości ścieków. Prowadzenie reakcji transestryfikacji w obecności katalizatorów heterogenicznych bądź enzymatycznych, może prowadzić do uproszczenia sekcji separacji i oczyszczania bioestrów, a także obniżenia ilości wytwarzanych odpadów, m. in. zmniejszenie zużycia wody.