

Bronisław Buczek

Piotr Kozera

Katedra Chemii Ogólnej
Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie

Gliceryna – produkt uboczny procesu wytwarzania biodiesla

Streszczenie

W opracowaniu omówiono właściwości fizykochemiczne i sposoby zagospodarowania gliceryny. Przedstawiono ponadto metody przemysłowego przetwórstwa frakcji glicerynowej – pozyskanie, oczyszczanie oraz zateżanie – a także sposób wytwarzania biodiesla, którego produktem ubocznym jest gliceryna.

Istotą badań zaprezentowanych w niniejszej pracy była ocena możliwości zateżenia glicerolu poprzez usunięcie pozostałych związków z gliceryny technicznej na adsorbencie węglowym (ARP2) wzbogaconym o tlenowe centra aktywne. Najważniejszą cechą tego podejścia było pominięcie energochłonnego procesu rektyfikacji. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na słuszność koncepcji zateżania glicerolu za pomocą specjalnie dobranych adsorbentów węglowych.

Słowa kluczowe: gliceryna, biodiesel, węgiel aktywny, adsorpcja, oczyszczanie.

1. Wprowadzenie

Estry oleju rzepakowego powstają w wyniku reakcji chemicznej zachodzącej między surowym olejem rzepakowym a alkoholem metylowym lub etylowym w obecności katalizatora. Ze względów ekonomicznych i technicznych powszechnie produkowane są estry metylowe oleju rzepakowego (RME, FAME). Skrót RME oznacza *Rapsolmethylester* (nazewnictwo niemieckie) lub *rapeseed methyl ester* (nazewnictwo angielskie).

Zgodnie z definicją FAME (*fatty acid methyl ester*) oznacza ester metylowy wyższych kwasów tłuszczowych występujących w oleju rzepakowym lub innych tłuszczach, np. zwierzęcych, otrzymanych w procesie ich przetwarzania. Definicja FAME nie dopuszcza bowiem estrów etylowych. Na świecie stosowane są różne nazwy zwyczajowe:

- Austria, Niemcy – FAME, RME,
- Czechy – RME,
- Francja, Włochy, Szwecja – VOME,
- USA – biodiesel, biodiesel fuel.

Właściwości estrów oleju rzepakowego zależą zarówno od właściwości surowego oleju rzepakowego, jak i od technologii jego przetwarzania. Powstałe w wyniku przetwarzania surowego oleju estry metylowe oleju rzepakowego mają znacznie lepsze właściwości w porównaniu z olejem surowym.

Na koszty wytwarzania i jakość paliwa z oleju rzepakowego mają zatem wpływ nie tylko właściwości nasion rzepaku, ale również technologia przetwarzania. Jakość nasion zależy przy tym od stopnia ich dojrzałości, ilości nasion uszkodzonych, zanieczyszczenia, wilgotności, warunków przechowywania oraz innych czynników.

Jakość oleju rzepakowego oraz stopień jego oczyszczenia wpływają na jakość estrów oleju. Olej o niskiej jakości może mieć więcej zanieczyszczeń, takich jak fosfolipidy, wolne kwasy tłuszczowe (WKT) czy barwniki [Juliszewski i Zając 2007]. Olej rzepakowy powinien być pozbawiony wilgoci, ponieważ powoduje ona hydrolizę triacylogliceroli i powstanie wolnych kwasów tłuszczowych, co sprzyja tworzeniu się mydeł. Obecność wolnych kwasów tłuszczowych skutkuje wzrostem zapotrzebowania na katalizator (KOH) i powstawaniem jeszcze większej ilości mydeł. W procesie tworzenia się mydeł z WKT wydziela się woda sprzyjająca hydrolizie oleju i z wytworzonych WKT tworzą się dodatkowe ilości mydeł.

Do produkcji RME powinno się wykorzystywać olej rzepakowy tłoczony w specjalnych warunkach lub wstępnie rafinowany, co powoduje usunięcie fosfolipidów i soli niektórych metali (żelaza i miedzi). Zawartość żelaza nie jest ujęta w normach dotyczących estrów metylowych, jednak jony tego pierwiastka są katalizatorami reakcji utlenienia i wpływają na stabilność oksydacyjną estrów.

Olej rzepakowy przeznaczony do transestryfikacji powinien cechować się następującymi właściwościami:

- gęstość: 0,909–0,920 g/cm³ (15°C),
- zawartość fosforu: maksymalnie 50 ppm,
- liczba kwasowa: 0,5–1,0,
- zawartość WKT: 0,2–0,5%,
- zawartość wody: nie więcej niż 0,5%,

- zawartość triacylogliceroli: 96–98%,
- zawartość kwasu linolenowego: nie więcej niż 12%.

Przetwarzając na estry metylowe olej rzepakowy nieodpowiedniej jakości, można uzyskać RME o właściwościach niezgodnych z wymaganiami [Brzóska 2007].

W trakcie produkcji biopaliwa powstają produkty uboczne. W reakcji transestryfikacji produktem ubocznym jest faza glicerynowa. Jej jakość zależy zarówno od jakości oleju rzepakowego, jak i od sposobu prowadzenia metanolizy. W jej skład wchodzi głównie gliceryna (glicerol) o wzorze sumarycznym $C_3H_8O_3$ i masie cząsteczkowej 92,1 u. Faza glicerynowa jest cieczą bezwoną, o słodkawym smaku, nietoksyczną, niedrażniącą, bezpieczną podczas przechowywania, niestwarzającą zagrożenia dla środowiska. Jej gęstość wynosi 1,05–1,06 kg/dm³. Wartość opałowa fazy glicerynowej wytworzonej w technologii nieprzemysłowej wynosi poniżej 30 MJ/kg, zaś 14 MJ/kg w przypadku fazy glicerynowej wytworzonej w technologii przemysłowej. Faza glicerynowa zawiera również fosfolipidy, mono- i diglicerydy, mydła, metanol, katalizator i inne składniki [Lotko i Longwic 1999].

Odzyskanie glicerolu jest procesem trudnym, wymagającym kosztownej aparatury i energochłonnym. Istnieje wiele metod chemicznego i fizykochemicznego oczyszczania i zateżnienia gliceryny, m.in.:

1) metoda ekskluzji jonów, która polega na niejonowymiennej technice jonitowej i jest stosowana do silnie zasolonych faz glicerynowych. W metodzie tej gliceryna jest zatrzymywana na złożu, a następnie z niego wypłukiwana. Złożami są odpowiednie kationity, na powierzchni których proces sorpcji cząsteczek gliceryny przebiega dwuetapowo:

a) dyfuzja ze strumienia przenikającego do miejsc aktywnych na powierzchni złoża,

b) związanie cząsteczki na powierzchni złoża chemicznie bądź fizycznie;

2) metody membranowe, które obejmują procesy zachodzące na różnego rodzaju membranach, przebiegające przykładowo na drodze nanofiltracji. Do metod membranowych należy metoda elektrodializy, która polega na przenoszeniu jonów w polu elektrycznym przez przegrodę rozdzielającą dwa roztwory elektrolitu. W tym procesie używa się tzw. przegród jonowymiennych, przyspieszających wyłącznie jony określonego znaku. Różnice w sposobie usuwania zanieczyszczeń pomiędzy elektrodializą a wymianą jonową (przepuszczenie przez membranę, a nie przyłączenie jonu do grupy aktywnej) powodują, że elektrodializa wymaga rzadszej regeneracji układu niż metoda jonitowa.

Końcowy etap oczyszczania gliceryny przeprowadza się na skalę przemysłową w adsorberach wypełnionych odpowiednim węglem aktywnym.

2. Sposoby zagospodarowania frakcji glicerynowej

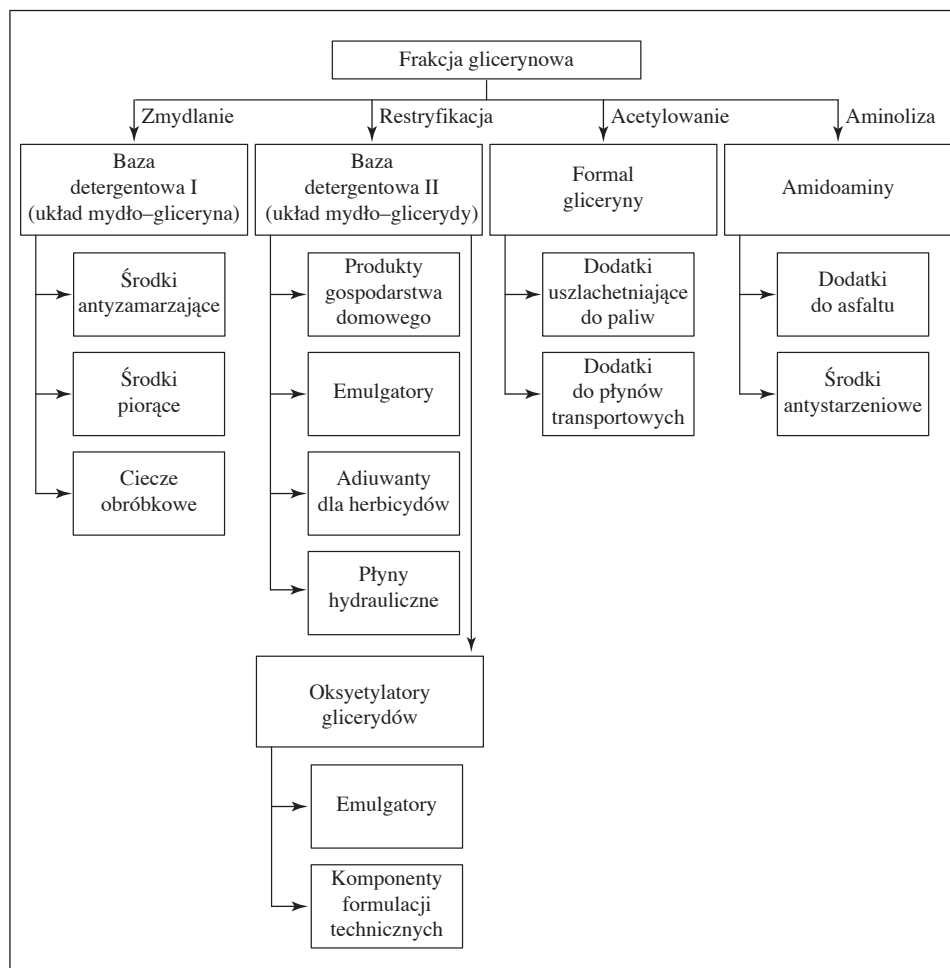
W Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej w Kędzierzynie-Koźlu przeprowadzono analizę możliwości utylizacji frakcji glicerynowej z instalacji biodiesla. Ogólną koncepcję przerobu chemicznego frakcji glicerynowej przedstawiono na rys. 1. Koncepcja ta przewiduje: eliminację produktów tłuszczowych we frakcji glicerynowej przez zmydlanie i uzyskanie układu mydło–gliceryna, zminimalizowanie stężenia gliceryny poprzez jej reestryfikację za pomocą oleju rzepakowego lub kwasu tłuszczowego i zmianę HLB poprzez oksiranowanie, otrzymanie amidoamin poprzez aminolizę frakcji glicerynowej oraz transacetalizację metylenu gliceryną do formalu gliceryny [Kupczyk, Drożdż i Ruciński 2008].

Proces zmydlania frakcji glicerynowej poprzedzało destylacyjne wydzielanie metanolu przeprowadzone metodą rzutową w temperaturze poniżej 95°C. Jako reagenty zastosowano NaOH lub KOH w postaci 30–40-procentowych roztworów wodnych. Temperatura zmydlania wynosiła 65–80°C, a jej czas – 5–7 godzin. W wyniku zmydlania zawartość mydła wzrastała średnio 1–2-krotnie, osiągając stężenie maksymalne 45%.

Transestryfikację/reestryfikację frakcji glicerynowej przeprowadzono w celu podwyższenia zawartości glicerydów i ich pochodnych etoksyłowanych jako bazy emulgatorowej układów olej w wodzie. W procesie transestryfikacji czynnikiem estryfikującym frakcję glicerynową był olej rzepakowy. Proces ten przebiegał w następujących warunkach: temperatura: 170–190°C, czas reakcji: 3–8 godzin, katalizator alkaliczny. W procesie reestryfikacji czynnikiem estryfikującym był kwas oleinowy. Zastosowano katalizatory kwaśne w temperaturze 100–160°C, a czas reakcji wynosił 2–6 godzin. W obu procesach odnotowano podobny wzrost podziału glicerydów.

Proces oksiranowania frakcji glicerynowej prowadzono w 2-litrowym reaktorze periodycznym, sterowanym mikroprocesorem wyposażonym w dozownik tlenu etylenu, mieszadło mechaniczne, manometr i płaszcz grzejny. Po usunięciu śladowych ilości wody dozowano tlenek etylenu, otrzymując zadane parametry procesu: temperatura: 60–160°C, ciśnienie: 0,25–0,35 MPa, czas reakcji: 12–490 minut. Stopień przereagowania oznaczano metodą chromatografii gazowej.

Aminoliza prowadzona była z udziałem kwaśnej frakcji glicerynowej lub po jej zakwaszeniu i wprowadzeniu dimetylopropylenodiaminy, etylenodiaminy lub dietylenotetraaminy jako czynników aminolizujących. Proces prowadzono w temperaturze poniżej 150°C przy odbiorze destylatu poreakcyjnego. Produkt końcowy stanowiła amidoamina, w której oznaczano zasadowość i zawartość substancji kationowo czynnej.

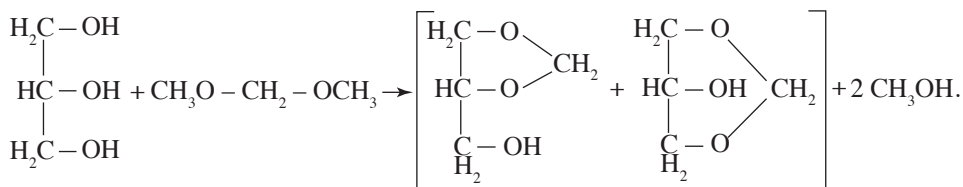


Rys. 1. Schemat ogólnej koncepcji przerobu chemicznego frakcji glicerynowej

Źródło: [Jerzykiewicz i in. 2007].

Formal gliceryny należy do tej grupy pochodnych glicerynowych, które są mieszalne z biopaliwem oraz poprawiają jego właściwości użytkowe, takie jak punkt krzepnięcia, temperatura blokowania zimnego filtra i lepkość. Powszechnie stosowana dotychczas metoda wytwarzania formalu gliceryny opiera się na jego syntezie z gliceryny i formaldehydu, prowadzonej w obecności katalizatora kwasowego – korzystnie silnie kwaśnego kationitu. Problemem w tej metodzie jest jednak oczyszczanie produktu z nieprzereagowanego formaldehydu, bardzo trudno usuwalnego metodami destylacyjnymi, szczególnie w obecności wody. Nowa, opracowana w ICSO metoda otrzymywania formalu gliceryny opiera się na

transacetalizacji metylalu gliceryną. Reakcja ta, katalizowana kwasami, a najkorzystniej silnie kwaśnymi kationami, przebiega zgodnie z równaniem [Jerzykiewicz i in. 2007]:



Atrakcyjność tej metody polega na tym, że przebiega ona bez formaldehydu, a oczyszczanie polega tylko na pojedynczej rektyfikacji roztworu posyntezyowego. Końcowy produkt, formal gliceryny, charakteryzuje się wysoką jakością [Ziółkowska 2008].

3. Wykorzystanie gliceryny w różnych dziedzinach przemysłu

Udział gliceryny pochodzenia naturalnego (z przerobu olejów i tłuszczów na oleochemikalia) w jej podaży stanowi około 90%. Gliceryna jest szeroko stosowana w przemyśle spożywczym, m.in. jako środek nawilżający w wyrobach piekarniczych, rozpuszczalnik barwników oraz środków smakowych i zapachowych przeznaczonych do żywności. Właściwości nawilżające gliceryny są wykorzystywane również w przemyśle tytoniowym, gdzie gliceryna jest używana do spryskiwania liści tytoniu w celu zapobiegania ich kruszeniu. W przemyśle kosmetycznym stosuje się ją jako środek zmiękczący, łagodzący i przeciwzapalny. Odgrywa ona ważną rolę w zapobieganiu wysuszeniu, stąd jest używana zwłaszcza w preparatach kosmetycznych. Stanowi również składnik past do zębów. Gliceryna w przemyśle farmaceutycznym jest składnikiem eliksirów, wyciągów alkoholowych, syropów przeciwkaszlowych oraz maści. Pochodna kwasu azotowego o nazwie nitrogliceryna jest stosowana jako lek nasercowy. Nitrogliceryna pełni również bardzo ważną funkcję w sektorze wojskowym jako materiał wybuchowy.

Gliceryna może być przechowywana w temperaturze powyżej 100°C ze względu na wysoki punkt zapłonu. Należy pamiętać, że faza glicerynowa po spuszczeniu z reaktora ulega chemiczno-fizycznym przemianom – od postaci płynnej, przypominającej gęsty olej mineralny, do – po kilku tygodniach przechowywania w chłodnych pomieszczeniach – postaci półstałej, przypominającej nieco smar stały.

4. Badania wstępne nad oczyszczaniem gliceryny technicznej

Przedmiotem przeprowadzonego doświadczenia była gliceryna techniczna wytworzona w Rafinerii Trzebinia S.A. jako produkt uboczny produkcji biodiesla z oleju rzepakowego. W tabelach 1 i 2 zamieszczono informacje na temat właściwości fizykochemicznych gliceryny technicznej, pochodzące odpowiednio ze świadectwa jakości oraz karty bezpieczeństwa produktu wystawionych przez producenta.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne gliceryny technicznej na podstawie świadectwa jakości produktu

Wielkość	Wartość, % (m/m)	Wymagane, %	Metoda badania
Zawartość glicerolu	93,03	min. 80	Eur. Ph. 2005:496
Zawartość wody	1,66	maks. 10	Eur. Ph. 2005:496, pkt 2.5.12
Zawartość popiołu siarczanowego	1,94	maks. 5	Eur. Ph. 2005:496, pkt 2.4.14
Zawartość metanolu	0,05	maks. 0,2	PN-EN 14110:2004
Zawartość MONG ^a	3,37	maks. 6	WT 86/2004, pkt 3.2
Zawartość składników niebezpiecznych	–	–	.

^a MONG – *matter organic non-glycerol* – związki organiczne poza glicerolem.

Źródło: Świadectwo jakości gliceryny technicznej Rafineria Trzebinia S.A.: 8101592.

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne gliceryny technicznej na podstawie karty bezpieczeństwa produktu

Właściwość	Opis
Barwa	jasnobrązowa do brązowej
Zapach	charakterystyczny
Odczyn pH	około 5 (100 g/l H ₂ O, 20°C)
Temperatura wrzenia	290°C, rozkład > 290°C
Temperatura topnienia	18°C
Temperatura zapłonu	177°C
Temperatura samozapłonu	około 429°C
Prężność par	0,01 mbar (20°C)
Gęstość	1,26 g/cm ³ (20°C)
Rozpuszczalność	rozpuszczalna w wodzie
Ciepło spalania	około 17062 kJ/kg

Źródło: Karta bezpieczeństwa – gliceryna techniczna, <http://www.rafineria-trzebinia.pl/> (dostęp: 1.06.2012).

Dla porównania w tabelach 3 i 4 zaprezentowano właściwości fizykochemiczne gliceryny farmaceutycznej. Zestawiając ze sobą przytoczone dane, można zauważyć bardzo duże podobieństwa właściwości fizycznych gliceryny technicznej oraz farmaceutycznej. Rozbieżność obserwuje się jedynie w większej kaloryczności gliceryny farmaceutycznej, spowodowanej zmianami składu chemicznego tej frakcji. Największe różnice można zaobserwować w tabelach 1 i 3, gdzie zostały zamieszczone takie parametry, jak procentowe zawartości glicerolu (różnica 6,67%), popiołu siarczanowego (różnica 1,93% – prawie całkowita redukcja) oraz wody (różnica 1,36% – prawie całkowita redukcja).

Tabela 3. Właściwości zgodne z wymaganiami European Pharmacopoeia 5.0 dla gliceryny farmaceutycznej

Właściwość	Gliceryna farmaceutyczna	Metoda badania
Gęstość w temperaturze 20°C, n.n.	1,260 g/cm ³	Eur.Ph. 2005-496, pkt 2.2.5
Zawartość glicerolu, min.	99,7%	Eur.Ph. 2005-496
Barwa	10	Eur.Ph. 2005-496
Zawartość popiołu siarczanowego, n.w.	0,0 %	Eur.Ph. 2005-496, pkt 2.2.14
Zawartość wody, n.w.	0,3%	Eur.Ph. 2005-496, pkt 2.2.12
Współczynnik załamania światła	1,470–1,475	Eur.Ph. 2005-496, pkt 2.2.6
Chlorki, max.	10 ppm	Eur.Ph. 2005-496, pkt 2.2.4
Kwasowość (ilość zużytego NaOH w ml), max.	0,2	Eur.Ph. 2005-496
Zawartość chlorowcopochodnych, n.w.	35 ppm	Eur.Ph. 2005-496
Zawartość estrów (ilość zużytego HCl w ml), max.	8–10	Eur.Ph. 2005-496
Cukier	wytrzymuje	Eur.Ph. 2005-496
Zawartość metali ciężkich, n.w.	5 ppm	Eur.Ph. 2005-496, pkt 2.2.8
Zapach	brak	badanie organoleptyczne

Źródło: Karta charakterystyki gliceryny farmaceutycznej, <http://www.rafineria-trzebinia.pl/> (dostęp: 1.06.2012).

W zakładach w Trzebini produkuje się również glicerynę farmaceutyczną o zawartości glicerolu przekraczającej 99,7%, którą wykorzystuje się w różnych gałęziach przemysłu, m.in. w przemyśle kosmetycznym (jako środek nawilżający do mydeł, szamponów oraz past do zębów), włókienniczym, skórzanym, tytoniowym czy spożywczym (m.in. do słodzenia likierów). Produkcja gliceryny farmaceutycznej odbywa się na bazie gliceryny technicznej powstałej w procesie produkcji biodiesla. Surową alkaliczną glicerynę poddaje się procesowi neutralizacji kwasem siarkowym, a następnie oddzielania wolnych kwasów tłuszczowych, siarczanu potasu, nieprzereagowanego metanolu oraz wody. W kolejnym etapie

wstępnie zateżoną glicerynę poddaje się rektyfikacji pod obniżonym ciśnieniem, a następnie adsorpcji na węglu aktywnym w celu oczyszczenia i otrzymania gliceryny o jakości farmaceutycznej.

Tabela 4. Właściwości fizykochemiczne gliceryny farmaceutycznej

Właściwość	Opis
Wygląd	bezbarna ciecz
Zapach	charakterystyczny
Odczyn pH	około 5 (100g/l H ₂ O, 20°C)
Temperatura wrzenia	290°C, rozkład > 290°C
Temperatura topnienia	18°C
Temperatura zapłonu	177°C
Temperatura samozapłonu	około 429°C
Prężność par	0,01 mbar (20°C)
Rozpuszczalność	rozpuszczalna w wodzie
Ciepło spalania	około 18420 kJ/kg

Źródło: Karta bezpieczeństwa – gliceryna farmaceutyczna, <http://www.rafineria-trzebinia.pl/> (dostęp: 1.06.2012).

Celem podjętych badań była ocena możliwości zateżenia glicerolu poprzez usunięcie pozostałych związków z gliceryny technicznej na specjalnie przygotowanym adsorbencie węglowym (ARP2) wzbogaconym o tlenowe centra aktywne, z pominięciem procesu rektyfikacji.

Przygotowanie materiału sorpcyjnego odbywało się na drodze utlenienia węgla aktywnego AR (otrzymanego z węgla drzewnego przez aktywację parą wodną w zakładach Carbon Racibórz Sp. z o.o.) za pomocą perhydrolu w fazie ciekłej w temperaturze $90 \pm 2^\circ\text{C}$ w czasie 2 godzin. Dla tak otrzymanego węgla aktywnego o symbolu ARP2 wyznaczono izotermę niskotemperaturowej adsorpcji azotu metodą objętościową w temperaturze 77,5 K w zakresie ciśnień względnych $p/p_0 = 0,00001 - 0,999$.

Wyznaczona izoterma adsorpcji N₂ posłużyła do określenia parametrów struktury porowej węgla ARP2. Objętość mikroporów W_0 i charakterystyczną energię adsorpcji E_0 obliczono zgodnie z równaniem Dubinina-Raduszkiwicz [Dubinin 1987]. Za pomocą metody Dollimorea-Heala [Dollimore i Heal 1964] wyznaczono powierzchnię mezoporów S_{mez} , natomiast powierzchnię właściwą S_{BET} określono za pomocą równania Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) [Lowell i Shields 1991]. Wyznaczone parametry struktury mikro- i mezoporowej zestawiono w tabeli 5.

W celu zateżenia glicerolu poprzez usunięcie pozostałych związków glicerynę techniczną poddano obróbce adsorpcyjnej na węglu ARP2. Proces oczyszczania prowadzono w temperaturze 50°C przez 30 minut przy 5-procentowym udziale

wagowym sorbentu. W celu oddzielenia węgla aktywnego z fazy glicerynowej została przeprowadzona filtracja na gorąco, pod podwyższonym ciśnieniem, na specjalnej bibule przystosowanej do separacji fazy stałej z substancji oleistych. Ze względu na pylisty charakter sorbentu zastosowano dodatkową filtrację przesączu na lejku Büchnera ze spiekami o wysokiej porowatości.

Tabela 5. Właściwości struktury mikro- i mezoporowatej utlenionego węgla aktywnego ARP2

Właściwość	Symbol	Jednostka	ARP2
Objętość mikroporów	W_0	cm ³ /g	0,372
Charakterystyczna energia adsorpcji	E_0	kJ/mol	21,1
Powierzchnia mezoporów	S_{mez}	m ² /g	180
Powierzchnia właściwa BET	S_{BET}	m ² /g	915

Źródło: [Buczek i Chwiałkowski 2006].

Dla oceny zmian właściwości fizykochemicznych wyznaczono współczynnik załamania światła, gęstość piknometryczną oraz zawartość chloru i żelaza w glicerynie technicznej, glicerynie po oczyszczeniu oraz – jako wzorzec – w glicerynie cz.d.a. Wyniki zestawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Właściwości fizykochemiczne badanych próbek

Właściwość	Jednostka	Gliceryna cz.d.a.	Gliceryna techniczna	Gliceryna oczyszczona
Zawartość Cl w glicerynie	mg/dm ³	0,00	0,00	0,00
Zawartość Fe w glicerynie	mg/dm ³	0,53	37,47	21,42
Gęstość gliceryny w 26°C	g/cm ³	1,2575	1,2654	1,2609
Współczynnik załamania światła	–	1,47007	1,46957	1,46663

Źródło: badania własne.

Analiza zawartości związków żelaza w glicerynie technicznej i po oczyszczeniu wskazuje na ich redukcję o prawie połowę, podczas gdy zawartości związków chloru nie wykryto w żadnej z badanych próbek.

Na podstawie właściwości fizycznych, takich jak gęstość oraz współczynnik załamania światła, często wykorzystywanych do identyfikacji, określania czystości i pomiaru stężenia badanej substancji, nie zaobserwowano znaczących różnic między badanymi próbkami. Wskazuje to na konieczność przeprowadzenia dodatkowych badań w celu określenia załadowania glicerolu po procesie adsorpcji.

5. Wnioski

W artykule przedstawiono wybrane zagadnienia związane z wytwarzaniem biodiesla oraz koncepcje przetwórstwa frakcji glicerynowej na drodze zmydlania, restryfikacji, acetylowania oraz aminolizy.

Zwiększony popyt na biokomponenty paliwa do silników wysokoprężnych powoduje wzrost produkcji gliceryny technicznej jako produktu ubocznego reakcji transestryfikacji tłuszczów i olejów roślinnych. W tej sytuacji właściwe wydaje się poszukiwanie nowych, efektywniejszych metod zateżnienia glicerolu do poziomu jakości określonej przez European Pharmacopoeia dla gliceryny farmaceutycznej.

Zastosowane metody oceny procesu oczyszczania gliceryny technicznej wskazują na słuszność koncepcji zateżnienia glicerolu za pomocą specjalnie przygotowanego adsorbentu węglowego, z pominięciem procesu rektyfikacji. Wykazano bowiem niemalże dwukrotne obniżenie zawartości związków żelazowych w glicerynie po obróbce adsorpcyjnej.

Literatura

- Brzóska F. [2007], *Energie odnawialne pochodzenia rolniczego* [w:] *Konferencja Naukowo-Techniczna: Biopaliwa dźwignią postępu w rolnictwie*, Instytut Zootechniki, Państwowy Instytut Badawczy, Grodziec Śląski.
- Buczek B., Chwiałkowski W. [2006], *Zastosowanie węgla aktywnego utlenionego nadlenkiem wodoru do oczyszczania zużytego oleju smażalniczego* [w:] *V Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna: Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa-Białowieża.
- Dollimore D., Heal G.R. [1964], *An Improved Method for the Calculation of Pore Size Distribution from Adsorption Data*, „Journal of Applied Chemistry”, vol. 14, nr 3.
- Dubin M.M. [1987], *Adsorption Properties and Microporous Structures of Carbonaceous Adsorbent*, „Carbon”, vol. 25, nr 5.
- Jerzykiewicz W. i in. [2007], *Zagospodarowanie frakcji glicerynowych instalacji biodiesla*, „Przemysł Chemiczny”, t. 86, nr 5.
- Juliszewski T., Zając T. [2007], *Biopaliwo rzepakowe*, PWRiL, Poznań.
- Karta bezpieczeństwa – gliceryna farmaceutyczna, <http://www.rafineria-trzebinia.pl/> (dostęp: 1.06.2012).
- Karta bezpieczeństwa – gliceryna techniczna, <http://www.rafineria-trzebinia.pl/> (dostęp: 1.06.2012).
- Karta charakterystyki gliceryny farmaceutycznej, <http://www.rafineria-trzebinia.pl/> (dostęp: 1.06.2012).
- Kupczyk A., Drożdż B., Ruciński D. [2008], *Kształtowanie uwarunkowań fiskalnych i prawnych w zakresie produkcji biopaliw w Polsce*, „Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny”, nr 8.

- Lotko W., Longwic R. [1999], *Nieustalone stany pracy silnika zasilanego paliwem rze-pakowym*, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Instytut Technologii Eksploatacji, Radom.
- Lowell S., Shields J.E. [1991], *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman and Hall, London.
- Świadectwo jakości gliceryny technicznej Rafineria Trzebinia S.A.: 8101592.
- Ziółkowska M. [2008], *Opracowanie wymagań technicznych oraz przeprowadzenie badań eksploatacyjnych dla oceny przydatności stosowania paliwa silnikowego zawierającego 100% FAME*, Instytut Paliw i Energii Odnawialnej, Warszawa.

Glycerol as a By-product of Biodiesel Production

The paper presents the physical and chemical properties of glycerol and how it is used. It also shows methods of the industrial processing of glycerine fraction – in terms of obtaining and concentrating it – and methods of biodiesel production, of which glycerine is a by-product.

The paper evaluates the possibility of concentrating glycerol by removing other compounds of technical glycerine using carbon adsorbents (ARP2) prepared with oxygen active centers. The most important aspect of this approach is to eliminate the energy consuming rectification process. Results of this study show that concentrating glycerol using specially selected carbon sorbents is a valid process.

Keywords: glycerol, biodiesel, activated carbon, adsorption, purification.