

Joanna KARAS

Instytut Technologii Eksploatacji - Państwowy Instytut Badawczy
ul. K. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom
e-mail: joanna.karas@itee.radom.pl

Analiza termiczna biopaliw w odniesieniu do oleju opałowego

Thermal Analysis of Biofuels in Relation to Light Fuel Oil

The paper examines results of thermal analysis biocomponents, biofuels in reference to commercial light fuel oil. The biocomponents were: glycerol from biorafinery, by product of the transesterification process with methanol of higher fatty acids of rapeseed oil, foreshot and fusel, waste from a distillery. The purpose of tests was to compare thermal properties of biofuels obtained with the use of biocomponents in reference to fuel oil. Thermal analysis was carried out by the TG/DSC method by TG-DTA/DSC machine produced by SETARAM. The measurements were carried out in oxygen, in the temperature range from 17 to 800°C, with a constant temperature increase of 10 degrees per minute. The obtained values enabled a comparative analysis of the effects of chemical and thermal transformations, which occur during the combustion of fuels of a different composition. From all considered biofuels, the most energy-efficient was two-component, one-glycerol with methanol, characterized by an exothermic peak with the largest thermal effect.

Keywords: glycerol, foreshot, fusel, biofuels, thermal analysis TG/DSC

Wprowadzenie

Stały wzrost zużycia energii narzuca konieczność pozyskiwania nowych źródeł energii z zasobów naturalnych. Wykorzystanie drewna pełnowartościowego w przemyśle energetycznym jest ograniczone regulacjami prawnymi, które narzucają limity ich zastosowania [1]. W związku z powyższym wydaje się rzeczą naturalną poszukiwanie nowej, dostępnej na rynku krajowym, biomasy pochodzenia rolniczego. Alternatywnym rozwiązaniem z punktu energetycznego będzie zastosowanie jako paliwa gliceryny technicznej i produktów ubocznych przemysłu gorzelniczego [2, 3].

Na całym świecie powstają nowe biorafinerie i wzrasta produkcja biodiesla oraz glicerolu, który jest odpadem tego procesu, a zatem mamy go w nadmiarze. Skutkuje to potrzebą modyfikacji procesu transestryfikacji triglicerydów [4]. W prowadzonych pracach badawczych w obszarze transestryfikacji krzyżowej zostało zaproponowane rozwiązanie, w którym triacyloglicerole kwasów tłuszczo-

wych poddaje się reakcji transestryfikacji z octanem metylu w obecności silnie kwasowych katalizatorów. Produktami tak prowadzonej reakcji są estry metylowe kwasów tłuszczowych oraz triacetin (triacetyloglicerol). Zaproponowany proces znacznie poprawia ekonomikę procesu otrzymywania biopaliwa, ponieważ wszystkie produkty reakcji mogą stanowić składniki nowego typu paliwa [5, 6]. W publikacji [7] autorzy przeprowadzili pirolizę gliceryny, wyróżnili etapy konwersji, a powstałe produkty gazowe scharakteryzowano metodą GC-MS. Glicerol stanowi atrakcyjną biomasę pod względem energetycznym. W pracy [8] zaprezentowano wpływ wody, alkoholu metylowego oraz soli - NaCl, Na₂SO₄ i KNO₃ na zjawisko mikroeksplozji występujące podczas spalania kropeł surowego glicerolu. Charakterystykę zapłonu i spalania pojedynczych kropeł surowego glicerolu, odnosząc do wyników uzyskanych dla czystego glicerolu, oleju napędowego, biodiesla i etanolu, podano w artykule [9]. W publikacjach [10, 11] omówiono zmiany termogravimetryczne glicerolu w zależności od środowiska gazowego, w którym prowadzono badania eksperymentalne, oraz efektywność ekologiczną spalania glicerolu istotną dla ekosystemu [12].

Paliwa posiadają chemicznie ukształtowany stan termodynamiczny substancji organicznej, określającej potencjał zmian. W pracach badawczych [13, 14] przedstawiono wpływ ciśnienia i temperatury na przebieg procesu spalania paliw.

Analiza termiczna obejmuje instrumentalne techniki analityczne, w których właściwości fizyczne próbki materiału są mierzone w funkcji temperatury lub czasu. Termogravimetrię (TG) połączono z różnicową kalorymetrią skaningową (DSC), by wykonać eksperymentalne utlenianie biokomponentów, biopaliw i lekkiego oleju opałowego w celu określenia ubytku masy oraz ich właściwości energetycznych. Połączenie obu metod analizy termicznej pozwoli na wyznaczenie i porównanie trwałości termicznej badanych substancji i określenie temperatury zachodzących przemian fazowych podczas ogrzewania. Celem badań była symulacja procesu spalania w atmosferze czystego tlenu.

1. Część doświadczalna

1.1. Obiekt badań

Jako materiały badawcze zastosowano lekki olej opałowy, biomasę, którą stanowiły: glicerol z biorafinerii, otrzymany w procesie transestryfikacji metanolem wyższych kwasów tłuszczowych pochodzących z zasobów naturalnych oraz przedgon i fuzle - odpady powstałe w procesach destylacyjnych stosowanych w gorzelniach - a także metanol zakupiony w POCH (Polskie Odczynniki Chemiczne) oraz biopaliwa wytworzone na bazie powyższych składników. Właściwości fizykochemiczne biokomponentów i biopaliw przedstawiono w [2, 3]. Skład kompozycji poddanych badaniu zawarto w tabeli 1.

Tabela 1. Skład objętościowy kompozycji paliwowych, % obj. [15]

Table 1. The volumetric composition of fuel compositions, % by volume

Kompozycja paliwowa	Frakcja glicerolowa	Metanol	Przedgon	Fuzle
A	65	35	–	–
B	50	25	25	–
C	50	25	–	25
D	50	25	20	5

1.2. Metodyka badań

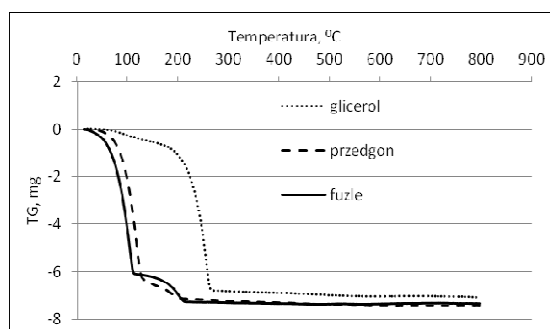
W przypadku zastosowania biopaliw do konkretnych aplikacji ważne jest określenie ich właściwości termofizycznych, takich jak temperatura przemian fazowych, ubytek masy oraz efekty kalorymetryczne. Możliwość sterowania termicznymi rozwiązaniami technik analitycznych stwarza warunki do zastosowania w badaniach naukowych paliw. Analizę termiczną przeprowadzono z wykorzystaniem dwóch technik badawczych: termogravimetrii i skaningowej kalorymetrii różnicowej (TG-DSC) w stosunku do każdej próbki. Pozwoliło to na uzyskanie niezależnych wyników badań w tych samych warunkach pomiarowych. Metoda DSC połączona z TG umożliwia bardzo dokładną analizę procesów, jakie zachodzą w badanej próbce podczas zadanego programu temperaturowego. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) i termogravimetria (TG) są metodami dynamicznymi, nierównowagowymi. Podczas pomiaru temperatura wzrasta w układzie w sposób ciągły, zaprogramowany przez eksperymentatora, a układ nie osiąga stanu równowagi. To sprawia, że rezultaty zależą od warunków prowadzenia doświadczenia. Należy podkreślić, że metoda TG jest techniką stricte ilościową, którą była wyznaczana w sposób kontrolowany zależność zmiany masy próbki w funkcji temperatury. Proces utleniania prowadzi do degradacji substancji organicznych oraz do rozkładu substancji nieorganicznych, obecnych w produkcie. Podczas termooanalitycznych eksperymentów z udziałem paliw płynnych zachodzą zjawiska chemiczne, prowadzące do wydzielania się składników lotnych. Wynikiem analizy termogravimetrycznej są krzywe TGA, na podstawie których można wyznaczyć wartości zmiany masy, a następnie zależności stopnia przereagowania od temperatury (warunki nieizotermiczne) [16]. Metodę skaningowej analizy różnicowej zastosowano do oceny ich właściwości cieplnych. Pomiar kalorymetryczny prowadzono w tych samych warunkach co termogravimetryczny, zapis danych następuje niezależnie poprzez specjalne oprogramowanie komputerowe. Metoda DSC polega na rejestrowaniu różnicy strumienia ciepła między próbką a materiałem referencyjnym, pozwala określić w sposób ilościowy efekty cieplne przemian fizycznych (odparowanie, przemiany fazowe) i chemicznych (utlenianie). Wyniki analizy DSC otrzymuje się w postaci termogramów, przedstawiających zależność dostarczanego ciepła od temperatury. Na podstawie uzyskanych termogramów wyznaczono między innymi temperaturę początku i końca przemian egzo- i endotermicznych, maksymalne wartości efektów cieplnych oraz odpowiadające im temperatury [16].

Ilość dostarczonego ciepła jest widoczna w postaci piku, a powierzchnia pod pikiem to entalpia zachodzącej przemiany. Na krzywej DSC w momencie przemiany powstaje wyraźny pik, który po zakończeniu przemiany wraca do poziomu linii bazowej. W przypadku przemiany endotermicznej na wykresie powstaje pik skierowany do dołu, natomiast przemianę egzotermiczną na wykresie obrazuje pik zwrócony ku górze. Warunki pomiarów dla wszystkich próbek były jednakowe, co umożliwiło porównanie termogramów empirycznie wyznaczonych dla badanych próbek.

Badania realizowano z zastosowaniem dynamicznej analizy termicznej, temperatura próbki była zmieniana w sposób liniowy. Dane termogravimetrii i DSC były zbierane w przedziale wartości temperatury od 17 do 800°C, przy skoku temperaturowym 10°C/min w atmosferze czystego tlenu, przy czym przepływ gazu ustalono na poziomie 3000 cm³/min. W celu pominięcia wpływu masy próbki na czytelność procesu zastosowano poszczególne materiały badawcze o jednakowej masie 7,8 mg, umieszczano je w naczyniu pomiarowym wykonanym z platyny i badano za pomocą aparatu TG-DTA/DSC firmy SETARAM. Analizator posiada możliwość jednoznacznego oznaczania efektów termicznych zachodzących podczas przemian za pomocą technik TG i DSC.

2. Wyniki badań

W wyniku przeprowadzonych pomiarów termogravimetrycznych otrzymano termogramy przedstawiające zależność zmiany masy próbki od temperatury.

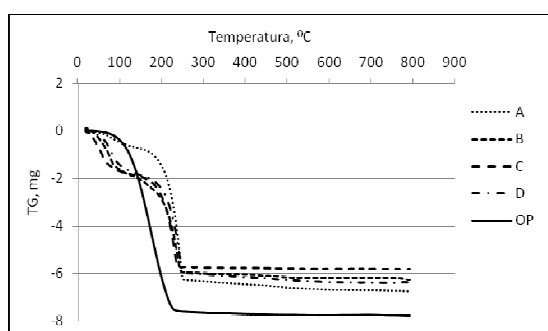


Rys. 1. Krzywe TG biokomponentów zastosowanych w biopaliwach

Fig. 1. The TG curves of biocomponents used in biofuels

Rysunki 1 i 2 ilustrują termogramy wykonane dla biokomponentów, biopaliw i lekkiego oleju opałowego (OP). Analizę reaktywności w poszczególnych etapach procesu opracowano w postaci w tabeli 2. Na rysunku 1 przedstawiono krzywą TGA utraty masy przez glicerol, a następnie krzywe dla przedgonu i fuzli w celu przestudiowania procesu utleniania ich w warunkach nieizotermicznych w środowisku czystego tlenu. Substraty powyższe zastosowano do wytworzenia biopaliw.

Zauważono, że termogravimetryczny ubytek masy glicerolu wykazuje inny przebieg utleniania niż przedgonu i fuzli. Utrata masy przedgonu i fuzli zachodziła w zbliżonych warunkach temperaturowych, stąd w niższych temperaturach został zarejestrowany większy ubytek masy (tab. 2). W temperaturze 100°C stwierdzono 54% ubytek masy próbki fuzli, podczas gdy przedgon uległ przemianie fazowej w 27% (tab. 2), natomiast w temperaturze 100÷150°C spala się ok. 26% fuzli i ok. 57% przedgonu. W temperaturze 150÷200°C zarówno dla próbki przedgonu, jak i fuzli stwierdzono mniejszy ubytek masy, prawdopodobnie zachodzi proces utleniania związków chemicznych ulegających degradacji w wyższych temperaturach. Faza dopalania, a więc i niewielkich zmian masowych następuje w temperaturze powyżej 200°C. Glicerol ulega przemianom chemicznym w wyższych temperaturach niż badane odpady z gorzelnii. Intensywny proces utleniania zachodzi w przedziale temperaturowym od 220 do 270°C, ubytek masy wynosił ok. 65%. W temperaturze powyżej 270°C rejestrowano fazę plateau, co zobrazowano także w tabeli 2.



Rys. 2. Krzywe TG biopaliw i oleju opałowego

Fig. 2. The TG curves of biofuels and light fuel oil

Tabela 2. Ubytek masowy biokomponentów, biopaliw i lekkiego oleju opałowego w wybranych temperaturach

Table 2. The mass loss of biocomponents, biofuels and light fuel oil at the selected temperatures

Temperatura °C	Ubytek masy, Δ % m/m							
	glicerol	przedgon	fuzle	A	B	C	D	OP
100	3,33	27,31	53,97	5,90	20,77	21,54	17,95	4,49
150	7,05	83,85	79,87	9,36	26,15	24,36	23,59	29,62
200	13,85	91,03	89,10	18,33	36,67	34,87	31,03	78,59
220	22,82	91,54	90,26	27,44	44,48	39,10	40,64	90,51
250	58,08	91,92	93,33	78,59	76,03	72,69	75,51	97,44
270	87,30	92,17	92,82	80,51	76,28	73,46	77,05	97,69
300	87,69	92,56	93,59	81,15	76,67	73,72	77,05	98,08
800	90,77	95,13	94,10	86,54	80,13	74,49	81,41	99,87

Na rysunku 2 przedstawiono przebieg krzywych TG zarejestrowanych podczas utleniania biopaliw i komercyjnego lekkiego oleju opałowego w środowisku czystego tlenu. Wykazano, że proces oksypalania biopaliw kształtuje się inaczej niż wzorcowy olej opałowy. Intensywny proces spalania oleju opałowego zachodzi w temperaturze powyżej 100°C. W przedziale temperaturowym od 100 do 150°C na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono 25% ubytek masy, ale maksimum utleniania stwierdzono w obszarze temperaturowym od 150 do 200°C. Średnio ubytek masy wynosił 10% próbki na każde 10°C przyrostu temperatury. Podobny przebieg procesu utleniania dla biopaliw trójskładnikowych i więcej stwierdzono w wyższych temperaturach, ale węższym zakresie temperatur, tj. od 220 do 250°C. Analizując dane zarejestrowane podczas utleniania biopaliwa dwuskładnikowego stwierdzono, że szybkość ubytku masy, wynosząca ok. 14% na każde 10°C, uzyskano w przedziale temperatur od 220 do 250°C (tab. 2). Faza małego ubytku masy, świadcząca o zakończeniu procesu utleniania dla oleju opałowego, zaczyna się w temperaturze ok. 220°C, a dla biopaliw w wyższej temperaturze o ok. 30°C, tj. ok. 250°C.

Po przeprowadzonych badaniach obliczono w procentach masę pozostałą, którą stanowiły koks i popioły, i wartości te zamieszczono w tabeli 3. Stwierdzono ilościową różnicę między termicznym rozkładem biokomponentów a biopaliw. Biosubstraty w badanych parametrach spalania charakteryzowały się wyższą emisją produktów lotnych niż wytworzone na ich bazie biopaliwa.

Tabela 3. Pozostałość po procesie utleniania

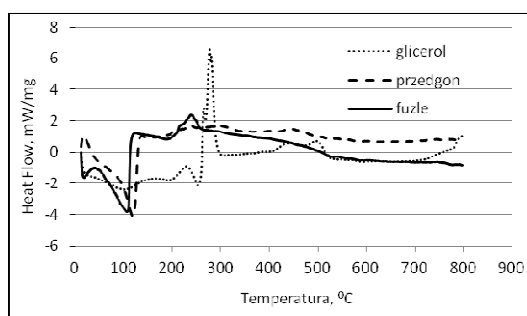
Table 3. The residue after the oxidation process

Próbka	glicerol	przedgon	fuzle	A	B	C	D	OP
Zawartość koksów i popiołów, %	9,23	4,87	5,90	13,46	19,87	25,51	18,59	0,13

Pozostałość z nieizotermicznego utleniania biokomponentów, biopaliw oraz oleju opałowego zakończonego w temperaturze 800°C wynosi pomiędzy 0,13 a 25,51% wagowych. Zawartość koksu i popiołu w poszczególnych biopaliwach jest wyższa niż w zastosowanych biokomponentach. Najmniejszą ilość w stosunku do oleju opałowego stwierdzono dla biopaliwa dwuskładnikowego, zawierającego metanol i glicerol. Wprowadzenie trzeciego składnika powoduje zwiększenie pozostałości po spalaniu. Szczególnie dodanie fuzli do biopaliw powoduje wzrost właściwości koksujących biopaliw, wartość pozostała wynosi aż 25,51%. Dodatek fuzli powoduje zapewne utrudniony dostęp tlenu do wnętrza paliwa i zachodzi proces pirolizy biopaliwa, wymaga szybszego usuwania na zewnątrz produktów utleniania. Mniejszą ilość pozostałości stwierdzono dla biopaliwa zawierającego cztery składniki, tzn. glicerol, metanol, fuzle i przedgon. Tendencja do częściowej oksydacji surowca, który jest producentem koksu, będzie wyzwaniem dla zastosowania odpowiedniego katalizatora, sterującego procesem spalania. Tym bardziej,

że badane biopaliwa charakteryzowały się większą zdolnością do koksowania niż biokomponenty. Jest to bowiem istotne przy planowaniu parametrów procesu spalania tak, aby uniknąć powstawania nagarów na ściankach paleniska i płaszcza grzejnego. Tworzą one wtedy skuteczną izolację uniemożliwiającą przekazanie energii cieplnej do czynnika grzewczego, zwiększając straty ciepła, a także mogą powodować korozję elementów kotła i instalacji odprowadzania spalin.

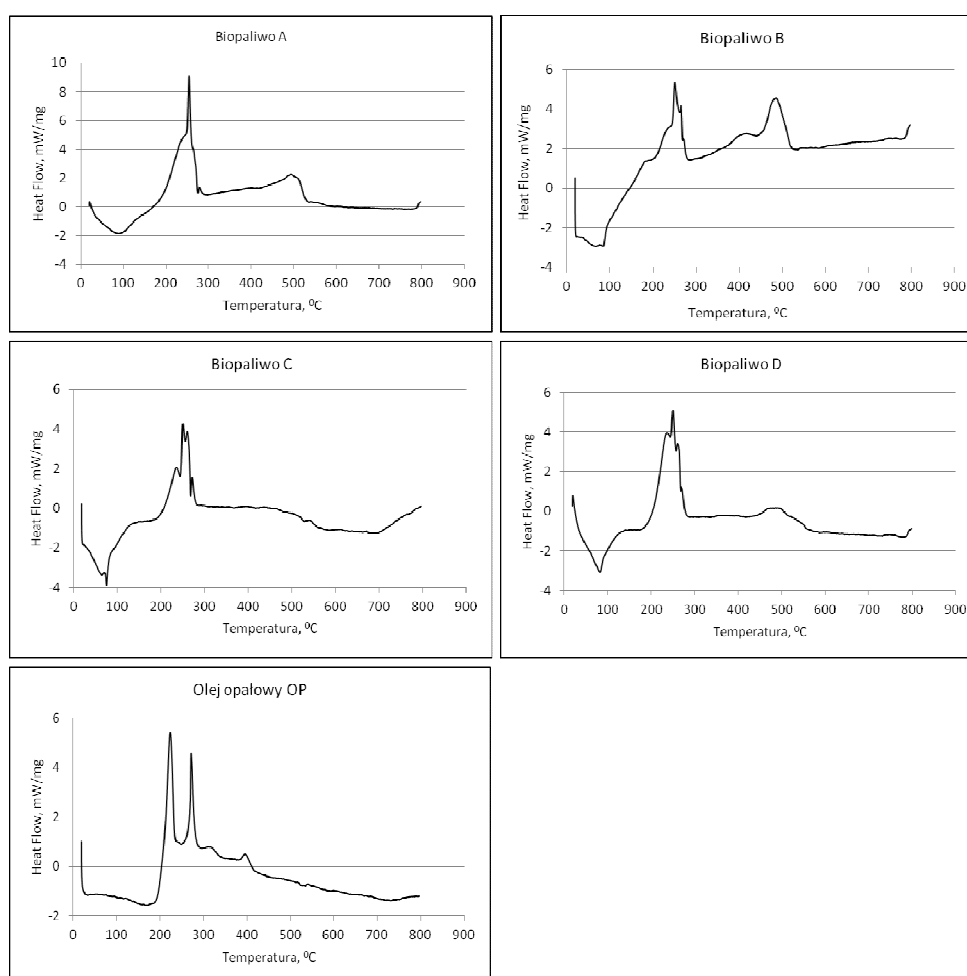
Badanie kontynuowano w kierunku oceny ich właściwości kalorymetrycznych z zastosowaniem DSC. Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono wyniki pomiarów kalorymetrycznych, a analizę poszczególnych etapów procesu zestawiono w postaci tabel 4-7. W tabelach 4 i 5 zestawiono wartości efektów cieplnych dla pików endotermicznych uzyskanych dla biokomponentów, biopaliw, paliwa wzorcowego, a w tabelach 6 i 7 dla ich pików egzotermicznych oraz odpowiadające im wartości temperatury oraz temperatury początku i końca efektu. Analiza rysunków 3 i 4 oraz porównanie wartości cieplnych zestawionych w tabelach 3-6 pozwala na stwierdzenie, że przebieg krzywej DSC jest charakterystyczny dla badanych próbek.



Rys. 3. Krzywe DSC zarejestrowane podczas spalania biokomponentów: glicerolu, przedgonu i fuzli w tlenie

Fig. 3. The DSC curves were registered during combustion of biocomponents: glycerol, foreshot and fusel oil in the oxygen

Na rysunku 3 przedstawiono krzywe DSC zarejestrowane podczas oksyspalania biokomponentów. Krzywe DSC próbek przedgonu i fuzli posiadają charakterystyczny pik endotermiczny związany z utratą wilgoci i części lotnych w zakresie od 20 do 150°C, niewielkie egzotermiczne piki mają różne wielkości dla obu próbek powyżej 250°C. Można więc stwierdzić, że występują nieznaczne efekty cieplne podczas oksyspalania przedgonu i fuzli. Przebieg krzywej DSC glicerolu charakteryzuje się wysokim pikiem egzotermicznym w zakresie 250÷300°C oraz dwoma spłaszczonymi pikami powyżej 400°C. Pik endotermiczny występuje w dwóch przedziałach temperaturowych, pierwszy pik prawdopodobnie odpowiada uwalnianiu wody, natomiast w drugim może zachodzić zjawisko destrukcji glicerolu na prostsze związki chemiczne. Podczas prac badawczych przeprowadzono badania DSC dla biopaliw i paliwa wzorcowego, a uzyskane efekty cieplne przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Krzywe DSC zarejestrowane podczas spalania biopaliwa A, B, C, D i lekkiego oleju opalowego w tlenie

Fig. 4. The DSC curves were registered during combustion of biofuels A, B, C, D and light fuel oil in the oxygen

Tabela 4. Wybrane wartości efektów endotermicznych uzyskane podczas spalania biokomponentów w tlenie

Table 4. Selected values of the endothermic effects obtained by combustion biocomponents in the oxygen

Biokomponent	Glicerol	Przedgon	Fuzle		
Temperatura początku efektu, °C	17	230	17	17	41
Temperatura końca efektu, °C	170	261	128	41	113
ΔT , °C	153	31	111	24	72
Temp. piku, °C	102	253	118	18	107
Efekt cieplny dla piku, mW/mg	-2,42	-2,14	-4,12	-1,62	-3,84

Tabela 5. Wybrane wartości efektów endotermicznych uzyskane podczas spalania biopaliw i lekkiego oleju opałowego w tlenie

Table 5. Selected values of the endothermic effects obtained by combustion biofuels and light fuel oil in the oxygen

Paliwo	A		B		C		D	OP	
Temperatura początku efektu, °C	23	19	36	19	25	25	20	37	
Temperatura końca efektu °C	168	36	147	25	207	204	37	204	
ΔT , °C	145	17	111	6	182	179	17	167	
Temperatura piku, °C	88	22	84	22	76	83	33	177	
Efekt cieplny dla piku mW/mg	-1,87	-2,46	-2,93	1,86	-3,92	-3,08	-1,18	-1,54	

Tabela 6. Wybrane wartości efektów egzotermicznych uzyskane podczas spalania biokomponentów w tlenie

Table 6. Selected values of the exothermic effects obtained by combustion biocomponents in the oxygen

Biokomponent	Glicerol			Przedgon		Fuzle	
Temperatura początku efektu, °C	261	378	471	128	146	113	189
Temperatura końca efektu °C	295	471	514	146	246	189	258
ΔT , °C	34	93	43	18	100	76	69
Temperatura piku, °C	276	443	496	138	236	124	238
Efekt cieplny dla piku mW/mg	6,60	0,60	0,70	1,08	1,79	1,20	2,37

Tabela 7. Wybrane wartości efektów egzotermicznych uzyskane podczas spalania biopaliw i lekkiego oleju opałowego w tlenie

Table 7. Selected values of the exothermic effects obtained by combustion biofuels in the oxygen

Paliwo	A		B		C	D	OP	
Temperatura początku efektu, °C	170	430	147	440	206	204	204	250
Temperatura końca efektu °C	274	530	284	537	286	278	250	292
ΔT , °C	104	100	137	97	80	74	46	42
Temperatura piku, °C	253	494	251	485	251	250	223	271
Efekt cieplny dla piku mW/mg	9,11	2,25	5,35	4,57	4,20	5,08	5,40	4,56

Analiza rysunku 4 i danych z tabel 5 i 7 pozwala na stwierdzenie wyraźnych różnic między badanymi biopaliwami a wzorcowym paliwem kopalnym. Na pod-

stawie termogramów zestawionych na rysunku 4 oraz w wyniku przeprowadzenia porównania wybranych wartości zestawionych w tabelach 5 i 7 zauważono, że przebieg krzywej DSC jest charakterystyczny dla badanej próbki. Temperatury pików egzotermicznych odpowiadające maksymalnym efektom cieplnym biopaliw obejmowały zakres 250 do 253°C. Biopaliwa A i B charakteryzują się dwoma pikami egzotermicznymi, przy czym każdy kolejny pik cechował się mniejszą wartością efektu cieplnego. Biopaliwo A odznacza się spłaszczonym drugim pikiem egzotermicznym o efekcie cieplnym 2,25 mW, z kolei biopaliwo B wyróżnia się pikiem egzotermicznym w temp. 485°C o efekcie cieplnym odpowiadającym wartości 4,57 mW. Jest interesujące, że dodatek przedgonu do gliceryny i metanolu wpływa na pojawienie się kolejnego pików egzotermicznego. Zarówno biopaliwo B, jak i olej opałowy posiadają po dwa pików egzotermiczne o zbliżonych wartościach efektu cieplnego. Jednak reakcje chemiczne w biopaliwie B zachodzą w szerszym zakresie temperaturowym niż w oleju opałowym.

Podsumowanie

Na podstawie otrzymanych wyników badań termogravimetrycznych stwierdzono, że rozkład termiczny fuzli i przedgonu rozpoczyna się w niższych temperaturach niż glicerolu, dla którego intensywny ubytek masy obserwowano w temperaturze o ok. 100°C wyższej niż dla biokomponentów pochodzących z gorzelnii. Badane biopaliwa ulegały przemianom chemicznym w wyższych temperaturach w stosunku do oleju wzorcowego oraz były producentami koksów i popiołów. Stwierdzono ilościową różnicę między termicznym rozkładem biokomponentów oraz biopaliw. Pierwsze ulegają oksydacji, dając więcej produktów gazowych, podczas gdy z biopaliw uzyskano więcej pozostałości, którą stanowił koks i popiół. Spośród wszystkich rozpatrywanych paliw najbardziej efektywnie energetycznie jest biopaliwo A, składające się z 65% glicerolu i 35% metanolu, które charakteryzuje się pikiem egzotermicznym o największym efekcie cieplnym. Z udziałem techniki DSC ustalono, że biopaliwo B o składzie: 50% obj. glicerolu, 25% obj. metanolu, 25% przedgonu oraz olej opałowy charakteryzują się porównywalnymi wartościami efektów cieplnych dla pików egzotermicznych.

Literatura

- [1] Ustawa o odnawialnych źródłach energii z dnia 20 lutego 2015 r. Dz.U. 2015, poz. 478.
- [2] Stępień A., Rosiński M., Karaś J., Rynek ciepła REC 2012, Materiały i studia, 255, Wydawnictwo KAPRINT, Lublin 2012.
- [3] Stępień A., Rosiński M., Karaś J., Doświadczalne określenie wybranych fizyko-chemicznych właściwości kompozycji zawierających frakcję glicerolową jako paliwa opałowego, Przemysł Chemiczny 2016, 95(6), 1112-1116.
- [4] Russbuehlt B.M.E., Hoelderich W.F., New rare earth oxide catalysts for the transesterification of triglycerides with methanol resulting in biodiesel and pure glycerol, Journal of Catalysis 2010, 271, 290-304.

- [5] Lipkowski A.W., Kijeński J., Walisiewicz-Niedbalska W., Gliperol - nowe biopaliwo do silników wysokoprężnych, *Chemik* 2005, 58, 5, 238-240.
- [6] Kijeński J., Różycki K., Lipkowski A.W., Walisiewicz-Niedbalska W., Nowe biopaliwo estrowe Gliperol®, *Przemysł Chemiczny* 2007, 86, 4, 269-272.
- [7] Striugas N., Skvorčinskiene R., Paulauskas R., Zakarauskas K., Vorotinskienė L., Evaluation of straw with absorbed glycerol thermal degradation during pyrolysis and combustion by TG-FTIR and TG-GC/MS, *Fuel* 2017, 204, 227-235.
- [8] Angeloni M., Remacha P., Martinez A., Ballester J., Experimental investigation of the combustion of crude glycerol droplets, *Fuel* 2016, 184, 889-895.
- [9] Setyawan H.Y., Zhu M., Zhang Z., Zhang D., Ignition and combustion characteristics of single droplets of a crude glycerol in comparison with pure glycerol, petroleum diesel, biodiesel and ethanol, *Energy* 2016, 113, 153-159.
- [10] Yuan X., Leng L., Xiao Z., Lai C., Jiang L., Wang H., Li h., Chen X., Zeng G., Pyrolysis and combustion kinetics of glycerol-in-diesel hybrid fuel using thermogravimetric analysis, *Fuel* 2016, 182, 502-508.
- [11] Dou B., Dupont V., Williams P.T., Chen H., Ding Y., Thermogravimetric kinetics of crude glycerol, *Bioresource Technology* 2009, 100, 2613-2620.
- [12] Coronado C.R., Carvalho Jr. J.A., Quispe C.A., Sotomonte C., Ecological efficiency in glycerol combustion, 2014, 63, 97-104.
- [13] Magdziarz A., Wilk M., Analiza termogravimetryczna procesu współspalania węgla i biomasy w atmosferze modyfikowanej, *Rynek Energii* 2011, 6(97), 47-51.
- [14] Babiński P., Tomaszewicz W., Topolnicka T., Ściążko M., Zuwała J., Tlenowe spalanie węgla: badania kinetyki i mechanizmu spalania ciśnieniowego, *Przemysł Chemiczny* 2015, 94(4), 450-456.
- [15] Stępień A., Karaś J., Rosiński M., Kompozycja paliwowa i sposób wytwarzania kompozycji paliwowej, BUP 06.06.2016.
- [16] Wcisło-Kucharek P., Klugmann-Radziemska E., Przegląd metod stosowanych do określania termofizycznych parametrów materiałów zmiennofazowych ze szczególnym uwzględnieniem skaningowej kalorymetrii różnicowej, *Przemysł Chemiczny* 2016, 95(6), 1186-1191.

The Institute for Sustainable Technologies - National Research Institute
ul. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom
e-mail: joanna.karas@itee.radom.pl

Streszczenie

Zaprezentowano wyniki badań analizy termicznej biokomponentów, biopaliw w odniesieniu do komercyjnego lekkiego oleju opałowego. Biokomponenty stanowiły: glicerol z biorafinerii, produkt uboczny procesu transestryfikacji metanolem wyższych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego oraz przedgon i fuzle, odpady z gorzelnii. Celem badań było porównanie właściwości termicznych biopaliw otrzymanych z udziałem biokomponentów w odniesieniu do oleju opałowego. Analizę termiczną przeprowadzono metodą TG/DSC za pomocą aparatu TG-DTA/DSC firmy SETARAM. Pomiary realizowano w atmosferze tlenu, w przedziale temperatur od 17 do 800°C przy stałym skoku temp. 10°C/min. Uzyskane wartości umożliwiły analizę porównawczą efektów przemian chemicznych i cieplnych towarzyszących procesowi spalania paliw o odmiennym składzie. Spośród wszystkich rozpatrywanych biopaliw najbardziej efektywnie energetycznie było biopaliwo dwuskładnikowe, czyli glicerol z metanolem, charakteryzowało się pikiem egzotermicznym o największym efekcie cieplnym.

Słowa kluczowe: glicerol, przedgon, fuzle, biopaliwa, analiza termiczna TG/DSC