

Barbara Żmudzińska-Żurek, Barbara Kozuch, Jan Rakoczy

Politechnika Krakowska, Kraków

## Badanie reakcji transestryfikacji triglicerydów oleju rzepakowego bioetanołem

W artykule przedstawiono wyniki badań procesu transestryfikacji triglicerydów oleju rzepakowego bioetanołem. Zastosowano metodę planowania eksperymentu typu 2<sup>3</sup> w celu określenia wpływu temperatury, stężenia katalizatora oraz stosunku molowego bioetanol/olej rzepakowy na przebieg reakcji transestryfikacji oraz konwersję triglicerydów oleju rzepakowego do estrów etylowych.

### Studies on transesterification of rapeseed oil triglycerides with bioethanol

In the article the transesterification reaction of rape oil with bioethanol was investigated. The method of planning experiment type 2<sup>3</sup> was applied to determine the influence of the temperature, concentration of catalyst and molar ratio bioethanol to rape oil on transesterification and conversion of rapeseed oil triglycerides to ethyl esters.

### Wstęp

Malejące zasoby paliw kopalnianych oraz szybki wzrost ich cen, spowodowały w ostatnich latach ogromne zainteresowanie odnawialnymi surowcami energetycznymi, w tym biopaliwami [4, 23, 24]. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2003/30/EC z dnia 8 maja 2003 roku wprowadziła obowiązek stosowania biopaliw w sektorze transportu (w ilości 5,75% do 2010 roku i do 20% do 2020 roku).

Stosowanie biopaliw jest korzystne dla środowiska naturalnego, ze względu na ich wysoką biodegradowalność, ograniczenie emisji do atmosfery niebezpiecznych składników spalin i zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych. Produkcja paliw ze źródeł odnawialnych pozwala na pełniejsze wykorzystanie rezerw

rolnictwa i poprawę jego ekonomiki, co wiąże się z wykorzystaniem nieużytków rolnych. Dodatkowo, ich stosowanie stwarza możliwości rozwoju nowych technologii produkcji, jak i tworzenia nowych miejsc pracy [10, 25].

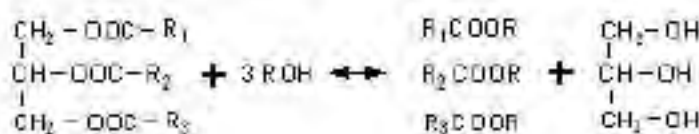
Podobieństwo właściwości fizykochemicznych i energetycznych, estrów metylowych (etylowych) oleju rzepakowego do oleju napędowego pochodzącego z przerobu ropy naftowej sprawia, że mogą one stanowić całkowicie odnawialne biokomponenty paliwa, tzw. biodiesla do silników z zapłonem samoczynnym [1, 5, 6].

Wymagania dotyczące estrów metylowych kwasów tłuszczowych olejów roślinnych (FAME), jako biopaliwa, zawarte są w normie PN EN 14214:2005.

### Transestryfikacja triglicerydów olejów roślinnych

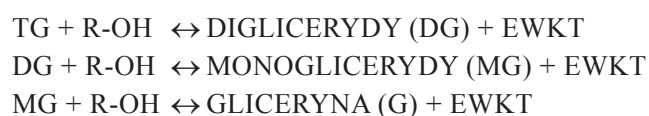
Otrzymywanie estrów metylowych (etylowych) olejów roślinnych oparte jest na znanych i dobrze opanowanych procesach technologicznych [17]. Najczęściej stosowaną metodą otrzymywania estrów alkilowych wyższych kwasów tłuszczowych jest transestryfikacja

olejów i tłuszczów. Proces ten polega na reakcji cząsteczek triglicerydów z małowczątkowymi alkoholami, w obecności katalizatorów zasadowych lub kwasowych. Reakcja transestryfikacji alkoholem przebiega według następującego schematu:

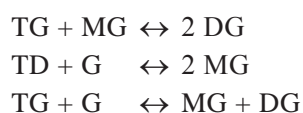


gdzie: R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> – rodnik alkilowy lub alkenowy C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (x = 14-24).

W reakcji triglicerydu (TG) następuje wymiana grupy alkoksylowej (RO) cząsteczki triglicerolu na alkohol. Jako produkty otrzymuje się estry wyższych kwasów tłuszczowych (EWKT) oraz glicerynę (G), którą jako produkt uboczny wykorzystuje się między innymi w przemyśle kosmetycznym. 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 [17, 20]:



Skład mieszaniny reakcyjnej jest jednak o wiele bardziej skomplikowany, czego przyczyną jest zachodzenie reakcji pośrednich, takich jak:



W miarę postępu reakcji stężenie triglicerydów w mieszaninie reakcyjnej maleje, a estrów alkilowych oraz gliceryny wzrasta. Początkowo następuje także wzrost stężenia mono- i diglicerydów, aż do momentu osiągnięcia maksimum, po przekroczeniu którego ich zawartość zaczyna spadać.

Proces alkoholizy przebiega w obszarze dyfuzyjnym. Wprowadzone do reaktora reagenty tworzą układ dwufazowy. Pojawiające się na powierzchni rozdziału faz estry alkilowe pełnią funkcję rozpuszczalnika, dzięki czemu następuje dyfuzja i powstanie monowarstwy, w której zachodzi reakcja transestryfikacji [17, 20]. Reakcja transestryfikacji jest reakcją równowagową, tzn. może przebiegać w obu kierunkach. Równowaga ustala się w chwili osiągnięcia stopnia przereagowania równego 0,6. Aby osiągnąć stopień transestryfikacji powyżej 0,98, konieczne jest podanie alkoholu w nadmiarze [20].

Wydajność produktu końcowego, szybkość reakcji transestryfikacji glicerydów alkoholami oraz stopień ich przereagowania w dużym stopniu zależą od parametrów prowadzenia procesu [8], takich jak:

- rodzaj katalizatora oraz jego stężenie,
- temperatura prowadzenia reakcji,
- rodzaj alkoholu oraz jego stosunek molowy w odniesieniu do surowca,
- intensywność mieszania.

Do najczęściej wykorzystywanych surowców tłuszczowych należą oleje roślinne: rzepakowy, sojowy, palmowy, w tym również odpadowe i prażalnicze, oraz tłuszcze zwierzęce [17, 22]. Narzucone wymagania spowodowały, że w procesie tym nie stosuje się olejów o dużym stopniu nienasycenia. Obecność w surowcu cząsteczek zawierających kilka wiązań podwójnych jest niepożądana, z uwagi na małą stabilność oksydacyjną estrów. Rodzaje olejów oraz stopień ich rafinacji w znacznym stopniu wpływają zarówno na przebieg transestryfikacji, jak i na jakość uzyskanego produktu. W wyniku poszukiwań nowych surowców zwrócono uwagę na tzw. „sopsztoki” (*soapstock*), powstające jako produkt uboczny w procesie rafinacji alkalicznej olejów do celów jadalnych [21, 22]. W Polsce jedyną rośliną oleista uprawiana na dużą skalę jest rzepak, a potencjalnym surowcem paliwowym jest olej rzepakowy.

Drugim surowcem w procesie transestryfikacji są małowcząsteczkowe alkohole  $C_1-C_4$  (najczęściej metanol). Użyty do reakcji alkohol musi być całkowicie bezwodny, gdyż już niewielka zawartość wody w mieszaninie reakcyjnej dezaktywuje katalizator, powodując zmniejszenie wydajności estrów.

Katalizatorami reakcji transestryfikacji triglicerydów olejów roślinnych małowcząsteczkowymi alkoholami o znaczeniu przemysłowym są substancje o charakterze silnie zasadowym, takie jak wodorotlenki sodu i potasu lub alkoholany, stosowane w formie roztworów. W mniejszym stopniu stosuje się węglany, tlenki metali alkalicznych oraz ich związki z gliceryną. Obok katalizatorów zasadowych stosuje się także katalizatory kwasowe, do których należą głównie: kwas siarkowy VI, siarczan amonu i kwasy sulfonowe. Odrębną grupę stanowią związki metaloorganiczne, na przykład tytanian tetraizobutylowy, oraz enzymy. Obecnie coraz częściej w charakterze katalizatorów wykorzystuje się jonity, w tym silnie zasadowe żywice jonowymienne [17].

### Bioetanol, surowiec do produkcji biodiesla

Bioetanol zalicza się do ważnych odnawialnych surowców energetycznych, pozwalających na znaczną redukcję zużycia paliw kopalnianych. Może on być

stosowany w silnikach z zapłonem iskrowym; zarówno w charakterze czystego paliwa, jak i biokomponentu paliw ropopochodnych. Może być również wykorzysta-

ny do produkcji estrów etylowych oleju rzepakowego – biogenego komponentu paliwa do silników z zapłonem samoczynnym, tzw. biodiesla [3, 12].

Zastosowanie bioetanolu, obok oleju roślinnego, jako surowca do produkcji estrów – komponentów biodiesla – sprawia, że praktycznie wszystkie surowce używane w procesie transestryfikacji pochodzą ze źródeł odnawialnych, są produktami rolniczymi, całkowicie biodegradowalnymi, umożliwiającymi zamknięcie pełnego cyklu obiegu ditlenku węgla w przyrodzie.

Bioetanol – odwodniony etanol, produkuje się głównie na bazie roślin jadalnych, takich jak: zboża, trzcina cukrowa, kukurydza, buraki cukrowe i ziemniaki oraz innych roślin zawierających cukry podatne na fermentację. Obecnie uważa się jednak, że gwałtowny wzrost ludności i narastający problem wyżywienia na świecie, jak również duża gęstość zaludnienia, a tym samym niedostatek ziem uprawnych – w wielu krajach stanie się hamulcem stosowania procesów biotechnologicznych. W skali globalnej, rozwijanie produkcji etanolu z surowców nadających się do produkcji żywności, wręcz – jak

niektórzy twierdzą – zasługuje na potępienie [9]. Wytwarzanie bioetanolu z produktów roślinnych wiąże się także z dużymi kosztami, które wynikają głównie z cen surowca. Z tych powodów obecnie prowadzone badania koncentrują się na możliwości wykorzystania do produkcji bioetanolu materiałów lignocelulozowych (technologie drugiej generacji), które nie są wykorzystywane do produkcji żywności. Jedną z najbardziej obiecujących technologii otrzymywania bioetanolu z lignocelulozowej jest już wysoce zaawansowana, a dalsze prace badawczo-rozwojowe wciąż trwają [2, 14].

Największymi producentami bioetanolu na świecie są Brazylia oraz USA, a Polska w skali światowej zajmuje jedenaste miejsce [3]. W Polsce ok. 80% całkowitej produkcji etanolu uzyskiwane jest z żyta, ok. 10% z ziemniaków, a pozostałe 10% z melasy [3, 25]. Wydajność produktu końcowego z jednostki powierzchni uprawy zależy od rodzaju rośliny. Uprawa roślin przydatnych do produkcji bioetanolu lokalizowana jest głównie na glebach słabszych, na których uzyskuje się niższe plony [21].

### Estry etylowe wyższych kwasów tłuszczowych – charakterystyka

Estry etylowe kwasów tłuszczowych (FAEE), zawarty w oleju rzepakowym, otrzymuje się opisaną wcześniej metodą transestryfikacji.

Wyższe kwasy tłuszczowe oleju rzepakowego stanowią złożoną mieszaninę, zawierających od około 14 do 22 atomów węgla w cząsteczce. Głównymi ich składnikami są kwasy tłuszczowe nienasycone, o parzystej ilości węgla oraz o jednym lub dwu wiązaniach podwójnych, przy czym dominują kwasy o 18 cząsteczkach węgla: oleinowy (jedno wiązanie podwójne), linolowy (dwa wiązania podwójne) i linolenowy (trzy wiązania podwójne). Pozostałe kwasy nienasycone to kwasy ejozenowe ( $C_{20}$  – jedno wiązanie  $C=C$  w różnych położeniach), oraz kwasy dokozenowe ( $C_{22}$  – jedno wiązanie  $C=C$  w różnych położeniach), w tym erukowy. Średnio w oleju rzepakowym znajduje się ok. 92% kwasów tłuszczowych nienasyconych. Z kwasów nasyconych (w ilości kilku procent) występują: kwas palmitynowy ( $C_{16}$ ) oraz kwas stearynowy ( $C_{18}$ ) [7, 16].

Aspekty ekologiczne stosowania estrów etylowych oleju rzepakowego, jako alternatywnego paliwa do silnika Diesla (tzw. biodiesla), są podobne jak w przypadku estrów metylowych [11, 18]. W porównaniu z olejem napędowym wykazują wysoką podatność na rozkład

biologiczny, nie zawierają węglowodorów aromatycznych (przy śladowej zawartości siarki), a podczas spalania charakteryzuje je zmniejszona emisja tlenu i ditlenku węgla, węglowodorów i cząstek stałych – przy nieznacznie tylko zwiększonej emisji tlenków azotu. W porównaniu z metanolem, etanol jest związkiem zdecydowanie mniej toksycznym, a produkty niepełnego spalania estrów etylowych nie zawierają toksycznych składników, takich jak formaldehyd czy rodniki metylowe [13].

Właściwości fizykochemiczne estrów etylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego są zbliżone do właściwości olejów napędowych wytwarzanych z ropy naftowej podobna jest ich: gęstość, lepkość, zdolność do samozapłonu oraz własności energetyczne. Prostoliniowa budowa łańcuchów węglowodorowych jest przyczyną ich wysokiej liczby cetanowej. Z uwagi na jednorodną budowę chemiczną składników występujących w mieszaninie i ich zbliżoną masę cząsteczkową, najbardziej istotną różnicę (w porównaniu z olejami napędowymi) stanowi ich skład frakcyjny. Estry etylowe kwasów tłuszczowych charakteryzują się wysoką temperaturą zapłonu, a obecność wielokrotnych wiązań nienasyconych zwiększa ich podatność na procesy utleniania i polimeryzacji.

Estry etylowe charakteryzują się niższą od metylowych temperaturą krzepnięcia, co ma niebagatelne znaczenie dla takich parametrów paliwa jak temperatura mętnienia i blokada zimnego filtra. Stosując do procesu transestryfikacji alkohol etylowy, zamiast metylowego, można otrzymać paliwo rzepakowe o wyższej wartości

opałowej, ze względu na zwiększony udział atomów węgla.

W tabelicy 1 przedstawiono najważniejsze właściwości fizykochemiczne estrów etylowych kwasów tłuszczowych otrzymanych z oleju rzepakowego i porównano je z wymaganiami dla FAME według PN-EN.

**Tablica 1.** Porównanie wymagań na FAME z właściwościami estrów etylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego

Rodzaj oznaczenia	Estry metylowe kwasów tłuszczowych wg PN-EN 14214	Estry etylowe kwasów tłuszczowych [13]
Liczba cetanowa	min. 51	
Indeks cetanowy		48,5-49,5
Gęstość w 15°C [kg/dm <sup>3</sup> ]	0,860-0,900	0,876-0,878
Lepkość kinematyczna w 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	3,5-5,0	4,52-4,54
Zawartość siarki [mg/kg]	maks. 10	poniżej 10
Temperatura mętnienia [°C]		-12
Temperatura krzepnięcia [°C]		-25
Temperatura zablokowania zimnego filtra [°C]	maks. 0, -10, -20 (w zależności od okresu)	-13
Pozostałość po koksowaniu (z 10% pozostałości destylacyjnej)	maks. 0,30	-
Temperatura zapłonu [°C]	min. 120	135
Zawartość wody [mg/kg]	maks. 500	500

### Część doświadczalna

W badaniach stosowano rafinowany olej rzepakowy z Wielkopolskich Zakładów Tłuszczowych w Szamotułach, o średniej masie cząsteczkowej 883.

Do transestryfikacji oleju rzepakowego użyto bezwodny bioetanol (99,56%), otrzymany z gorzelnianej surówki etanolowej, o zawartości wody 10%. Do od-

wodnienia etanolu zastosowano zeolit 3A – absorbent, który charakteryzuje się dużą selektywnością sorpcji wody z układu etanol-woda. Stopień odwodnienia etanolu oznaczono przy użyciu chromatografu gazowego typu SRI 8610C. Gazem nośnym był argon. Stosowano kolumnę wypełnioną Poropakiem Q.

### Metodyka badań

Badania transestryfikacji prowadzono w termostatowanym szklanym reaktorze o objętości 100 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonym w mieszałdo magnetyczne, termometr oraz chłodnicę z zabezpieczeniem przed wilgocią. Reaktor napełniano olejem rzepakowym i ogrzewano do założonej temperatury. Po upływie 30 minut od chwili osiągnięcia żądanej temperatury, do reaktora

wprowadzano bezwodny etanol wraz z katalizatorem. Stopień przereagowania oleju rzepakowego do estrów określano mierząc zawartość gliceryny w mieszaninie reakcyjnej po określonym czasie. W przeprowadzonym eksperymencie, w charakterze katalizatora zastosowano KOH, z uwagi na jego efektywność oraz niską cenę.

### Planowanie doświadczeń

W celu określenia wpływu temperatury, stężenia katalizatora i stosunku molowego bioetanol/olej rzepakowy na przebieg reakcji transestryfikacji triglice-

rydów do estrów etylowych, zastosowano metodę całkowitego doświadczenia czynnikowego, typu 2<sup>3</sup> [15]. Jako zmienne niezależne wybrano temperaturę ( $x_1$ ),

stężenie katalizatora ( $x_2$ ) oraz stosunek molowy etanol/olej rzepakowy ( $x_3$ ). Dla wymienionych zmiennych ustalono poziom podstawowy, założono przedziały zmian oraz obliczono poziom górny i dolny, co przedstawiono w tabelicy 2.

Plan doświadczeń, dla trzech zmiennych na dwóch poziomach, przedstawiono w tabelicy 3. Zamieszczone w niej parametry zredukowane (kodowane), zgodnie z definicją:

$$X_i = (x_i - x_{i0})/\Delta_i$$

wynoszą dla poziomu górnego +1, natomiast dla poziomu dolnego -1.

Zmienną zależną był stopień przereagowania oleju rzepakowego do estrów etylowych ( $y$ ), odpowiednio po czasie 15, 30, 60 i 120 minut od chwili rozpoczęcia reakcji. Matematyczny model procesu został sformułowany w postaci wielomianu, typu:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3$$

gdzie:  $b_0, b_1, b_2, b_3$  – współczynniki regresji.

Do obliczenia współczynników regresji posłużono się programem Math. Cad 8.0.

**Tabela 2.** Wartości parametrów niezależnych dla reakcji transestryfikacji

Wyszczególnienie	Temperatura, [°C] $x_1$	Stężenie katalizatora, [% (m/m)] $x_2$	Stosunek molowy etanol/olej $x_3$
Poziom podstawowy ( $x_{i0}$ )	45	0,75	4
Przedział zmian ( $\Delta_i$ )	15	0,15	1
Poziom górny ( $x_i^+$ )	60	0,9	5
Poziom dolny ( $x_i^-$ )	30	0,6	3

**Tabela 3.** Macierz planowania typu  $2^3$  dla reakcji transestryfikacji

Nr doświadczenia	Parametry zredukowane		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

W celu stwierdzenia poprawności założonego matematycznego modelu eksperymentu, przeprowadzono doświadczenie kontrolne dla następujących parametrów niezależnych:  $t = 45^\circ\text{C}$ ,  $c_{KOH} = 0,75\%$  (m/m), etanol/olej = 4:1.

### Oznaczanie zawartości gliceryny

Zastosowana metoda oznaczenia gliceryny polegała na utlenianiu sąsiadujących grup hydroksylowych kwasem jodowym (VII). W wyniku reakcji powstaje jedna cząsteczka kwasu mrówkowego oraz dwie cząsteczki

aldehydu mrówkowego. Otrzymany kwas mrówkowy miareczkowano w temperaturze pokojowej 0,1N wodorotlenkiem sodowym wobec błękitu bromotymolowego do niebieskiego zabarwienia [19].

### Dyskusja wyników

Uzyskane wartości konwersji oleju rzepakowego oraz warunki dla serii eksperymentów, przeprowadzonych według podanej w tabelicy 3 macierzy planowania, przedstawiono w tabelicy 4.

Na podstawie danych zamieszczonych w tabelicy 4, wyznaczono współczynniki równań regresji, opisujące konwersje oleju rzepakowego do estrów etylowych kwasów tłuszczowych po czasie 15, 30, 60, 90 i 120 minut:

$$K_{15} = -6,296 + 0,189 x_1 + 27,642 x_2 + 7,354 x_3$$

$$K_{30} = -1,875 + 0,197 x_1 + 29,317 x_2 + 6,912 x_3$$

$$K_{60} = -2,640 + 0,165 x_1 + 23,917 x_2 + 7,967 x_3$$

$$K_{90} = 2,372 + 0,242 x_1 + 21,550 x_2 + 8,470 x_3$$

$$K_{120} = 2,074 + 0,222 x_1 + 22,825 x_2 + 9,151 x_3$$

Wyniki doświadczenia kontrolnego porównano z wartościami konwersji obliczonymi w oparciu o otrzymane równania regresji i przedstawiono w tabelicy 5. Uzyskano dobrą zgodność obliczonych wartości konwersji z wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie.

Na podstawie szczegółowej analizy uzyskanych równań regresji można stwierdzić, że – w badanym zakresie zmienności parametrów – stopień przere-

**Tablica 4.** Warunki eksperymentów i uzyskane wartości konwersji oleju rzepakowego do estrów etylowych

k	Parametry niezależne			Konwersja oleju [% mol]				
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_{15}$	$y_{30}$	$y_{60}$	$y_{90}$	$y_{120}$
1	30	0,6	3	36,71	40,59	43,59	45,92	47,58
2	60	0,6	3	42,00	48,01	51,45	55,34	56,53
3	30	0,9	3	51,03	54,53	56,11	57,80	60,95
4	60	0,9	3	50,28	55,73	56,50	60,28	61,50
5	30	0,6	5	53,08	57,55	61,92	65,53	67,71
6	60	0,6	5	61,06	62,77	68,21	73,50	77,65
7	30	0,9	5	57,27	62,02	67,99	69,45	73,60
8	60	0,9	5	67,44	71,82	73,27	78,62	80,81

**Tablica 5.** Porównanie eksperymentalnych wartości konwersji z wartościami obliczonymi na podstawie równań regresji

Czas reakcji [min.]	Konwersja oleju [% mol]		Błąd [%]	
	doświadczalna	obliczona	bezwzględny	względny
15	54,23	52,39	1,84	3,51
30	58,64	56,62	2,02	3,56
60	60,45	59,87	0,58	0,97
90	62,66	63,30	0,64	1,01
120	67,76	65,78	1,98	3,01

agowania oleju rzepakowego w reakcji transestryfikacji rośnie wraz z czasem prowadzenia reakcji i zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia użytego katalizatora, temperatury oraz stosunku molowego bioetanolu do oleju rzepakowego. W badanym zakresie zmienności parametrów niezależnych wpływ poszczególnych parametrów na szybkość reakcji transestryfikacji nie był jednakowy. Największy wpływ na stopień przereagowania oleju rzepakowego do estrów wywiera stężenie stosowanego katalizatora, natomiast wpływ temperatury na kinetykę reakcji był najmniejszy – o czym świadczą niewielkie wartości współczynników występujących przy zmiennej niezależnej  $x_1$  w empirycznych równaniach regresji.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

## Literatura

- [1] Bocheński C.I.: *Biodiesel, paliwo rolnicze*. Wyd. SGGW, Warszawa 2003.
- [2] Badger P.C.: *Ethanol from cellulose. A general review, Trends in new crops and new uses*. ASHS Press, Alexandria, VA. 2002.
- [3] Cibis E., Krzywonos M.: *Bioetanol w świecie – kierunki użytkowania, surowce i produkty uboczne*. Przemysł Chemiczny 85, 8-9, 1262-1266, 2006.
- [4] Demirbas A.: *Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections*. Energy Conversion and Management 49, 2108-2116, 2008.
- [5] Duda A., Łukasik Z., Skręt I., Kossowicz L.: *Estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego jako paliwo lub komponent olejów napędowych*. Cz. I. Paliwa, oleje i smary w eksploatacji 104, 23-24, 2002.
- [6] Duda A., Łukasik Z., Skręt I., Kossowicz L.: *Estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego jako paliwo lub komponent olejów napędowych*. Cz. II. Paliwa, oleje i smary w eksploatacji 105, 2003.
- [7] Fiszer S., Szałajko U.: *Oleje roślinne jako substytuty środków smarowych pochodzenia naftowego*. Nafta-Gaz 3, 181-187, 2000.
- [8] Freedman B., Pryde E., Mounts T.: *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*. J. Am. Oil Chem. Soc. 61, 1683, 1984.
- [9] Grzywa E., Molenda J.: *Technologia podstawowych syntez organicznych*. WNT Warszawa 2000.
- [10] Kijeński J., Walisiewicz-Niedbalska W.: *Biodiesel a środowisko*. Chemik 85/12, 1568-1569, 2006.
- [11] Knothe G.: *Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters*. Fuel Processing Technology 86, 1059-1070, 2005.
- [12] Kołtuniewicz A., Kapłon J.: *Nowoczesne technologie i charakterystyka wybranych procesów wytwarzania biopaliw*. Konferencja „Alternatywne i odnawialne źródła energii, nowoczesne technologie, Od biomasy do wodoru, praktyka i perspektywy”, Politechnika Wrocławska, Karczewiska 23.10. 2008.
- [13] Kołodziej H., Pietak A., Struś M., Vogt A.: *Properties of biofuels with ethyl components to Diesel engines*. Journal of KONES Powertrain and Transport, 13, 3-7, 2006.
- [14] Ladisch M., Dable B., Tyner W., Mosier N.: *Cellulose conversion in dry grind ethanol plants*. Bioresource technology 99, 5157-5159, 2008.
- [15] Mańczak K.: *Planowanie eksperymentu*. WNT, s. 108, Warszawa 1982.
- [16] Matyschok H.: *Odnawialne, oparte na olejach roślinnych, alternatywne paliwo do silników wysokoprężnych*. Cz. I. Chemik 54, 3, 59-65, 2001.
- [17] Matyschok H.: *Chemiczno-technologiczne aspekty procesy*

*transestryfikacji olejów roślinnych i tłuszczów małowcząsteczkowymi alkoholami, głównie alkoholem metylowym.* Chemik 10, 267-277, 2001.

- [18] Matyschok H.: *Alternatywne paliwo do silników wysokoprężnych.* Cz. II. Chemik 54, 4, 94-96, 2001.
- [19] Norma BN-76/6026-02: *Gliceryna surowa.*
- [20] Noureddini H., Zhu D.: *Kinetics of transesterification of soybean oil.* J. Am. Oil Chem. Soc. 74,11,1457-1463, 1997.
- [21] Rogulska M., Gumeniuk A.: *Biopaliwa – dylematy surowcowe.* Przemysł Chemiczny 85, 1612-1615, 2006.
- [22] Walisiewicz-Niedbalska W., Kijeński J., Lipkowski A., Różycki K.: *Postępy w rozwoju badań nad otrzymywaniem biodiesla.* Przemysł Chemiczny 85/12, 1586-1591, 2006.
- [23] *Well-to-Wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context.* WELL-TO-TANK Report Version 2b, May 2006, <http://ies.jrc.ec.europa.eu/WTW>

[24] Wieloletni program promocji biopaliw lub innych paliw odnawialnych na lata 2008-2014, Załącznik do uchwały nr 134/2007 Rady Ministrów, M.P. Nr 53, poz. 607, s. 2014.

[25] Żmuda K.: *Pozyskiwanie energii z biomasy – perspektywy wykorzystania surowców rolnych do produkcji biopaliw.* Paliwa, oleje i smary w eksploatacji 111, 4-10, 2003.



Mgr inż. Barbara KOŻUCH – absolwentka Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej.



Dr Barbara ŻMUDZIŃSKA-ŻUREK – ukończyła Wydział Matematyczno-Fizyczno-Chemiczny Uniwersytetu Jagiellońskiego. Jest zatrudniona na stanowisku adiunkta Politechniki Krakowskiej. Specjalność – technologia ropy i gazu.



Dr hab. inż. Jan RAKOCZY – ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Krakowskiej. Obecnie jest zatrudniony na stanowisku profesora tej Uczelni. Specjalność – technologia organiczna, procesy katalityczne.



INSTYTUT NAFTY I GAZU

## Oferta

### ZAKŁAD ANALIZ NAFTOWYCH

Kierownik: dr inż. Beata Ałtkorn  
31-429 Kraków, ul. Łukasiewicza1 tel.: +48 012 617 76 00

OFERUJEMY:

- usługi: pobierania próbek naftowych, LPG, biokomponentów i biopaliw, monitorowania jakości paliw ciekłych i biopaliw, monitorowania jakości LPG, monitorowania stopnia zużycia olejów silnikowych w pojazdach,
- opracowanie nowych metod analitycznych dla produktów naftowych i pokrewnych: śladowych w ekstrakcji i zużytych,
- identyfikacja i oznaczenie toksycznych związków embolowanych z silników wysokoprężnych (WWA, PM),
- usługi eksperckie i rzeczoznawcze w zakresie: przecznictwa o jakości paliw silnikowych, analizy produktów naftowych, metod pobierania próbek produktów naftowych, biokomponentów i biopaliw, nielegalnego procesu przerobu znakowego oleju opałowego, problemów związanych z eksploatacją produktów naftowych i produktów pokrewnych,
- badania i doradztwo w zakresie nadawania kodów Sclonaj Nomenklatury Celnej (PCN) oraz kodów PKWiU autocom i produktom naftowym,
- opracowanie Kart Charakterystyki Substancji Niebezpiecznych dla substancji frakcji naftowej i frakcji pokrewnych,
- wytwarzanie testów do jakościowego oznaczania obecności Solvent Yellow 124 w paliwie oraz certyfikowanych materiałów wzorcowych do oznaczania: siarki, ołowiu, miedzi, niklu, cynku, wapnia estrów metylowych FAME w oleju napędowym.

INSTYTUT NAFTY I GAZU  
ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków  
tel.: +48 12 421 00 33 fax: +48 12 420 38 85  
www.inig.pl office@inig.pl