

Joanna Oleksik, Wojciech Krasodomski

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Zastosowanie cieczy jonowych i katalizatorów stałych w syntezie biokomponentów paliwowych

W artykule dokonano przeglądu literatury dotyczącej możliwości wykorzystania nowoczesnych katalizatorów w procesach estryfikacji i transestryfikacji olejów roślinnych prowadzących do otrzymania biokomponentów paliwowych. W opracowaniu szczególną uwagę poświęcono dwóm grupom katalizatorów, to jest: jonitom reprezentującym katalizatory stałe oraz cieczom jonowym.

Słowa kluczowe: estryfikacja, transestryfikacja, ciecze jonowe.

The use of ionic liquids and solid catalysts for biocomponents synthesis

This article presents a review of literature concerning the possibility of using modern catalysts in the process of esterification and transesterification of vegetable oils, thus leading to obtaining biocomponents. This paper specifically focuses on two groups of catalysts: ionites representing solid catalysts and ionic liquids.

Key words: esterification, transesterification, ionic liquids.

Wstęp

Prognozowane wyczerpywanie się tradycyjnych zasobów surowców energetycznych, postępujące globalne ocieplenie oraz, związana z nim, narastająca konieczność ochrony środowiska naturalnego, wymuszają podjęcie poszukiwań nowych materiałów, pochodzących ze źródeł odnawialnych, a także opracowanie nowych, przyjaznych dla środowiska technologii pozyskiwania z nich paliw bądź ich składników. Tego rodzaju materiałami są surowce roślinne, stanowiące ważny element cyklu obiegu węgla w przyrodzie. Jednym z najważniejszych, otrzymywanym na skalę przemysłową, biopaliwem do silników wysokoprężnych są estry alkilowe kwasów tłuszczowych (biodiesel), które stosuje się w czystej postaci lub jako dodatek do paliwa pochodzenia petrochemicznego, czyli oleju napędowego. Biodiesel jest uważany za bardzo dobrą alternatywę dla paliw ze źródeł nieodnawialnych, gdyż jest produktem wysokoenergetycznym, odnawialnym, biodegradowalnym i nietoksycznym. Otrzymuje się go w reakcji transestryfikacji (alkoholizy) alkoholami (głównie metylowym i etylowym) triacylogliceroli, zawartych w różnych surowcach roślinnych (tłuszczach roślinnych lub zwierzęcych). W zależności od

rodzaju użytych surowców i stosowanego procesu katalitycznego uzyskuje się różny stopień uzysku biodiesla. Dla zapewnienia prawidłowego przebiegu procesu produkcji biodiesla wymagane jest zastosowanie surowców spełniających restrykcyjne wymagania dotyczące ich czystości, szczególnie zawartości wody, wolnych kwasów tłuszczowych i fosfolipidów.

Znane są różne procesy katalityczne do wytwarzania biodiesla, w tym kataliza alkaliczna, kwaśna lub enzymatyczna.

Estryfikacja kwasów karboksylowych alkoholami jest jedną z bardziej znanych reakcji ze względu na ogromne znaczenie w przemyśle.

Reakcja estryfikacji przebiega również bez zastosowania katalizatorów, jednakże zachodzi bardzo powoli i osiągnięcie stanu równowagi w normalnych warunkach otoczenia wymaga kilku dni. Ze względu na niewielki efekt energetyczny, temperatura reakcji praktycznie nie wpływa na stan równowagi granicznej, lecz wywiera wyraźny wpływ na szybkość reakcji.

Szybkość reakcji estryfikacji alkoholu i wartość stałej równowagi, tj. ilość przereagowanego alkoholu w stanie równowagi, zmienia się w zależności od rzędowości alkoholu

(maleje od alkoholu I-rzędowego do III-rzędowego). Kwasy o prostych łańcuchach reagują szybciej niż te o łańcuchach rozgałęzionych, natomiast wartość stałej równowagi reakcji zmienia się nieregularnie. Aby uzyskać możliwie dużą wydajność estru, zwykle prowadzi się proces przy nadmiarze jednego z reagentów (najczęściej alkoholu) lub usuwa produkty ze środowiska reakcji.

Najczęściej stosowaną metodą syntezy estru jest bezpośrednia estryfikacja kwasu karboksylowego, alkoholem

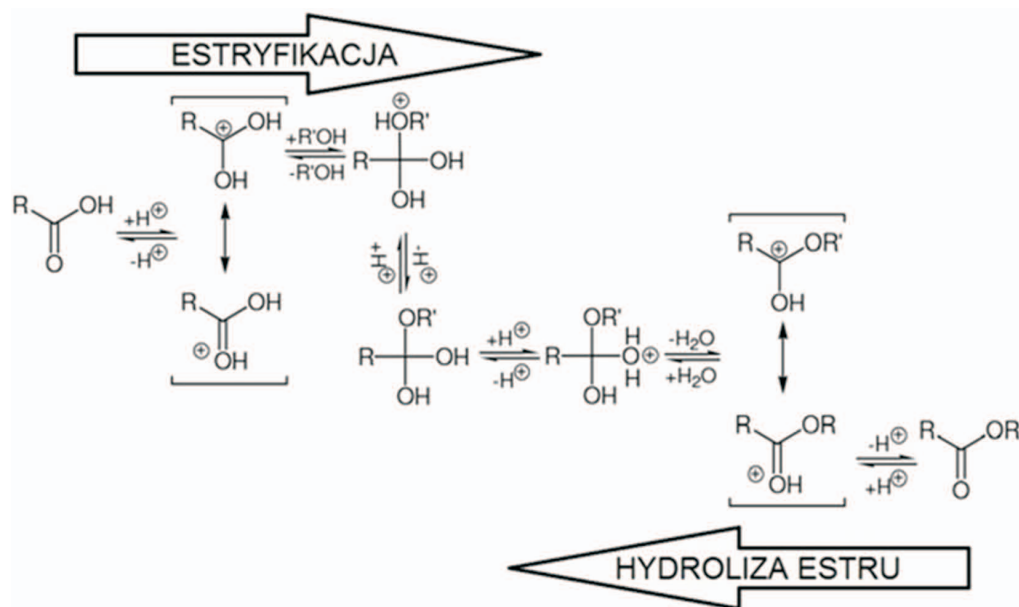
w obecności katalizatora kwasowego, zwykle kwasu siarkowego.

Wykorzystywane są także inne rodzaje katalizatorów, a badania nad zastosowaniem cieczy jonowych w reakcji estryfikacji zostały również szeroko opisywane w literaturze. Wykorzystanie cieczy jonowych uważa się za proekologiczne. Jako inne interesujące substancje, katalizujące przebieg reakcji estryfikacji, należy wymienić stałe katalizatory typu żywic jonowymiennych.

Reakcja estryfikacji

Klasyczna estryfikacja w obecności katalizatorów kwaśnych

Na rysunku 1 pokazano schemat reakcji estryfikacji kwasów karboksylowych alkoholem przy użyciu katalizatora kwaśnego.



Rys. 1. Przebieg reakcji estryfikacji kwasu karboksylowego alkoholem

W pierwszym etapie reakcji pod wpływem kwaśnego katalizatora (donora protonu) tworzy się jon oksoniowy, w którego strukturach rezonansowych ładunek dodatni może przemieścić się na atom węgla. Do tak utworzonego karbokationu zostaje przyłączona za pośrednictwem wolnej pary elektronów tlenu cząsteczka alkoholu. Z kolei odszczepieniu ulega proton związany uprzednio z cząsteczką alkoholu, a z dwóch grup gem-hydroksylowych po wyeliminowaniu cząsteczki wody zostaje utworzony ester. Każdy z etapów reakcji jest odwracalny, ale w obecności dużego nadmiaru alkoholu punkt równowagi zostaje przesunięty w stronę otrzymywania estru. Jednakże, w obecności tworzącej się w procesie wody, która jest silniejszym donorem protonów niż alkohole alifatyczne,

zwiększeniu ulega prędkość reakcji odwrotnej (hydrolizy estru) i dlatego reakcja estryfikacji nie przebiega do końca. Aby zwiększyć wydajność reakcji estryfikacji, należy usuwać ze środowiska reakcji jeden z produktów (np. wodę lub ester). W wielu pracach [14] badano rzeczywisty wpływ wody

na wydajność reakcji. Spadek kinetyki reakcji przypisywano odwrotnej hydrolizie, niezależnie od temperatury czy stosunku molowego kwasu do alkoholu. Kolejnym problemem w procesie estryfikacji katalizowanej kwasami jest oddzielenie produktów reakcji, w tym – odzysk katalizatora. Wymaga to dużych nakładów pracy. Oprócz tego katalizatory kwasowe są związkami o silnym działaniu korozyjnym. Do produkcji estrów tą metodą najczęściej stosuje się silne kwasy nieorganiczne: H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl oraz kwas p-toluenosulfonowy. Wybór właściwego katalizatora jest

uzależniony od wielu czynników. W skali laboratoryjnej najczęściej stosuje się kwas siarkowy i kwas solny, jednak podczas reakcji w tym ostatnim przypadku mogą powstawać chlorki alkilowe. Kwasy sulfonowe, takie jak: benzenosulfonowy, p-toluenosulfonowy lub metanosulfonowy, są szeroko stosowane na dużą skalę z powodu mniej agresywnego charakteru. Kwas fosforowy jest używany rzadziej, ponieważ reakcja przy jego udziale przebiega powoli.

Zastosowanie katalizatorów stałych w reakcji estryfikacji

Ze względu na silne działanie korozyjne czy powstawanie dużej ilości odpadów, zawierających niebezpieczne kwasy,

w procesie estryfikacji stosuje się często katalizatory heterogeniczne. Zaletą stosowania takiego typu katalizatorów jest możliwość ich wielokrotnego wykorzystania poprzez fizyczne oddzielenie od produktu po reakcji, dzięki temu nie ma konieczności wymywania produktu wodą (znaczne zmniejszenie ilości zanieczyszczonej wody). Dzięki stabilności mikrokrystalicznej struktury powierzchni katalizatora może on być często wykorzystywany wielokrotnie, bez istotnej zmiany stopnia jego aktywności. Wśród katalizatorów heterogenicznych można wyróżnić: zeolity w formie wodorowej H-Y, H-ZSM-5, materiały mezoporowate z rodziny MCM modyfikowane kwasami sulfonowymi, SO_4/ZrO_2 i SO_4/TiO_2 , żele TiO_2 , mieszane tlenki Sn-Si, mieszane $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2(\text{PO}_4)_3$. Zeolity, mające kwaśny charakter, zostały uznane powszechnie za dobre katalizatory reakcji estryfikacji relatywnie małych cząsteczek. Jednak zastosowanie niemodyfikowanych zeolitów nie daje spodziewanych efektów. Aktywność takiego rodzaju katalizatorów zależy od stosunku Si/Al, temperatury lub stosunku molowego substratów. Alternatywą dla reakcji estryfikacji homogenicznej jest zastosowanie heterogenicznych katalizatorów, zawierających grupy sulfonowe. Należą do nich kwaśne żywice jonowymienne, które oparte są na szkielecie sulfonowanego polimeru styren/diwinylobenzen (S/DVB). Ciekawym przykładem katalizatorów heterogenicznych są sulfonowane tlenki metali (Zr, Ti lub Al), które nie ulegają zatruciu ani dezaktywacji oraz pozostają niewrażliwe na obecność wody i wolnych kwasów tłuszczowych.

Wśród katalizatorów heterogenicznych o kwaśnym charakterze można wyróżnić oddzielną grupę, którą stanowią nieorganiczne superkwasy. Do grupy tej zaliczyć można sulfonowane tlenki metali o wzorze ogólnym $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SO}_4^{2-}$, a wśród nich – sulfonowane tlenki cyrkonu, cyny, żelaza lub molibdenu.

W stosunku do tradycyjnych metod proces estryfikacji z zastosowaniem żywic jonowymiennych ma wiele zalet. Jedną z nich jest możliwość względnie prostego oddzielenia katalizatora od mieszaniny poreakcyjnej i ponowne zawrócenie go do procesu.

Proces wymiany jonowej polega na wymianie określonego jonu pomiędzy jonitem a jonami, występującymi w otaczającym go roztworze. W zależności od rodzaju stosowanych żywic jonowymiennych zamieniane są kationy lub aniony na jony ruchliwe grup funkcyjnych jonitów. Jonity (wymieniacze jonowe lub żywice jonowymienne) są to wielkocząsteczkowe ciała stałe, które praktycznie nie rozpuszczają się w wodzie i innych rozpuszczalnikach. Jonity można klasyfikować pod kątem ich rodzaju (nieorganiczne/organiczne), pochodzenia (naturalne/syntetyczne) czy też rodzaju wymienianego jonu (kationity/anionity). W reakcjach estryfikacji stosowane są głównie jonity o charakterze kwasowym, natomiast w reakcji transestryfikacji wykorzystuje się jonity zasadowe.

Do badania reakcji kwasu akrylowego z n-butanolem użyto trzech żywic jonowymiennych: mikroporowatych kationitów Amberlyst 15 i Amberlyst 131 oraz żelowych Dowex 50Wx-400 [19]. W swojej pracy autorzy badali wpływ temperatury, stosunku alkohol – kwas oraz ilości użytego katalizatora na stopień przereagowania. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że Amberlyst 131 uzyskał najwyższy stopień przereagowania kwasu akrylowego. Powodem tego może być zmiana stężenia jonów H^+ na powierzchni katalizatora oraz rozkład wielkości porów. Wraz z podwyższeniem temperatury zaobserwowano wzrost konwersji kwasu akrylowego. Podobne wnioski można wysunąć, porównując stopień obciążenia katalizatora. Wzrost szybkości reakcji w miarę postępującego czasu reakcji jest spowodowany zwiększeniem dostępności całkowitej ilości centrów kwasowych. Największą szybkość reakcji osiągnięto, wykorzystując stosunek alkoholu do kwasu na poziomie 3:1. Po zakończeniu reakcji katalizatory przemywano wodą i suszono w temperaturze 90°C , w celu ponownego wykorzystania. Stwierdzono, że katalizator Amberlyst 131 użyty czterokrotnie nie traci swoich właściwości, a jego aktywność jest na podobnym poziomie jak w przypadku pierwszego użycia.

W pracy Marchettiego i współautorów [16] zastosowano anionity do katalizowania procesu uzyskiwania estrów etylowych z wolnych kwasów tłuszczowych, zawartych w odpadowych olejach smażalniczych. W badaniach użyto roztwór składający się z oleju słonecznikowego rafinowanego i dodatku od 3 do 27% (*m/m*) kwasu oleinowego. Reakcja przebiegała w temperaturze $30\div 55^\circ\text{C}$, z wykorzystaniem etanolu i w obecności dwóch silnie zasadowych anionitów o strukturze żelowej. Na podstawie badań stwierdzono, że ze wzrostem ilości użytego katalizatora rosła szybkość reakcji, jednakże jego ilość nie miała wpływu na stopień przemiany surowca i wynosiła 85%. Po zakończeniu reakcji anionity zostały poddane procesowi regeneracji. Niestety okazało się, że w stosunku do pierwszego cyklu pracy nastąpił wyraźny spadek ich aktywności katalitycznej, a maksymalny uzysk wolnych kwasów tłuszczowych nie przekroczył 25%. Korzyścią z zastosowania takiego rodzaju katalizatora była eliminacja operacji oczyszczania surowego biodiesla, przez co proces stał się prostszy.

Vieville i zespół [20] badali proces estryfikacji kwasu oleinowego metanolem, przy użyciu dwóch silnie kwaśnych jonitów: jednego mikroporowatego (K2411), drugiego żelowego (K1481). Reakcja przebiegała w warunkach stanu nadkrytycznego CO_2 , w temp. 40°C , pod ciśnieniem 16 MPa. Największy uzysk oleinianu metylu otrzymano, stosując katalizator mikroporowaty.

W badaniach [17] prowadzono proces estryfikacji glicerolu kwasami karboksylowymi z zastosowaniem czterech

kationitów (Amberlyst 15, 16, 31 oraz K1481), które różniły się między sobą fizyczną strukturą ziaren, zdolnością wymienną, stopniem usieciowania, a także wielkością porów. W zależności od rodzaju użytego kwasu tłuszczowego, jonitu i jego zdolności do pęcznienia w zastosowanych rozpuszczalnikach uzyskano różny przebieg reakcji. Szybkość reakcji estryfikacji kwasu laurynowego była większa niż w przypadku kwasu oleinowego. Związane jest to z krótszym łańcuchem węglowodorowym poprzez łatwiejszy dostęp do centrów aktywnych jonitu. Najlepsze rezultaty otrzymano, stosując kationit Amberlyst 31 (struktura żelowa). W reakcji przebiegającej 24 godziny, w temperaturze 90°C, przy sześciokrotnym nadmiarze glicerolu w stosunku do kwasu, uzyskano monooleinian glicerolu z selektywnością 85%.

Zastosowanie cieczy jonowych jako katalizatorów reakcji estryfikacji

Nową grupę związków katalizujących proces estryfikacji stanowią cieczy jonowe (ang. *ionic liquids* – IL). Są to sole organiczne – związki składające się z kationu i anionu. Charakteryzują się temperaturą topnienia poniżej temperatury wrzenia wody. W temperaturze pokojowej są często płynne i mają charakter czysto jonowy. Istnieją również cieczy jonowe, które topią się w temperaturach niższych niż temperatura pokojowa i nazwane są niskotemperaturowymi cieczami jonowymi (ang. *room-temperature ionic liquids* – RTIL). Stan skupienia, w którym występują (ciecz), nie jest wywołany obecnością rozpuszczalnika, a wynika jedynie ze stosunkowo niskiej energii sieciowej w związku o wysokim stopniem asymetrii tworzących je jonów. Dodatkowo cieczy te nie są lotne, ani nie wydzielają oparów oraz nie palą się. Stały się one ze względu na swoje właściwości atrakcyjnym tematem dla naukowców, a wielu z nich zakwalifikowało je do związków z obszaru tzw. zielonej chemii (nietoksycznych dla środowiska i organizmów żywych).

Cieczy jonowe zwykle zbudowane są z dużego organicznego kationu o budowie niesymetrycznej, która uwarunkowana jest długością podstawników alkilowych oraz mniejszego anionu organicznego (CH_3COO^- , CF_3COO^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) lub nieorganicznego (BF_4^- , PF_6^- , AlCl_4^- , Br^- , NO_3^-). Kationy i aniony cieczy jonowych są na tyle dużymi cząsteczkami, aby centra obdarzone ładunkami oddziaływały na siebie, lecz nie tworzyły sieci krystalicznej. Kationy są odpowiedzialne za właściwości fizyczne cieczy jonowych (takie jak: temperatura topnienia, lepkości i gęstości), a aniony kontrolują ich właściwości chemiczne i reaktywność [1]. Cząsteczki kationów mają często niski stopień symetrii, co wpływa na obniżenie ich temperatury topnienia. Charakterystyczną cechą cieczy jonowych jest to, że ich właściwości fizyczne i chemiczne mogą się zmieniać w szerokim zakresie w zależności od

budowy kationu i anionu. Poprzez niewielką modyfikację struktury wchodzących w ich skład jonów można zmieniać takie właściwości cieczy jonowej jak: temperatura topnienia, lepkość, gęstość, a także hydrofobowość.

Cieczy jonowe (IL) znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach, w tym w chemii organicznej, elektrochemii, katalizie itp. Jednym z pierwszych pomysłów ich wykorzystania przemysłowego było użycie IL w charakterze niezanieczyszczających środowiska „zielonych rozpuszczalników”, które mogłyby zastąpić lotne rozpuszczalniki organiczne. Obecnie stosuje się je przy produkcji wysokowydajnych smarów, płynów do kompresorów, a także w badaniach dyspersji nanocząsteczek w różnych rodzajach matryc. Większość firm stosuje cieczy jonowe w syntezie organicznej lub ekologicznej regeneracji oraz do przetwarzania celulozy. Zastosowanie cieczy jonowych jako dodatku do farb i lakierów przyspiesza ich wysychanie. Mogą one funkcjonować jak kwasy, zasady lub ligandy. Ponadto cieczy jonowe mogą służyć jako rozpuszczalniki lub katalizatory w reakcjach estryfikacji i transestryfikacji.

Głównym problemem, dotyczącym w tym przypadku IL, jest taki ich dobór, aby wydajność procesu estryfikacji i transestryfikacji była jak najwyższa. Użycie cieczy jonowych w procesie estryfikacji pozwala na prowadzenie reakcji już w temperaturze pokojowej, a przy tym uzyskuje się wysoką wydajność produktu. Kolejną zaletą zastosowania takiego rodzaju katalizatora jest fakt, że produkt reakcji wydziela się jako odrębna faza i zostaje wyeliminowany ze środowiska reakcji, przez co przesunięty jest jej stan równowagi. Ułatwia to wydzielenie produktu przy użyciu prostego rozdziału faz. Katalizator może być ponownie użyty w następnym procesie.

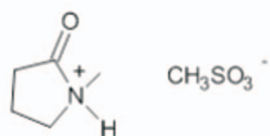
Li i współpracownicy [11] zastosowali ciecz jonową 1-metylo-3-(3-sulfopropyl) wodorosiarczan imidazoliowy ($[\text{HSO}_3\text{.PMIM}] [\text{HSO}_4]$) w reakcji estryfikacji gliceryny kwasem octowym do trioctanu glicerolu, który stanowi substancję wykorzystywaną w wielu gałęziach przemysłu, takich jak: produkcja papierosów, produkcja środków aromatycznych do żywności i przemysł drukarski. W wyniku użycia cieczy jonowej osiągnięto bardzo dużą wydajność produktu – około 95%, a nawet po dziesięciokrotnym użyciu katalizatora wydajność procesu nie spadła poniżej 90%.

Estryfikację wolnych kwasów tłuszczowych obecnych w surowym oleju palmowym w obecności cieczy jonowych opartych na 1-n-butylo-3-metyloimidazolinie badali Elsheikh i współpracownicy [4]. W reakcji zastosowano trzy cieczy jonowe jako kwasy Brønsteda. Najlepsze wyniki uzyskano, stosując wodorosiarczan 1-n-butylo-3-metyloimidazoliowy ($[\text{BMI}] [\text{HSO}_4]$), który posiadał w swojej strukturze najdłuższy łańcuch węglowy spośród przebadanych soli. Drugi

etap procesu polegał na dodaniu metanolu oraz KOH w celu katalizowania reakcji transestryfikacji triglicerydów. Reakcja przebiegła w ciągu 3 godzin i uzyskano wydajność 98,4% biodiesla. Równocześnie badano wpływ zmian temperatury, czasu, szybkości mieszania i stosunku alkoholu do katalizatora na przemianę oleju roślinnego w biodieslu. Dużą zaletą tego systemu jest możliwość przeprowadzenia estryfikacji i transestryfikacji bez konieczności kosztownych i czasochłonnych etapów wstępnej obróbki oleju.

Badania opublikowane przez Zhanga i zespół [21] polegały na przygotowaniu cieczy jonowych zawierających grupy imidazoliny i piperolidonu i porównaniu wydajności tych katalizatorów jako kwasów Brønsteda w produkcji biodiesla. Spośród wszystkich badanych katalizatorów metanosulfonian N-metylo-2-pyrolidoniowy ([NMP] [CH₃SO₃]) wykazywał najwyższą aktywność katalityczną i możliwość ponownego użycia w łagodnych warunkach bez konieczności stosowania

rozpuszczalników organicznych. Autorzy uzyskali konwersję kwasu oleinowego na poziomie 95,3% po upływie 8 godzin w temperaturze 70°C, a system ten może być ponownie użyty osmiokrotnie, przy utrzymaniu konwersji powyżej 90%. Interesującą cechą tego katalizatora jest jego wszechstronność. Według autorów tego badania [NMP] [CH₃SO₃] (rysunek 2) był w stanie konwertować szereg wolnych kwasów tłuszczowych do estrów alkilowych przy efektywności konwersji od 93,6 do 95,3%. Porównując ciecze jonowe z klasycznymi katalizatorami kwaśnymi, można stwierdzić, że wydajność reakcji jest taka sama lub wyższa, gdy reakcję prowadzi się w temperaturze 70°C.

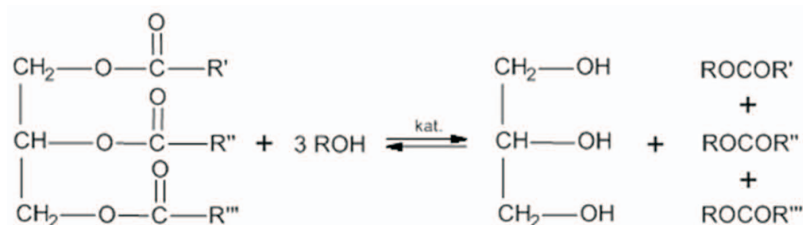


Rys. 2. Struktura metanosulfonianu N-metylo-2-pyrolidoniowego

Reakcja transestryfikacji

Klasyczna transestryfikacja olejów roślinnych

W procesie transestryfikacji oleje roślinne (estry kwasów tłuszczowych i gliceryny) reagują z odpowiednim alkoholem (metanol, etanol) w obecności silnych kwasów lub zasad, tworząc mieszaninę estrów alkilowych kwasów tłuszczowych oraz glicerynę [18].



Rys. 3. Schemat transestryfikacji olejów roślinnych

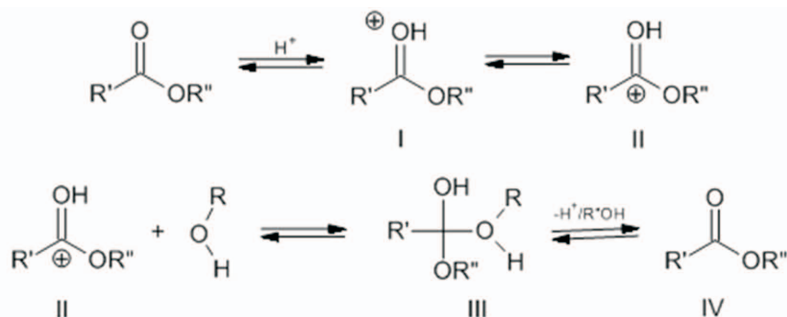
Proces ten składa się z trzech kolejnych i odwracalnych reakcji, w których produktami pośrednimi są di- i monoglicerydy. Zgodnie z równaniem, 1 mol triglicerydów reaguje z 3 molami alkoholu. W rzeczywistości stosuje się nadmiar alkoholu w celu uzyskania wyższych wydajności estrów i umożliwienia lepszego rozdziału faz: estrów i powstającej gliceryny.

Wydajność procesu transestryfikacji olejów roślinnych zależy od wielu czynników, m.in. od typu katalizatora (kwas lub zasada), stosunku molarowego alkoholu do oleju roślinnego, temperatury, czystości substratów (zawartości wody i wolnych kwasów tłuszczowych) oraz intensywności mieszania.

Transestryfikacja olejów roślinnych w obecności kwaśnych katalizatorów

Proces transestryfikacji może być katalizowany kwasami Brønsteda, z których najczęściej używa się kwasów: siarkowego lub sulfonowych. W ich obecności uzyskuje się duże wydajności estrów alkilowych, lecz niestety reakcja przebiega wolno, wymaga zastosowania wysokiej temperatury (>100°C), a dla uzyskania całkowitej konwersji – także długiego czasu reakcji (>3 h).

Zgodnie z przedstawionym mechanizmem (rysunek 4) protonowanie estrowych grup karboksylowych prowadzi do utworzenia karbokationu II, który po nukleofilowym ataku alkoholu tworzy tetraedryczny produkt pośredni III, eliminujący glicerynę do formy nowego estru IV i pociągający



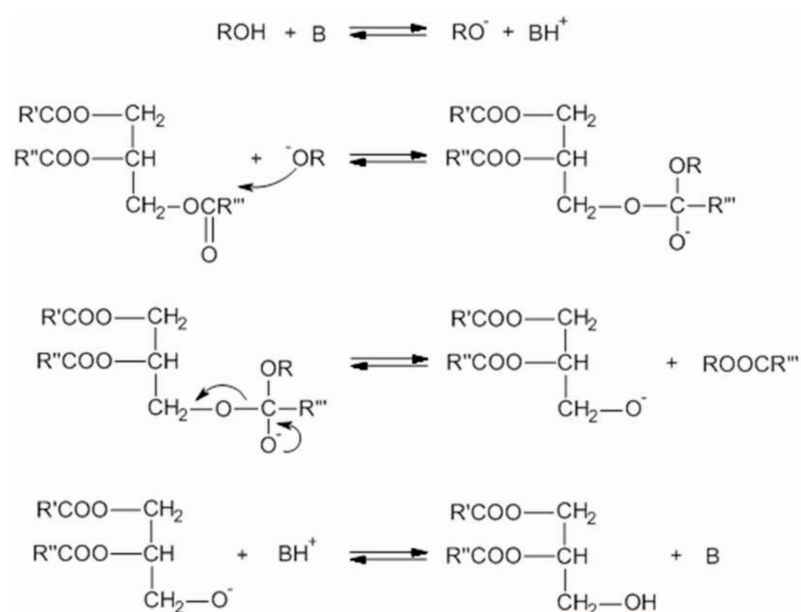
Rys. 4. Mechanizm kwasowej transestryfikacji olejów roślinnych

za sobą regenerację katalizatora (H⁺). W wyniku reakcji karbokationu II z wodą obecną w mieszaninie reakcyjnej mogą również powstawać kwasy karboksylowe. Dlatego też w celu

uniknięcia tworzenia takich kwasów, a w konsekwencji – obniżenia wydajności estrów, proces transestryfikacji powinien być prowadzony w środowisku bezwodnym.

Transestryfikacja olejów roślinnych w obecności katalizatorów zasadowych

W odróżnieniu od kwasowej transestryfikacji, transestryfikacja zasadowa olejów roślinnych przebiega znacznie szybciej [5]. Ponadto użycie katalizatorów alkalicznych ogranicza zasięg procesów korozyjnych, dzięki czemu ten sposób realizacji procesu najczęściej wykorzystywany jest w przemyśle. Zazwyczaj stosuje się alkaliczne alkohole metali, a także wodorotlenki lub węglany sodu i potasu [18].



Rys. 5. Mechanizm zasadowej transestryfikacji olejów roślinnych

Proces transestryfikacji zasadowej opisano w trzech etapach [3]. Pierwszy etap reakcji alkoholu z zasadą prowadzi do powstania alkoholatu i protonowania katalizatora. W dalszym etapie nukleofilowy atak alkoholatu na grupy karbonylowe triglicerydów powoduje powstanie produktu pośredniego, z którego tworzy się alkiłowy ester i odpowiedni anion diacyloglicerolu. Zgodnie z tym mechanizmem deprotonowany katalizator tworzy ponownie aktywne cząsteczki, które są zdolne do reakcji z kolejną cząsteczką alkoholu, rozpoczynając następny cykl przemian. Powstałe w ten sposób dialkiłoglicerole i monoalkiłoglicerole są w dalszych cyklach konwertowane do estrów metylowych i gliceryny.

Najważniejszym parametrem transestryfikacji jest stosunek molowy substratów. Z równania reakcji wynika, że stosunek molowy metanolu do oleju powinien wynosić 3:1. W praktyce jednak stosuje się nadmiar alkoholu (6:1) w celu poprawy stopnia konwersji [5].

Bardzo dobrymi katalizatorami transestryfikacji, o stosunkowo dużej aktywności, są alkohole metali alkalicznych (np. CH_3ONa). Stosując tego typu katalizatory przy małym stężeniu (0,5% mol.), można uzyskać bardzo dobrą wydajność procesu, przekraczającą 98%, w stosunkowo krótkim czasie – około 30 minut. Jednakże użycie wyżej wymienionych katalizatorów wymaga zastosowania bezwodnego środowiska reakcji. Wskutek tego istnieją poważne ograniczenia w ich szerokim zastosowaniu w praktyce przemysłowej. Dlatego też najczęściej wykorzystuje się katalizatory tańsze od alkoholanów, mniej od nich reaktywne, czyli $NaOH$ lub KOH . Korzystniejsze parametry procesu uzyskuje się, stosując wodorotlenek potasu, ponieważ czas reakcji spada do około 1 godziny (w porównaniu z 14 godzinami przy użyciu wodorotlenku sodu).

Na skalę przemysłową transestryfikację zasadową prowadzi się w temperaturze ok. $25^\circ C$. Jest to ekonomicznie uzasadnione. Reakcja może przebiegać także w wyższych temperaturach, co skraca czas jej trwania, ale jednocześnie następuje spadek wydajności, spowodowany negatywnym oddziaływaniem temperatury na katalizator, będący ważnym elementem całego procesu [2].

W wyniku procesu transestryfikacji, stosując nawet bezwodną mieszaninę alkoholu i oleju, nie można zapobiec powstawaniu wody, która tworzy się w reakcji alkoholu z katalizatorem (KOH lub $NaOH$). Pojawiająca się woda powoduje częściową hydrolizę otrzymanych estrów, w konsekwencji czego powstają mydła. Ten niekorzystny proces obniża wydajność estrów i stwarza trudności w odzyskiwaniu gliceryny. Poważny problem stanowi

neutralizacja lub usunięcie katalizatora po zakończeniu reakcji. Odbywa się to za pomocą mycia gorącą wodą, która niestety tworzy duże ilości ścieków przemysłowych.

Używając węgla sodu, uzyskuje się porównywalną wydajność estrów wyższych kwasów tłuszczowych jak w procesie z użyciem $NaOH$ lub KOH . Przy czym wyeliminowany zostaje proces tworzenia się mydeł.

Transestryfikacja olejów roślinnych alkoholami w warunkach nadkrytycznych

Ze względu na stosunkowo długi czas reakcji transestryfikacji olejów roślinnych, niezależnie od typu katalizatora (kwaśny czy zasadowy) oraz z powodu problemów z całkowitym usunięciem katalizatora i produktów ubocznych (zmydlanie estrów) podjęto próby modyfikacji tego procesu. Jednym z interesujących sposobów produkcji FAME jest proces transestryfikacji w warunkach nadkrytycznych [8]. Metoda ta pozwala na przeprowadzenie transestryfikacji

takich olejów jak: rzepakowy, palmowy, bawełniany oraz słonecznikowy. W procesie tym najczęściej stosuje się metanol w warunkach nadkrytycznych (temperatura krytyczna: 239°C, ciśnienie krytyczne: 8,1 MPa), powodujący, że reakcja zachodzi w układzie jednofazowym, co skraca czas transestryfikacji oleju roślinnego do 2–4 minut. Reakcję prowadzi się w temperaturze 350°C, przy stosunku molowym metanolu do oleju rzepakowego 42:1 [9]. Wydajność procesu jest bardzo duża, a glicerol (uboczny produkt reakcji) charakteryzuje się stosunkowo dużą czystością. Biorąc pod uwagę powyższe informacje, należy stwierdzić, że metoda ta jest prosta, tania, efektywna i przyjazna dla środowiska.

Transestryfikacja olejów roślinnych w obecności katalizatorów stałych

Oddzielną grupę katalizatorów reakcji transestryfikacji stanowią katalizatory heterogeniczne. Biorąc pod uwagę ich charakter, można je podzielić na dwie grupy: kwasowe i zasadowe. Pożądaną cechą katalizatorów stałych jest to, aby ich powierzchnia była hydrofobowa i zapewniała adsorpcję olejowych substancji hydrofobowych, jednocześnie nie powodując dezaktywacji katalizatora w wyniku silnej adsorpcji produktów polarnych (woda lub glicerol). Główną zaletą takiego typu katalizatorów jest to, że zużywają się w niewielkim stopniu i można je ponownie wykorzystać. Natomiast wadę stanowi ograniczenie prędkości dyfuzji w układzie. Do grupy zasadowych katalizatorów heterogenicznych można zaliczyć tlenki i wodorotlenki metali ziem alkalicznych. W badaniach wykorzystywano następujące związki: CaO, MgO, CaTiO₃, Ca₂Fe₂O₅, CaZrO₃, CaO-CeO₂, CaMnO₃, Ca₂Fe₂O₅, KOH/MgO, KOH/Al₂O₃, KOH/NaY, KOH/MgO, Al₂O₃/KI, zeolit ETS-10, K₂CO₃/CaO, K₂CO₃/MgO, K₂CO₃ osadzony na Al₂O₃/SiO₂, MgO z domieszką Li [23]. Ciekawym przypadkiem jest wykorzystywanie guanidyny, niejonowego związku o charakterze zasadowym, po wprowadzeniu go na nośnik, np. celulozę, polistyren lub poliuretan. Grupę kwaśnych katalizatorów heterogenicznych stanowią takie związki jak: H₂SO₄/Al₂O₃, ZnO/I₂, ZrO₂/SO₄²⁻, TiO₂/SO₄²⁻, fosforan wanadylu(V), kwas niobowy(V) Nb₂O₅ · nH₂O, siarczan cyrkonu, Amberlyst-15, Nafion-NR50. Poprzez zastosowanie takiego typu katalizatorów w znaczący sposób ogranicza się problemy z korozją oraz eliminuje zagrożenie środowiska. Niestety w tego rodzaju procesach obserwuje się niskie szybkości reakcji i pojawienie się niekorzystnych skutków ubocznych.

Osobną grupę katalizatorów stałych stanowią jonity, do których można zaliczyć jonity polistyrenowe z grupami sulfonowymi oraz czwartorzędowymi aminowymi. Są to substancje wielkocząsteczkowe, organiczne, usieciowane przestrzennie, a ich aktywność katalityczna wynika z obecności

jonów H⁺ lub OH⁻. Aktywność poszczególnych żywic jest związana z naturą grup funkcyjnych, rozmiarami porów jonitu, jego zdolnościami do pęcznienia, co wiąże się ze stopniem usieciowania, a także z rozmiarami reagujących cząstek i stężeniem reagentów w masie jonitu. Żyvice jonowymienne zwykle nie zmieniają swoich właściwości katalitycznych przez długi okres działania. Autorzy kolejnej publikacji [22] badali reakcję transestryfikacji triacylogliceroli oleju rzepakowego metanolem przy użyciu silnie kwaśnych kationitów (SD-X-5, SD-X-6, IR-120, IR-124) oraz silnie zasadowych anionitów (Wofatit SBW, Wofatit SBK). Sprawdzano wpływ ilości katalizatorów na szybkość reakcji transestryfikacji. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w temperaturze 60°C, stosunku objętościowym metanolu do oleju rzepakowego wynoszącym 5:1, szybkość reakcji wzrasta wraz ze wzrostem ilości użytego jonitu. Porównując rodzaj użytych jonitów, ustalono, że większy stopień konwersji uzyskano, stosując silnie zasadowy anionit niż w przypadku silnie kwaśnego kationitu.

Transestryfikacja olejów roślinnych w obecności cieczy jonowych

Bardzo dobre wyniki uzyskuje się, stosując w reakcji transestryfikacji cieczy jonowe. Substancje te są potencjalnie bardzo interesujące jako katalizatory do produkcji biodiesla, jednakże pojawia się kilka problemów, które wymagają rozwiązania: wysokie koszty produkcji, oraz możliwość odzysku i ponownego wykorzystania tych cieczy w kilku cyklach produkcyjnych. Ciecze jonowe w reakcji transestryfikacji można wykorzystać jako nośnik lub jako katalizator.

W przypadku, gdy IL używane są w procesie transestryfikacji triacylogliceroli, po zakończeniu reakcji tworzy się układ dwufazowy, gdyż ciecz jonowa nie rozpuszcza fazy organicznej, a pozostaje w niej faza wodna wraz z alkoholem i gliceryną. Fazę organiczną prawie w całości stanowi biodiesel. Poprzez oddzielenie faz równowaga reakcji przesunięta jest w stronę otrzymania produktu, przez co zwiększa się wydajność procesu. W celu odzyskania gliceryny fazę wodną należy przemywać 3 lub 4 razy wodą. W ten sposób uzyskuje się glicerynę o bardzo wysokiej czystości w porównaniu z gliceryną uzyskiwaną w tradycyjnej katalizie kwasowej lub zasadowej, którą należy oczyszczać w kilku etapach.

Ciecze jonowe jako nośniki

Ciecze jonowe można podzielić na dwie grupy: zawierające aniony chlorometaliczne (np. Al₂Cl₇⁻) lub inne aniony niezawierające metali (PF₆⁻).

T. Long i współautorzy w swojej pracy [15] zastosowali ciecz jonową, będącą kwasem Lewisa typu połączenia chłorowodoru choliny xZnCl₂, którą następnie użyto w reakcji

transestryfikacji oleju sojowego. Ciecz ta odznaczała się niskim kosztem wytwarzania i odpornością na działanie wilgoci. Reakcja była prowadzona w temperaturze 70°C przez 72 godziny. Jednak nie uzyskano zadowalającej wydajności procesu (na poziomie 54%) oraz pojawiły się problemy z oddzieleniem produktów reakcji. Proces próbowano również prowadzić w środowisku pozbawionym wilgoci, jednak nie wpłynęło to znacząco na wzrost wydajności.

Bardzo dobre wyniki wykorzystania chlorometalicznych cieczy jonowych w syntezie biodiesla z oleju sojowego przedstawili w swojej pracy Liang i współautorzy [13]. Zastosowanie katalizatora $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$, syntezowanego z chlorku trietylenoaminy, osadzonego na AlCl_3 , dało bardzo dobre wyniki przemiany oleju sojowego, osiągające wydajność nawet 98,5% przy temperaturze procesu wynoszącej 70°C, prowadzonego w czasie 9 godzin, i stosunku metanolu do oleju 12:1. Zaletami tej metody jest łatwość wykonania, niski koszt katalizatora i wysoka wydajność procesu. Dodatkowo proces można powtarzać nawet sześciokrotnie bez pogorszenia jego wydajności. W celu oceny skuteczności zastosowanego rozwiązania porównano aktywności klasycznych katalizatorów homogenicznych, takich jak: kwas siarkowy czy kwas fosforowy. Biorąc pod uwagę względy ekonomiczne i środowiskowe oraz zwiększenie wydajności można zauważyć, że nowy typ katalizatora wykazał znaczną przewagę nad tradycyjnymi.

Zastosowanie cieczy jonowych bez obecności anionów metali w swojej strukturze, które mogą być wykorzystywane jako wsparcie dla tradycyjnych katalizatorów, badali Lapis i inni [10]. Zastosowano trzy cieczy jonowe $[\text{BMI}][\text{NTf}_2]$, $[\text{BMI}][\text{BF}_4]$ i $[\text{BMI}][\text{PF}_6]$, z których najlepszą wydajność reakcji (98%) osiągnęła ciecz jonowa $[\text{BMI}][\text{NTf}_2]$. Ponieważ w czasie procesu gliceryna jest usuwana na bieżąco, równowaga reakcji zostaje przesunięta w stronę produktu. Po zakończeniu reakcji z fazy wodnej usuwa się glicerynę, która – jak już wspomniano – odznacza się dużym stopniem czystości. Po przemyciu układ katalityczny może być ponownie użyty co najmniej sześciokrotnie, bez obniżenia wydajności.

Jak przedstawiono powyżej, jest wiele przykładów zastosowania cieczy jonowych jako kwasów Brønsteda w reakcji transestryfikacji olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych. Jeżeli zaś chodzi o stosowanie cieczy jonowych jako zasad Brønsteda w tym samym procesie, spotkano jedynie kilka doniesień literaturowych. Dobrym przykładem jest praca Lianga i współautorów [12]. W procesie wytwarzania biodiesla z oleju z nasion bawełny zastosowano pięć dwurdzeniowych cieczy jonowych zawierających grupy imidazoliowe. Najlepsze wyniki uzyskano w przypadku katalizatora diwodorotlenku bis-(3-metylo-1-imidazolino)etylenowego (rysunek 6). W artykule [12] przedstawiono także analizę czynników wpływających na wydajność procesu,

takich jak: wprowadzanie substratów, czas reakcji, temperatura i stosunek molowy alkoholu. Najlepsza wydajność biodiesla wynosiła 98,5%. Uzyskano ją po 4 godzinach reakcji w temperaturze 55°C, przy użyciu 0,4% katalizatora oraz stosunku metanolu do oleju z nasion bawełny wynoszącym 12:1. Ciecz jonowa może być wykorzystana siedmiokrotnie bez wyraźnego spadku wydajności reakcji.



Rys. 6. Struktura diwodorotlenku bis-(3-metylo-1-imidazolino)etylenowego

Osobną grupę stanowią badania zastosowania cieczy jonowych w procesie wsparcia transestryfikacji enzymatycznej. W produkcji biodiesla wsparcie enzymów cieczami jonowymi ma na celu przezwyciężenie problemów związanych z konwencjonalną transestryfikacją enzymatyczną, w której następuje dezaktywacja enzymu przez niektóre alkohole, zwłaszcza metanol, oraz blokowanie struktur aktywnych enzymu przez tworzący się glicerol, co zmniejsza ich aktywność i uniemożliwia ponowne użycie biokatalizatora. Ze względu na te wady enzymy, zwłaszcza lipazy, nie są stosowane na skalę przemysłową, mimo że wykazują wysoką aktywność jako katalizator transestryfikacji triglicerydów w łagodnych warunkach reakcji.

W swojej pracy Ha i współpracownicy [7] zastosowali 23 różne cieczy jonowe w reakcji metanolizacji oleju sojowego katalizowanej przez lipazę. Ciecz jonowa – trifluorometanosulfonian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ($[\text{EMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$) osiągnęła najwyższą wydajność reakcji tworzenia biodiesla (80%) po 12 godzinach reakcji w temperaturze 50°C, przy czterokrotnym nadmiarze metanolu. Autorzy twierdzą, że są to pierwsze badania wykazujące możliwości zastosowania cieczy jonowych jako środowiska reakcji w katalizowanym przez lipazę procesie wytwarzania biodiesla.

W badaniu opublikowanym przez Gamba i zespół [6] lipazy były wspierane w procesie wytwarzania biodiesla przez alkoholizację oleju z nasion soi przez inną ciecz jonową, amid bis-((trifluorometylo)sulfonylo) 1-n-butylo-3-metyloimidazolinowy ($[\text{BMI}][\text{NTf}_2]$). Reakcję tę można było prowadzić w temperaturze pokojowej, w obecności wody, bez konieczności stosowania rozpuszczalników organicznych i za pomocą kilku alkoholi. Autorzy wspomnieli, że dodatek wody jest konieczny do zwiększenia szybkości reakcji. Najlepszą wydajność biodiesla, wynoszącą 96%, uzyskano w temperaturze 30°C, po 48 godzinach reakcji. Wysoka konwersja wynika częściowo z adsorpcji glicerolu za pomocą cieczy jonowych, co przesunęło równowagę reakcji

w kierunku produktów. Utworzony biodiesel uzyskuje się przez dekantację, a prosty układ katalityczny może zostać ponownie wykorzystany jeszcze co najmniej cztery razy, bez

utruty aktywności i selektywności katalizatora. Po zakończeniu reakcji w celu odzyskania gliceryny o bardzo wysokiej czystości wymywa się ją wodą.

Podsumowanie

W technologii otrzymywania biokomponentów paliwowych z olejów roślinnych oraz tłuszczów zwierzęcych kluczowym procesem jest reakcja transestryfikacji glicerydów. Jako produkty uboczne tej reakcji tworzą się kwasy tłuszczowe, które są przerabiane na biokomponenty w reakcji estryfikacji. Technologie te znane są od wielu lat i w głównej mierze opierają się na konwencjonalnych zasadowych katalizatorach homogenicznych i kwasach mineralnych. Są one bardzo wydajne i efektywne, jednak podstawową niedogodnością pojawiającą się w trakcie ich stosowania jest konieczność neutralizacji

mieszaniny poreakcyjnej, przez co wymuszone jest zastosowanie dodatkowych operacji, niekiedy uciążliwych dla środowiska. Ponadto użycie silnych kwasów mineralnych w reakcji estryfikacji często powoduje konieczność zastosowania dodatkowych procesów oczyszczania produktów. Użycie w reakcjach transestryfikacji i estryfikacji nowoczesnych katalizatorów heterogenicznych, jonitów i cieczy jonowych, pozwala na uproszczenie procesu oraz wyeliminowanie dużych ilości odpadów uciążliwych dla środowiska, a jedynym czynnikiem ograniczającym ich zastosowanie są względy ekonomiczne.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 4, s. 256–265

Artykuł nadesłano do Redakcji 18.11.2014 r. Zatwierdzono do druku 2.02.2015 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Wstępne badania cieczy jonowych i katalizatorów stałych w syntezie estrów* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100-53/14, nr zlecenia: 0053/TC/14.

Literatura

- [1] Andreani J., Rocha J. D.: *Use of ionic liquids in biodiesel production: a review*. Brazilian Journal of Chemical Engineering 2012, vol. 29, pp. 1–13.
- [2] Berdechowski K.: *Analiza procesu transestryfikacji olejów pod kątem emisji gazów cieplarnianych dla różnych wariantów pozyskania energii dla instalacji*. Nafta-Gaz 2013, nr 2, s. 173–177.
- [3] Eckey E. W.: *Esterification and interesterification*. Journal of the American Oil Chemists' Society 1954, vol. 33, pp. 575–579.
- [4] Elsheikh Y. A., Man Z., Bustam M. A., Yusup S., Wilfred C. D.: *Bronted imidazolium ionic liquids: Synthesis and comparison of their catalytic activities as pre-catalyst for biodiesel production through two stage process*. Energy Conversion and Management 2011, vol. 52, pp. 804–809.
- [5] Freedman B., Pryde E. H., Mounts T. L.: *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*. Journal of the American Oil Chemists' Society 1984, vol. 61, pp. 1638–1643.
- [6] Gamba M., Lapis A. A. M., Dupont J.: *Supported ionic liquid enzymatic catalysis for the production of biodiesel*. Advanced Synthesis & Catalysis 2008, vol. 350, pp. 160–164.
- [7] Ha S. H., Lan M. N., Lee S. H., Hwang S. M., Koo Y.-M.: *Lipase-catalyzed biodiesel production from soybean oil in ionic liquids*. Enzyme and Microbial Technology 2007, vol. 41, pp. 480–483.
- [8] Kiwjaroun C., Tubtimdee C., Piumsomboon P.: *LCA studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods*. Journal of Cleaner Production 2009, vol. 17, pp. 143–153.
- [9] Kusdiana D., Saka S.: *Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol*. Fuel 2001, vol. 80, pp. 693–698.
- [10] Lapis A. A. M., Oliveira L. F., Neto B. A. D., Dupont J.: *Ionic liquid supported acid/base-catalyzed production of biodiesel*. ChemSusChem 2008, vol. 1, pp. 759–762.
- [11] Li L., Yu S.-T., Xie C.-X., Liu F.-S., Li H.-J.: *Synthesis of glycerol triacetate using functionalized ionic liquid as catalyst*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 2009, vol. 84, pp. 1649–1652.
- [12] Liang J.-H., Ren X.-Q., Wang J.-T., Jinag M., Li Z.-J.: *Preparation of biodiesel by transesterification from cottonseed oil using the basic dication ionic liquids as catalysts*. Journal of Fuel Chemistry and Technology 2010, vol. 38, pp. 275–280.
- [13] Liang X., Gong G., Wu H., Yang J.: *Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil using chloroaluminate ionic liquid as catalyst*. Fuel 2009, vol. 88, pp. 613–616.
- [14] Liu Y., Lotero E., Goodwin J.: *Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2006, vol. 245, pp. 132–140.
- [15] Long T., Deng Y., Gan S., Chen J.: *Application of choline chloride.xZnCl₂ ionic liquids for preparation of biodiesel*. Chinese Journal of Chemical Engineering 2010, vol. 18, pp. 322–327.
- [16] Marchetti J. M., Miguel V. U., Errazu A. F.: *Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids*. Fuel 2007, vol. 86, pp. 906–910.
- [17] Pouilloux Y., Abro S., Vanhove C., Barrault J.: *Reaction of glycerol with fatty acids in the presence of ion-exchange resins: Preparation of monoglycerides*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 1999, vol. 149, pp. 243–254.
- [18] Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R. M.: *Transesterification of Vegetable Oils: a Review*. Journal of the Brazilian Chemical Society 1998, vol. 9, pp. 199–210.
- [19] Sert E., Buluklu A. D., Karakus S., Atalay F. S.: *Kinetic study of catalytic esterification of acrylic acid with butanol catalyzed by different ion-exchange resin*. Chemical

Engineering and Processing: Process Intensification 2013, vol. 73, pp. 23–28.

- [20] Vieville C., Mouloungui Z., Gaset A.: *Esterification of oleic acid by methanol catalyzed by p-toluenesulfonic acid and the cation-exchange resins K2411 and K1481 in supercritical carbon dioxide*. Industrial & Engineering Chemistry Research 1993, vol. 32, pp. 2065–2068.
- [21] Zhang L., Xian M., He Y., Li L., Yang J., Yu S., Xu X.: *A Bronsted acidic ionic liquid as an efficient and environmentally benign catalyst for biodiesel synthesis from free fatty acids and alcohols*. Bioresource Technology 2009, vol. 100, pp. 4368–4373.
- [22] Zmudzinska-Zurek B., Burnus Z.: *Badania reakcji transestryfikacji metanolem na zywicach jonowymiennych*. Biuletyn ITN 2002, nr 4, t. 14, pp. 260–264.
- [23] Zmudzinska-Zurek B., Grzywacz-Watroba J.: *Badanie reakcji transestryfikacji oleju rzepakowego metanolem na katalizatorach heterogenicznych*. Nafta-Gaz 2012, nr 5, s. 306–312.



Mgr inż. Joanna OLEKSIK
Specjalista inżynierjno-techniczny w Zakładzie
Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: oleksik@inig.pl



Dr Wojciech KRASODOMSKI
Adiunkt; kierownik Laboratorium Analiz Dodatków.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: wojciech.krasodomski@inig.pl

OFERTA

ZAKŁAD ANALIZ NAFTOWYCH

Zakres działania:

- kompleksowa analiza rop naftowych;
- badanie składu chemicznego i ocena jakości produktów naftowych, biokomponentów, biopaliw, paliw alternatywnych;
- ocena potencjalnej kancerogenności produktów naftowych, w tym test DAB-10;
- oznaczanie metali ciężkich w produktach naftowych świeżych i zużytych oraz w odpadach;
- identyfikacja substancji pochodzących z degradacji produktów naftowych;
- usługi: monitorowania jakości paliw ciekłych i biopaliw, monitorowania jakości LPG, monitorowania stopnia zużycia olejów silnikowych w pojazdach;
- opracowywanie nowych metod analitycznych dla produktów naftowych i pokrewnych: świeżych, w eksploatacji i zużytych;
- identyfikacja i oznaczanie toksycznych związków emitowanych z silników wysokoprężnych (WWA w cząstkach stałych PM);
- usługi eksperckie i rzeczoznawcze w zakresie: orzecznictwa o jakości paliw silnikowych, analityki produktów naftowych, problemów związanych z eksploatacją produktów naftowych i produktów pokrewnych;
- badania i doradztwo w zakresie klasyfikacji surowców i produktów naftowych w odniesieniu do Nomenklatury Scalonej (CN);
- opracowanie kart charakterystyki substancji niebezpiecznych dla branży naftowej i branż pokrewnych;
- badania odporności rop naftowych i paliw na przechowywanie w kawernach solnych.



Kierownik: dr inż. Beata Altkorn
Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków
Telefon: 12 617-75-00
Faks: 12 617-75-66
E-mail: beata.altkorn@inig.pl

