

COMPARISON OF THE PROPERTIES OF FATTY ACID METHYL ESTERS FROM VARIOUS FEEDSTOCKS

Summary

The aim of this work was the comparison of characteristics of fatty acid methyl esters from various feedstocks. Based on the available knowledge the influence of the various raw materials on biodiesel properties was determined. The physicochemical properties of raw materials such as fatty acid profile, the level of free fatty acids, water content, pollution, etc. was analyzed. Further, the parameters which depend on chain length and saturation level of fatty acids, such as cetane number, flash point, cloud point, cold filter plugging point and oxidative stability of esters were compared.

PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI ESTRÓW METYLOWYCH W ZALEŻNOŚCI OD POCHODZENIA SUROWCA

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki analizy porównawczej charakterystyki estrów metylowych z różnych surowców. W oparciu o dostępną wiedzę określono wpływ własności surowców na poszczególne parametry biodiesla. Analizowano właściwości fizykochemiczne surowców m.in. profil kwasów tłuszczowych, poziom wolnych kwasów tłuszczowych, wody, zanieczyszczeń itp. Ponadto porównano takie parametry jak: liczba cetanowa, temperatura zapłonu, mętnienia i blokady zimnego filtra oraz stabilność oksydacyjna otrzymanych estrów, które są uzależnione od długości łańcuchów i poziomu nasycenia kwasów tłuszczowych.

1. Wstęp

Rosnące zapotrzebowanie na paliwa oraz problemy związane z ich negatywnym oddziaływaniem na środowisko wpłynęły na opracowanie alternatywnych paliw z odnawialnych źródeł energii. Pierwszy raz olej roślinny jako paliwo zastosował Rudolf Diesel w Paryżu podczas prezentacji pierwszego silnika wysokoprężnego w 1900 r. Jednocylindrowa jednostka o pojemności 10dm³ była zasilona olejem arachidowym, gdyż nie znano jeszcze właściwości ropy naftowej. Dalszy rozwój silników z zapłonem samoczynnym postępował w kierunku zasilania ich olejem napędowym z ropy naftowej, ogólnie dostępnym surowcem na całym świecie [28]. Aktualna działalność proekologiczna zmusza do poszukiwania źródeł „zielonej energii”. Zarówno olej roślinny, jak i tłuszcz zwierzęcy mogą stanowić paliwo do zasilania silników wysokoprężnych, wcześniej przystosowanych do tego paliwa, gdyż stosowanie ich w nieprzystosowanych silnikach Diesla jest powodem wielu problemów m.in. zapiekania końcówek wtryskiwaczy, gromadzenia się osadów w komorze spalania czy polimeryzacji oleju silnikowego [7, 22, 24, 57]. Jednym z rozwiązań jest obniżenie lepkości zarówno oleju roślinnego, jak również tłuszczu zwierzęcego oraz temperatury krzepnięcia, szczególnie w przypadku tłuszczów zwierzęcych [13, 14, 27, 32, 35, 57]. Istnieją różne metody obniżenia lepkości i temperatury krzepnięcia tłuszczów m.in. podgrzewanie, mieszanie z olejem napędowym, emulgowanie, stosowanie różnego rodzaju dodatków oraz modyfikacja chemiczna poprzez transestryfikację triacylogliceroli [51]. Transestryfikacja jest obecnie najpowszechniejszą metodą ze względu na niskie koszty produkcji i stabilność powstałego produktu. Produkt finalny w postaci estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych jest substancją o parametrach zbli-

żonych do konwencjonalnego diesla, dlatego otrzymał komercyjną nazwę biodiesel [25, 29].

Do największych zalet biodiesla, z ekologicznego punktu widzenia, można zaliczyć biodegradowalność, nietoksyczność, zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych do atmosfery [30, 39, 44, 48]. Właściwości fizyczne biodiesla pozwalają na zastosowanie go jako samoistnego paliwa do silnika wysokoprężnego bez dodatkowych zmian w jego konstrukcji [3, 6, 51, 57].

Na całym świecie prowadzone są badania polegające na ocenie możliwości wykorzystania różnego rodzaju surowców do produkcji paliw do silników trakcyjnych. Celem pracy było podsumowanie dotychczasowych osiągnięć w nauce, w tematyce dotyczącej chemicznej konwersji biomasy na paliwa do silników wysokoprężnych. Zebrano i porównano właściwości estrów metylowych w odniesieniu do pierwotnych właściwości biomasy, z której zostały one wytworzone.

2. Surowce do produkcji biodiesla

Biodiesel może być produkowany z różnych surowców, najczęściej są to oleje roślinne jadalne m.in.: rzepakowy [23, 57], sojowy [50], słonecznikowy [16], palmowy [1, 40], arachidowy [26, 43, 46], sezamowy [62], kukurydziany [31], z otrębów ryżu [34] czy niejadalne, np. z tytoniu [59, 61], bawełny [53], jatrofy, karanji [6, 8, 45, 55] lub olej z alg [11], ale mogą to być również tłuszcze zwierzęce [5, 18, 19, 58, 64] czy tłuszcze odpadowe, tj. olej posmażalnicy i tłuszcze garmazeryjne [20, 47, 48, 54, 60]. Wybór surowców w głównej mierze zależy od regionu geograficznego [52]. W zależności od dostępu i kosztów produkcji roślin oleistych, niektóre z wyżej wymienionych surowców znalazły zastosowanie w przemysłowej produkcji biopaliw.

3. Wpływ właściwości surowca na charakterystykę biodiesla

Głównymi składnikami olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych są triacyloglicerole (TAG) zwane też trójglicerydami [15]. Z chemicznego punktu widzenia TAG stanowią estry kwasów tłuszczowych i glicerolu, 1,2,3-propanotriolu, potocznie zwanego też gliceryną. TAG olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych zwykle zawierają kilka różnych łańcuchów kwasów tłuszczowych dołączonych do jednego szkieletu glicerolu. Ponieważ różne kwasy tłuszczowe mają różne właściwości fizyczne i chemiczne, profil kwasów tłuszczowych jest najbardziej istotną cechą wpływającą na właściwości oleju roślinnego lub tłuszczu zwierzęcego (tab. 1) [29, 25, 42].

Prócz tego w tłuszczach znajdują się także wolne kwasy tłuszczowe (WKT), które powstają w wyniku utleniania długich łańcuchów węglowych np. podczas ogrzewania oleju. Podczas procesu transestryfikacji, wolne kwasy tłuszczowe reagują z zasadami, tworząc mydła i wodę, które są usuwane w procesie przemywania estru. Ponadto WKT mają zdolność przyciągania wody ze względu na ich higroskopijny charakter [7].

Rafinowany olej roślinny zawiera mniej niż 0,05% WKT, podczas gdy zawartość WKT w surowym oleju roślinnym, oleju posmażalniczym z restauracji czy tłuszczach zwierzęcych wynosi odpowiednio 0,3-0,7; 2-7 i 5-30% [60]. Tłuszcze o wysokiej zawartości WKT przyczyniają się do obniżenia sprawności procesu wytwarzania paliw. Z przeprowadzonych badań nad wpływem zawartości wody i WKT na poziom przeestryfikowania łoju wołowego wynika, że najlepsza konwersja tego tłuszczu do biodiesla następuje przy zawartości wody poniżej 0,06% m/m i WTK poniżej 0,5% m/m [37]. Oleje odpadowe i tłuszcze zwierzęce o niskim poziomie WTK i wody mogą być przetwarzane na biodiesel w wyniku transestryfikacji. W momencie, gdy poziom WTK i wody jest zbyt wysoki niemożliwa staje się konwersja takiego oleju czy tłuszczu do biodiesla w cyklu jednoetapowej transestryfikacji alkalicznej. W celu obniżenia WTK konieczna jest wstępna obróbka tłuszczu poprzez estryfikację metanolem w obecności kwasu siarkowego [29, 39].

Reakcja transestryfikacji, w której surowce tłuszczowe ulegają konwersji do biodiesla, nie wpływa na profil kwasów tłuszczowych. Profil kwasów tłuszczowych oraz skład wolnych kwasów tłuszczowych zawarty w surowcach ma wpływ na właściwości fizykochemiczne otrzymywanych biopaliw. Surowce o wysokiej zawartości zanieczyszczeń i wilgoci muszą zostać poddane dodatkowemu oczyszczaniu [25]. Skład kwasów tłuszczowych ma wpływ na takie właściwości biopaliwa jak liczba cetanowa właściwości reologiczne, właściwości niskotemperaturowe, tj. temperatura mętnienia, temperatura blokady zimnego filtra (CFPP) i krzepnięcia [7].

Woda, zanieczyszczenia i substancje niezmylejące (MIU) obniżają wydajność reakcji transestryfikacji i jakość paliwa. Te pierwsze muszą zostać usunięte w procesie wstępnej obróbki surowca przed rozpoczęciem produkcji biodiesla, a pozostałe podczas oczyszczania estrów [25]. Średnią zawartość MIU w danych surowcach podano w tab. 2.

Lepkość jest jednym z ważniejszych parametrów paliwa, ponieważ odgrywa znaczącą rolę w rozpylaniu, tworzeniu mieszanki paliwowo-powietrznej i spalaniu paliwa. Wysoka lepkość zakłóca prawidłowe wtryskiwanie, co dalej ma wpływ na nieprawidłową atomizację paliwa. Więk-

sze krople paliwa prowadzą do nieefektywnego mieszania z powietrzem i ostatecznie do niecałkowitego jego spalania, w wyniku czego powstają osady na wtryskach i ścianach komory spalania. Poza tym wysoka lepkość może przyczynić się do przyspieszenia wtrysku paliwa, co zwiększa maksymalne ciśnienie i temperaturę spalania w komorze [10]. Lepkość każdego paliwa jest uzależniona od jego struktury chemicznej. W przypadku biopaliw lepkość rośnie wraz z wydłużaniem się łańcuchów węglowych kwasów tłuszczowych, a spada wraz ze wzrostem liczby nienasyconych wiązań [21, 30]. Ponieważ lepkość olejów i tłuszczów jest zbyt wysoka i stanowi barierę w stosowaniu ich jako paliwa do silników wysokoprężnych, wykorzystuje się reakcję transestryfikacji w celu jej redukcji [13, 14, 27, 32, 35, 57]. Lepkość biodiesla jest zbliżona do lepkości oleju napędowego w przeciwieństwie do oleju roślinnego i tłuszczów zwierzęcych (tab. 2 i 3) [29, 51]. Jedynie wysoki poziom nienasyconego kwasu rycynolowego sprawia, iż estry oleju rycynowego mają wysoką, w porównaniu do innych biopaliw, lepkość (tab. 3).

Biodiesel, niezależnie od tego, czy produkowany jest z olejów roślinnych, posmażalniczych, czy tłuszczów zwierzęcych ma większą gęstość niż olej napędowy [7, 21, 30]. Gęstość ma istotny wpływ na system wtryskiwania paliwa. Wraz ze wzrostem gęstości, która wiąże się z wielkością cząstek, spada efektywność mieszania paliwa z powietrzem [10]. Gęstość paliwa ma także wpływ na poziom emisji spalin. Można ją skorelować z ilością cząstek stałych i emisji tlenków azotu. Im wyższa gęstość paliwa tym wyższy poziom cząstek stałych i emisji NOx [2]. Gęstość biodiesla zależy od stopnia nasycenia kwasów tłuszczowych. Obecność estrów metylowych nienasyconych kwasów tłuszczowych z więcej niż jednym wiązaniem podwójnym przyczynia się do wzrostu gęstości [7, 21, 30]. Biodiesel z oleju lnianego cechuje się wysoką gęstością, (tab. 3), co wynika z zawartości estrów metylowych kwasu linolenowego na poziomie 35-60% m/m. (tab. 1). Z kolei wysoka gęstość biodiesla z oleju rycynowego uwarunkowana jest dużym udziałem hydroksyestrów, nawet powyżej 90% m/m [56].

Wartość energetyczna, zwana wartością opałową biodiesla zależy od wartości energetycznej surowca, z którego został wyprodukowany. Biopaliwa z większą liczbą wiązań nienasyconych w łańcuchach kwasów tłuszczowych mają z reguły niższą wartość opałową. Paliwa o większej gęstości są bardziej kaloryczne, im większa gęstość paliwa, tym ma ono większy potencjał energetyczny [52].

Liczba cetanowa definiowana jest jako wskaźnik zdolności paliwa do samozapłonu. Liczba cetanowa wzrasta wraz z wydłużaniem się łańcuchów kwasów tłuszczowych i wraz ze wzrostem ich rozgałęzienia i nasycenia [11, 30, 60], dlatego też najwyższą liczbą cetanową cechuje się olej palmowy, tłuszcze zwierzęce i niejednorodne oleje posmażalnicze (tab. 3).

Właściwości niskotemperaturowe biodiesla definiowane są przez trzy temperatury – mętnienia (CP), blokady zimnego filtra (CFPP) i krzepnięcia (PP). Temperaturą mętnienia określa się temperaturę, w której w płynnym paliwie pojawiają się pierwsze skryształizowane cząsteczki. Gdy proces krystalizacji jest na tyle zaawansowany, że cząsteczki osadzają się na filtrze paliwa blokując jego przepływ, mówimy wówczas o temperaturze blokady zimnego filtra. Temperatura, w której paliwo krzepnie na tyle, że nie da się już go pompować, nazywa się temperaturą krzepnięcia. Generalnie, wszystkie biopaliwa niezależnie od pochodzenia mają wyższą CP, CFPP i PP niż olej napędowy,

Tab. 1. Wydajność oraz profil kwasów tłuszczowych wybranych olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych mogących stanowić surowiec do produkcji biodiesla [7, 9, 25, 38, 48, 59]
 Table 1. Yields of selected vegetable oils and animal fats that could be the raw materials for biodiesel production and their fatty acid composition [7, 9, 25, 38, 48, 59]

Rodzaj surowca	Wydajność [L/ha]	Zawartość oleju [%]	Kwasy tłuszczowe [% m/m]									
			12:0 laurynowy	14:0 mirystynowy	16:0 palmitynowy	18:0 stearynowy	18:1 oleinowy	18:2 linolowy	18:3 linolenowy	20:0 arachidonowy		
olej słonecznikowy	952	25-35	-	<1	3-6	1-3	14-35	44-75	<1,5	0,6-4		
olej sojowy	446	15-20	-	<0,5	7-11	2-6	19-34	43-56	5-11	<3		
olej rzepakowy	1190	38-46	-	-	2-6	1-3	50-66	18-30	6-12	<3		
olej canola	-	-	-	0,1	3,9	3,1	60,2	21,1	11,1	<1		
olej palmowy	5950	30-60	-	<2	36-48	3-6	38-44	9-12	-	<1		
olej lniany	-	40-44	-	-	4-7	2-5	12-34	17-24	35-60	0,3-1		
olej bawełniany	325	18-25	-	<2	17-29	1-4	13-44	33-58	-	<0,5		
olej kukurydziany	172	48	<1	0,2-1	8-19	<5	19-50	34-62	<2	-		
olej kokosowy	2689	63-65	44-52	13-19	8-11	1-3	5-8	<1	-	<0,5		
olej z oliwek	1212	45-70	-	0,1-1,2	7-16	1-3	65-80	4-10	-	0,1-1,3		
olej rycynowy*	1413	45-50	-	-	2	1	7	5	-	-		
olej z karanji	-	27-39	-	-	3,7-7,9	2,4-8,9	44,5-71,3	10,8-18,3	-	2,2-4,7		
olej z jatrofy	1892	30-40	-	0,5-1,4	12-17	5-9,5	37-63	19-41	-	0,3		
olej z otrębów ryżu	828	15-23	-	0,4-1	12-18	1-3	40-50	29-42	0,5-1	<2,5		
olej sezamowy	696	-	-	-	7-9	4-5	40-50	35-45	-	0,4-1		
olej z tytoniu	-	30-43	-	0,14	8,16	3,56	12,14	72,98	0,76	0,2		
olej arachidowy	-	-	-	-	6-9	3-6	52-60	13-27	-	2-4		
olej posmazalnicy	-	-	-	0,9	20,4	4,8	52,9	13,5	0,8	0,12		
łój wołowy	-	-	-	3-6	24-32	12,7	47,2	2,6	0,8	-		
smalec wieprzowy	-	-	-	1-2	28-30	13,5	41,7	10,7	-	-		
tłuszcz drobiowy	-	-	-	-	21-22	5,5-7,6	36,6-48,5	17,3-27	<2	-		

* olej rycynowy zawiera 86-90% kwasu rycynolowego (hydroksykwas) oraz ok. 0,7% kwasu dihydroksystearynowego

Tab. 2. Fizykochemiczne właściwości wybranych surowców do produkcji biodiesla [2, 25, 48, 49, 57]
 Table 2. Physico-chemical properties of selected raw materials for biodiesel production [2, 25, 48, 49, 57]

Rodzaj surowca	Temperatura topnienia [°C]	MIU* [% m/m]	Gęstość [kg/m ³]	Lepkość kinematyczna w 40°C [mm ² /s]	Liczba cetanowa	Wartość opałowa [MJ/kg]	Temperatura zapłonu [°C]	Liczba zmydlenia [mg KOH/g oleju]	Liczba jodowa [g J ₂ /100g]
olej rzepakowy	-10	0,07	913-920	38,00	34-51	37,5	200-285	-	100-120
olej canola	-	0,85	911,5	34,72	37,6	39,7	246	189,80	128-143
olej sojowy	-16	0,77	913,8	28,87	37,9	39,6	254	195,30	125-140
olej słonecznikowy	-17	0,65	916,1	35,84	37,1	39,6	274	193,14	48-58
olej palmowy	35	0,03	918,0	44,79	42,0	-	267	208,63	84-100
olej arachidowy	3	-	902,6	39,60	41,8	39,8	271	191,50	103-128
olej kukurydziany	-	1,67	909,5	30,75	37,6	39,5	277	183,06	90-108
olej z otrębów ryżu	-	2,73	918,5	36,68	-	-	-	201,27	103-116
olej sezamowy	-	-	913,3	36,00	41,8	39,4	260	196,50	103-115
olej bawełniany	-1	-	914,8	33,50	-	39,4	234	198,50	82-98
olej z jatrofy	-	0,16	940,0	33,90	-	38,7	225	200,80	81-90
olej z karanji	-	0,72	936,5	43,61	-	-	-	188,50	-
olej lniany	-24	0,64	923,6	25,75	34,6	39,3	241	187,63	7,5-10,5
olej kokosowy	25	2,74	918,0	27,26	-	-	-	267,56	83-86
olej rydocynowy	-18	0,41	955,0	251,20	42,3	37,4	-	191,08	125-154
olej z tytoniu	-	-	917,5	27,70	-	-	-	191,50	-
łój wołowy	45	0,84	919,8	45,3-51,2	40,2	-	201	198	-
olej posmazalnicy	-	-	920-936	32,2-48,47	-	-	-	190-206	60-119

*MIU – zawartość wody, zanieczyszczeń i substancji niezmydlających w oleju lub tłuszczu

Tab. 3. Fizykochemiczne właściwości estrów metylowych różnego pochodzenia [7, 17, 18, 25, 26, 29, 33, 34, 41, 46, 47, 48, 57, 59, 63]
 Table 3. The physico-chemical properties of methyl esters from various feedstock [7, 17, 18, 25, 26, 29, 33, 34, 41, 46, 47, 48, 57, 59, 63]

Pochodzenie estrów metylowych (olej lub tłuszcz)	Gęstość [kg/m ³]	Lepkość kinematyczna w 40°C [mm ² /s]	Liczba cetanowa	Wartość opałowa [MJ/kg]	Temperatura mętnienia [°C]	Temperatura zimnego filtra [°C]	Temperatura zapłonu [°C]	Stabilność oksydacyjna 110°C [h]
olej rzepakowy	880-888	4,439	54,40	37-37,2	-7	-13	155	7,6
olej słonecznikowy	880	4,439	49,00	33,5	3,4	-3	183	0,9
olej sojowy	884	4,039	45,00	33,5	1,0	-4	178	2,1
olej arachidowy	883,5	4,900	54,00	33,6-40,1	5,0	17	166-176	2,0
olej palmowy	876,	5,700	62,00	33,5	13,0	9	164	4,0
olej z otrębów ryżu	884	4,958	50,00	40	0,3	-2	205	0,4
olej kokosowy	807	2,726	-	-	0,0	-4	110	35,5
olej z oliwek	-	4,500	57,00	-	-2	-6	178	3,3
olej rycynowy	899	15,250	-	-	-13,4	-	-	1,1
olej kukurydziany	885	4,400	53,00	45	-2,8	-12	170	2,2
olej lniany	892,5	3,752	-	-	-3,8	-8	-	0,2
olej z jatrofy	879,5	4,800	-	39,2	2,7	0	135	2,3
olej sezamowy	867,3	4,200	50,48	40,4	-6,0	-10	170	-
olej z tytoniu	888,5	4,230	51,6	44,6	-	-5	165	0,8
łój wołowy	874	5,740	58,8	39,7	11	8	150	21,6
smalec wieprzowy	-	4,610	-	-	11	8,3	160	18,4
tłuszcz drobiowy	867	4,860	61	39,5	4,3	1,3	150	3,5
olej posmażalnicy	873-920	4,550	50,80	39,4	15-25	-10	135	5,1-5,9

co jest główną przyczyną ograniczonych możliwości ich stosowania w silnikach wysokoprężnych w niskich temperaturach [12, 21, 30]. Wraz ze wzrostem nasycenia kwasów tłuszczowych pogorszeniu ulegają właściwości niskotemperaturowe, stąd temperatura mętnienia (CP), czy temperatura blokady zimnego filtra (CFPP) estrów metyloowych pochodzących z oleju palmowego i tłuszczów zwierzęcych jest znacznie wyższa niż estrów otrzymanych z pozostałych olejów roślinnych (tab. 3) [52]. Główną rolę odgrywa obecność frakcji kwasu palmitynowego i stearynowego [56]. Temperatura blokady zimnego filtra jest zazwyczaj niższa niż temperatura mętnienia. Podczas ochładzania płynnego biodiesla estry metylowe kwasu palmitynowego i stearynowego jako jedne z pierwszych osadzają się na filtrze i stanowią duży udział wśród związków zapychających filtr paliwa [42]. Według Ramos'a i in. [52] wysoki udział estrów metylowych długołańcuchowych kwasów tłuszczowych w biodieselu z oleju arachidowego przyczynia się do pogorszenia właściwości niskotemperaturowych, a CFPP oscyluje wokół 17°C.

Temperatura zapłonu to temperatura, w której pary paliw ulegają zapłonowi [2]. Biodiesel niezależnie od surowca ma bardzo wysoką temperaturę zapłonu, powyżej 100°C. Porównując estry (tab. 3) można zauważyć, że temperatura zapłonu biodiesla jest zależna od poziomu kwasów nasyconych [7]. Niska temperatura zapłonu biodiesla z oleju kokosowego wynika z obecności estrów metylowych kwasów tłuszczowych o długości łańcucha 12 węgli i mniejszej. Estry metylowe kwasu laurynowego (C12:0) mają niższą temperaturę zapłonu niż estry kwasu palmitynowego i stearynowego (C16:0 i C18:0) [56].

Stabilność oksydacyjna ma wpływ na okres przechowywania biopaliw. Odporność na utlenianie związków zawierających kwasy tłuszczowe zależy m.in. od temperatury, dostępu tlenu i światła, śladów metali, obecności nadtlenu czy struktury samych związków [4]. Biodiesel produkowany z surowców o wysokiej zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych z reguły wykazuje większą odporność na utlenianie. Przykładowo, olej kokosowy zawierający wyższy udział nasyconych kwasów i o znikomej zawartości kwasów nienasyconych daje estry o wysokiej stabilności oksydacyjnej. Analogicznie, oleje bogate w kwasy linolowy i linolenowy takie jak słonecznikowy, lniany czy tytoniowy mają tendencję do otrzymywania estrów o słabej stabilności (tab. 3) [52].

4. Wnioski

Różne właściwości fizyczne i chemiczne surowców takie jak profil kwasów tłuszczowych, poziom wolnych kwasów tłuszczowych i wody, zanieczyszczeń itp. wpływają na proces produkcji i charakterystykę biodiesla. Liczba cetanowa, temperatura zapłonu, mętnienia i blokady zimnego filtra oraz stabilność oksydacyjna otrzymywanych estrów jest uzależniona od długości łańcuchów i poziomu nasycenia kwasów tłuszczowych. Zbyt wysoki poziom wolnych kwasów tłuszczowych w surowcach wymaga przeprowadzenia wstępnej reakcji estryfikacji z udziałem kwaśnego katalizatora. Przeprowadzenie tego zabiegu jest konieczne, by otrzymywane biopaliwo bez względu na swoje pochodzenie spełniało normę jakości biopaliw. Wzrost ilości wykonywanych zabiegów związanych z przygotowaniem surowca i rafinacją biodiesla jest w ścisłej relacji ze wzrostem kosztów produkcji, stąd konieczna jest ekonomizacja jego wy-

tworzenia. Właściwym kierunkiem wydaje się wykorzystanie tańszych surowców takich jak oleje posmażalnicze czy tłuszcz zwierzęcy, jednakże ich właściwości niskotemperaturowe ograniczają możliwości ich stosowania jako paliwa do silników wysokoprężnych. Dlatego badania powinny być ukierunkowane na poprawę właściwości niskotemperaturowych estrów metylowych otrzymywanych z surowców odpadowych.

5. Literatura

- [1] Addison K., Hiraga M.: Oil yields and characteristics. Journey to forever. Handmade Projects, Tamba, Japan, 2010.
- [2] Ali Y., Hanna M.A., Cuppett S.L.: Fuel properties of tallow and soybean oil ester. *JAACS* 72, 1995, 1557-1564.
- [3] Altin R., Çetinkaya S., Yücesu H.S.: The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. *Energy Conversion and Management*, Vol. 42, Issue 5, 2001, 529-538.
- [4] Bajpai D., Tyagi V.K.: Biodiesel: source, production, composition, properties and its benefits. *Journal of Oleo Science*, 2006, 55, 487-502.
- [5] Bhatti H.N., Hanif M.A., Furuq U., Sheikh M.A.: Acid and base catalyzed transesterification of animal fats to biodiesel. *Iran.J.Chem.Chem.Eng.*, 2008, Vol. 27, No. 4, 41-47.
- [6] Boheński C.I. Biodiesel paliwo rolnicze. Warszawa: SGGW, 2003.
- [7] Canakci M., Sandli H.: Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *Industrial Microbiology*, 2008, 35:431-441.
- [8] Chhetri A.B., Tango M.S., Budge S.M., Watts K.C., Islam M.R.: Non-Edible Plant Oils as New Sources for Biodiesel Production. *Int. J. Mol. Sci.*, 2008, 9, 169-180.
- [9] Chhetri A.B., Watts K.C., Islam M.R.: Waste Cooking Oil as an Alternate Feedstock for Biodiesel Production. *Energies*, 2008, 1, 3-18.
- [10] Choi C.Y., Reitz R.D.: A numerical analysis of the emissions characteristics of biodiesel blended fuels. *J Eng Gas Turbines Power*, 1999, 121:31-37.
- [11] Demirbas A., Demirbas M.F.: Importance of algae oil as a source of biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52: 163-170.
- [12] Demirbas A.: Chemical and fuel properties of seventeen vegetable oils. *Energy Sources*, 2003, 25:721-728.
- [13] Dzieniszewski G.: Analiza możliwości zasilania silnika Diesla surowym olejem rzepakowym. *Inżynieria Rolnicza*, 12/2006, 117-125.
- [14] Franco Z., Nguyen Q.D.: Flow properties of vegetable oil-diesel fuel blends *Fuel*, 2011, 90: 838-843.
- [15] Gawęcki J.: Prawda o tłuszczach. Instytut Danone – Fundacja Promocji Zdrowego Żywnienia, Warszawa, 1997.
- [16] Georgogianni K.G., Kontominas M.G., Pomonis P.J., Avlonitis D., Gergis V.: Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89: 503-509.
- [17] Golimowska R.: Ocena wartości opałowej wybranych estrów metylowych z tłuszczów odpadowych oraz fazy glicerynowej i jej mieszanin z makuchem rzepakowym i słomą. *Materiały XVI Międzynarodowej Konferencji Naukowej w Warszawie*, 14-15 września 2010.
- [18] Golimowski W., Nowak A.: Badania lepkości kinematycznej biopaliw pochodzenia zwierzęcego. *Problemy Inżynierii Rolniczej*, 4/2008, 173-180.
- [19] Golimowski W., Nowak A., Pawlak S.: Biopaliwa z tłuszczów zwierzęcych i roślinnych. *Praca zbiorowa pt. Wybrane aspekty aktualnych uwarunkowań środowiskowych i przyszłościowych technik w produkcji zwierzęcej pod redakcją J.L. Jugowar*, Warszawa, 2008.
- [20] Golimowski W.: Wpływ systemu mieszania oraz temperatury reakcji estryfikacji niskotemperaturowej na jakość biodiesla z oleju posmażalniczego. *Materiały XV Międzynarodowej Konferencji Naukowej w Warszawie*, 22-23 września 2009.

- [21] Graboski M.S., McCormick R.L.: Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Prog Energy Combust Sci.*, 1998, 24:125–164.
- [22] Gradziuk P., Grzybek A., Kowalczyk K., Kościk B.: *Biopaliwa*. Warszawa, 2003.
- [23] Harold S.: *Industrial Vegetable Oils: Opportunities Within the European Biodiesel and Lubricant Markets. Part 2. Market Characteristics, Lipid technologies*, 1997, 10:67-70.
- [24] Hemmerlein N., Korte V., Richter H., Schroder G.: Performance, Exhaust Emissions and Durability of Modern Diesel Engines Running on Rapeseed Oil. SAE Paper 910848, 1991.
- [25] Karmakar A., Karmakar S., Mukherjee S.: Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 7201–7210.
- [26] Kaya C., Hamamci C., Baysal A., Akba O., Erdogan S., Saydut A.: Methyl ester of peanut (*Arachis hypogea L.*) seed oil as a potential feedstock for biodiesel production. *Renewable Energy*, 2009, 34: 1257–1260.
- [27] Kerihuel A., Senthil Kumar M., Bellettre J., Tazerout M.: Use of animal fats as CI engine fuel by making stable emulsions with water and methanol. *Fuel*, 2005, 84: 1713-1716.
- [28] Knothe G.: Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels. *Ind Oils*, 2001, 12:1103-1107.
- [29] Knothe G., Van Gerpen J., Kraul J.: *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press, 2005.
- [30] Knothe G.: Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, 2005; 86:1059-1070.
- [31] Kołaczyńska-Janicka M.: Olej spożywczy i wytloki paszowe z ziarna kukurydzy. *Kukurydza*, 2005, nr 2, s. 13-14.
- [32] Kumar M.S., Kerihuel A., Bellettre J., Tazerout M.: Experimental investigations on the use of preheated animal fat as fuel in a CI engine. *Renewable Energy*, 2005, 30: 1443-1456.
- [33] Leung D.Y.C., Wu X., Leung M.K.H.: A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 2010, 87: 1083–1095.
- [34] Lin L., Ying D., Chaitap S., Vittayapadung S.: Biodiesel production from crude rice bran oil and properties as fuel. *Applied Energy*, 2009, 86: 681–688.
- [35] Lotko W.: *Zasilanie silników wysokoprężnych paliwami węglowodorowymi i roślinnymi*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1997.
- [36] Lu H., Liu Y., Zhou H., Yang Y., Chen M., Liang B.: Production of biodiesel from *Jatropha curcas L.* oil. *Computers and Chemical Engineering*, 2009, 33: 1091–1096.
- [37] Ma F., Clements L.D., Hanna M.A.: The effects of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow. *Transactions of the ASAE*, 1998, 41, 1261–1264.
- [38] Marulanda V.F., Anitescu G., Tavlarides L.L.: Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks. *J. of Supercritical Fluids*, 2010, 54: 53–60.
- [39] Meher L.C., Sagar D.V., Naik S.N.: Technical aspects of biodiesel production by Transesterification – a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2006, 10: 248-268.
- [40] Mekhilef S., Siga S., Saidur R.: A review on palm oil biodiesel as a source of renewable fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15: 1937–1949.
- [41] Mittelbach M., Gangl S.: Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil. *JAOCs* 78, 2001, 573-577.
- [42] Mittelbach M., Remschmidt C.: *Biodiesel: The Comprehensive Handbook*. Boersedruck Ges. M.B.H., Vienna, 2004.
- [43] Mittelbach K.M., Tritthart P.: Diesel fuel derived from vegetable oils. Emission tests using methyl esters of used frying oil. *JAOCs* 65 (7), 1988, 1185–1187.
- [44] Narayan C.M.: Vegetable oil as engine fuels – prospect and retrospect. *Proceedings on Recent Trends in Automotive Fuels*, India, 2002.
- [45] Patil P.D., Deng S.: Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. *Fuel* 88, 2009, 1302-1306.
- [46] Pérez Á., Casas A., Fernández C.M., Ramos M.J., Rodríguez L.: Winterization of peanut biodiesel to improve the cold flow properties. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 7375–7381.
- [47] Phan A.N., Phan T.M.: Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel* 87, 2008, 3490-3496.
- [48] Podkówka W.: *Praca zbiorowa. Biopaliwo, Gliceryna, Pasza z rzepaku*. Bydgoszcz: WUATR, 2004.
- [49] Predojević Z.J.: The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. *Fuel* 87, 2008, 3522-3528.
- [50] Qiu F., Li Y., Yang D., Li X., Sun P.: Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil. *Applied Energy* 88, 2011, 2050–2055.
- [51] Ramadhas A.S., Jayaraj S., Muraleedharan C.: Use of vegetable oils as I.C. engine fuels – A review. *Renewable Energy*, 2004, 29: 727–742.
- [52] Ramos M.J., Fernández C.M., Casas A., Rodríguez L., Pérez Á.: Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 261–268.
- [53] Rashid U., Anwar F., Knothe G.: Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, 2009, 9:1157-1163.
- [54] Refaat A.A., Attia N.K., Sibak H.A., Sheltawy S.T., ElDiwani G.I.: Production optimization and quality assessment of biodiesel from waste vegetable oil. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 2008, 5 (1), 75-82.
- [55] Sahoo P.K., Das L.M. Process optimization for biodiesel production from *Jatropha*, *Karanja* and *Polanga* oils. *Fuel* 88, 2009, 1588-1594.
- [56] Sanford S.D., White J.M., Shah P.S., Wee C., Valverde M.A., Meier G.R.: *Feedstock and Biodiesel Characteristics Report*. Renewable Energy Group, 2009.
- [57] Szlachta Z.: *Zasilanie silników wysokoprężnych paliwami rzepakowymi*. Warszawa: WKŁ, 2002.
- [58] [Tashtoush G.M., Al-Widyan M.I., Al-Jarrah M.M.: Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. *Energy Conversion & Management* 2004, 45: 2697-2711.
- [59] Usta N., Aydoğan B., Çon A.H., Uğuzdoğan E., Özkal S.G.: Properties and quality verification of biodiesel produced from tobacco seed oil. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52: 2031–2039.
- [60] Van Gerpen, J., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., Knothe, G.: *Biodiesel Production Technology*. Subcontractor Report National Renewable Energy Laboratory NREL/SR-510-36244, July 2004.
- [61] Veljković V.B., Lakićević S.H., Stamenković O.S., Todorović Z.B., Lazić M.L.: Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum L.*) seed oil with a high content of free fatty acids. *Fuel* 85, 2006: 2671–2675.
- [62] Wu W.H.: The contents of lignans in commercial sesame oils of Taiwan and their changes during heating. *Food Chemistry*, 2007, 104, 34–344.
- [63] Wyatt V.T., Hess M.A., Dunn R.O., Foglia T.A., Haas M.J., Marmer W.N.: Fuel properties and nitrogen oxide emission levels of biodiesel produced from animal fats. *JAOCs*, Vol. 82, no. 8 (2005).
- [64] Zheng D., Hanna M.A.: Preparation and properties of methyl esters of beef tallow. *Bioresource Technology*, 1996, 57: 137-142.