

### OTRZYMYWANIE I BADANIE BIOPALIW

---

#### OSOBY PROWADZĄCE:

dr Elżbieta Megiel (pok.134, konsultacje: wtorki 14<sup>30</sup> - 15<sup>30</sup>)

---

#### LITERATURA:

1. R. T. Morrison, R. N. Boyd: *Chemia organiczna*, tom 2 (rozdz. 33: Tłuszcze) PWN, Warszawa 1985.
2. S. Bredsznajder, W. Kawecki, J. Leyko, R. Marcinkowski: *Podstawy ogólne technologii chemicznej*, PWN Warszawa 1973.
3. S. E. Manahan: *Environmental Chemistry*, Brooks/ Cole Publishing Company, 1984.
4. H. Koneczny: *Podstawy technologii chemicznej*, (rozdz. V: Paliwa i ich przerób), PWN, Warszawa 1973.
5. R. Bogoczek, E. Kociołek-Balawejder: *Technologia chemiczna organiczna*, rozdz. 2, WAE, Wrocław 1992.
6. *Spalanie i paliwa* praca zbiorowa pod red. J. Kordylewskiego, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.
7. J. Ciborowski: *Inżynieria chemiczna. Inżynieria procesowa*, WNT, 1973.

#### Wymagania do ćwiczenia

*Definicje: energia i sposoby konwersji energii, paliwa ciekłe (podział), biopaliwa (bioetanol, biodiesel), pojemność cieplna, dyfuzja, lipidy proste i złożone (podział, klasyfikacja), tłuszcze i oleje roślinne, kwasy karboksylowe, kwasy tłuszczowe i ich estry, triglicerydy (triacyloglicerole), woski, FAME (estry metylowe kwasów tłuszczowych), lepkość, liczby charakterystyczne tłuszczów.*

1. Substancje palne. Paliwa – podział. Procesy spalania, reakcje łańcuchowe, ciepło spalania, wartość opałowa, wybuchy, granica wybuchowości, silniki z zapłonem iskrowymi silniki wysokoprzężne.
2. Analiza techniczna parametrów fizykochemicznych paliw i biopaliw: gęstość, lepkość dynamiczna i kinematyczna, lepkość względna, temperatura zapłonu i temperatura palenia, temperatura krzepnięcia, temperatury destylacji, dylatacja objętościowa (temperaturowa), liczba oktanowa, liczba cetanowa.
3. Rośliny oleiste i ich wykorzystanie. Przykłady i skład olejów roślinnych, metody otrzymywania, parametry charakteryzujące tłuszcze (liczba jodowa, kwasowa, nadtlenkowa), powiązanie temperatur krzepnięcia ze składem i strukturą tłuszczu.
4. Transestryfikacja: mechanizm procesu, kinetyka reakcji przeestryfikowania.
5. Znajomość opisanych w niniejszej instrukcji procedur syntezy, oczyszczania i analizy biopaliw.

## WSTĘP TEORETYCZNY

Definicja paliw obejmuje wszelkie substancje, które w wyniku przemian fizykochemicznych dostarczają znacznych ilości ciepła, wykorzystywanego do celów technicznych i bytowych. Takie ujęcie jest o wiele szersze od dawnej definicji, według której paliwami nazywano stałe / ciekłe / gazowe substancje organiczne, które w reakcji z tlenem tworzyły dwutlenek węgla i parę wodną wydzielając duże ilości ciepła. Paliwa są źródłem energii w tym sensie, że w wyniku procesów chemicznych energia chemiczna zostaje zamieniona na energię cieplną.

Opierając się na kryterium pochodzenia paliw, możemy je podzielić na dwie zasadnicze grupy

- a) paliwa naturalne (węgiel kamienny, brunatny, ropa naftowa, gaz ziemny, torf, biomasa, drewno),
- b) paliwa sztuczne, będące efektem mniej lub bardziej skomplikowanego przetworzenia paliw naturalnych (np. koks, benzyna) lub syntezy chemicznej substancji wysokoenergetycznych (m. in. paliwa raketowe – nitrometan, mieszanina nadtlenu wodoru i metanolu) a także paliwo jądrowe.

Inne kryteria podziału to m. in. podział na paliwa stałe i paliwa płynne (ciekłe i gazowe), podział na paliwa kopalne oraz biopaliwa. Ze względu na zastosowanie możemy wyróżnić paliwa opałowe oraz napędowe, natomiast ze względu na wartość opałową wprowadzony jest podział na paliwa nisko- i wysokokaloryczne.

W ogromnej większości paliwa są substancjami palnymi, czyli substancjami zdolnymi do reakcji egzotermicznej z powietrzem po zainicjowaniu (zapaleniu). Dla powszechnie używanych paliw stosowane są parametry umożliwiające porównanie ilości energii, jaka może być uwolniona w wyniku tej reakcji. **Wartość opałowa jest miarą ilości ciepła uzyskanego w wyniku spalania jednostki masy (lub objętości) paliwa.** Wartość opałowa substancji organicznych zawierających węgiel, wodór, siarkę i tlen jest opisana następującym równaniem empirycznym:

$$W_u = 33900C + 121000\left(H_2 - \frac{O_2}{8}\right) + 10500S - 2500\left(W + \frac{9}{8}O_2\right) \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right]$$

gdzie parametry  $C$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $S$ , to odpowiednio udziały masowe tych pierwiastków a  $W$  to udział masowy wilgoci. **Na podstawie powyższego równania możemy stwierdzić, że im większa jest masowa zawartość węgla i wodoru w paliwie tym większa jest jego wartość opałowa. Natomiast im większa jest zawartość tlenu i wody w paliwie tym mniejsza jest jego wartość opałowa (ujemny znak w równaniu). Zawartość siarki wprawdzie korzystnie wpływa na wartość opałową, ale należy pamiętać, że spalania paliwa zawierającego siarkę ma niekorzystny wpływ na środowisko (emisja  $SO_2$ ). Dlatego paliwa powinny być poddawane procesom odsiarczania.**

Gdy spalanie następuje w sposób całkowity, a produkty reakcji zostaną doprowadzone do stanu standardowego (przy stałej objętości), to ciepło (energia) uzyskana w ten sposób nazywana jest **cieplem spalania**. Proces taki musi być **całkowity** (stechiometryczny, bez strat substancji, bez parowania) i **zupelny** (do najtrwalszego termodynamicznie produktu). Pomiary ciepła spalania prowadzone są w bombie kalorymetrycznej, jednostką ciepła spalania w termochemii jest kJ / mol a w energetyce kJ / kg.

Ciepło spalania nazywane jest górną wartością opałową, ponieważ odpowiada ono całkowitemu wykorzystaniu ciepła powstałego z paliwa. W procesach spalania zachodzących w piecach i silnikach powstaje para wodna, która nie jest skraplana. Przeważnie jest ona „porywana” wraz z innymi gazami spalinowymi, co uniemożliwia wykorzystanie energii

wydzielanej podczas jej skraplania. Dlatego do oceny ilości powstającego ciepła właściwszy jest inny parametr niż ciepło spalania - tzw. dolna wartość opałowa. Jest to ilość ciepła (wyrażona w kJ/kg) wydzielona podczas całkowitego spalania jednostki masy paliwa w bombie kalorymetrycznej, gdy produkty spalania oziębiają się do temperatury początkowej paliwa (w stałej objętości), ale przy założeniu, że woda nie jest skroplona.

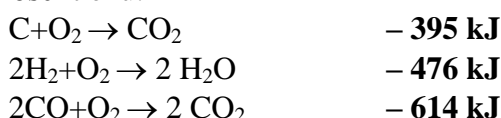
Przykładem paliwa stałego jest drewno. W suchej masie drewna jest ok. 50% węgla, 6.3% wodoru i 44.2% tlenu. Podczas spalania drewna powstaje względnie nieduża (0.3-1%) ilość popiołu. Drewno zaliczane jest do biomasy i jest odtwarzalnym surowcem energetycznym, w odróżnieniu od paliw kopalnych, które są wprawdzie pochodzenia roślinnego, ale proces ich powstawania jest na tyle długi, że nie można mówić o odtwarzalności paliw kopalnych w sensie biologicznym. Stałe paliwa kopalne to torf, węgiel brunatny, węgiel kamienny i antracyt. Wartość opałowa torfu mieści się w granicach od 18 000 do 25 500 kJ / kg. Wartość opałowa węgla brunatnego wynosi średnio 28 000 kJ / kg, natomiast węgla kamiennego około 35 000 kJ / kg. Największą wartość energetyczną (37 000 kJ / kg) ma węgiel kamienny nazywany antracytem – zawierający w swoim składzie najmniej substancji lotnych i najwięcej węgla pierwiastkowego. W wyniku spalania paliw kopalnych powstaje popiół (szlaka), w skład którego wchodzi  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ .

Paliwa kopalne płynne to głównie ropa naftowa (wartość opałowa to średnio 44 000 kJ / kg) oraz gaz ziemny, którego wartość opałowa jest najbardziej zróżnicowana – zależy od tego, czy pochodzi on ze złóż towarzyszących ropie naftowej (tzw. gaz ziemny mokry i suchy), od zawartości poszczególnych węglowodorów (frakcje od  $CH_4$  do  $C_5H_{12}$ ), oraz od ilości azotu i siarkowodoru.

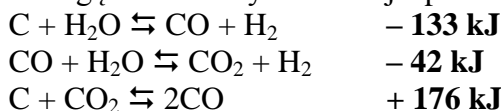
Spalanie w obecności tlenu z powietrza (79 %  $N_2$  + 21%  $O_2$ , pomijając zawartość wody i  $CO_2$ ) może przebiegać przy nadmiarze lub niedomiarze tlenu. Należy również pamiętać o możliwości reakcji paliwa z substancjami zawierającymi tlen (np.  $H_2O$ ,  $CO_2$ ), które są doprowadzane z zewnątrz lub powstają w trakcie spalania. Spalanie przy niedomiarze tlenu opisane jest równaniami:



z kolei, przy wystarczającej ilości tlenu:



Substancje tlenonośne również mogą uczestniczyć w reakcji spalania:



Spalanie w celu uzyskania energii powinno być prowadzone przy wystarczającej ilości powietrza, ale wprowadzanie zbyt dużego nadmiaru powietrza nie jest korzystne, ponieważ następuje obniżenie temperatury gazów spalinowych. Redukcję ilości gazów spalinowych można uzyskać stosując powietrze wzbogacone w tlen.

Procesy spalania paliwa gazowego, ciekłego i stałego mają inną specyfikę przebiegu. Zmieszanie paliwa gazowego z powietrzem i spalanie u wylotu palnika jest procesem zachodzącym w **strefie kinetycznej** a zatem zależy jedynie od szybkości przebiegu reakcji chemicznej. Inaczej jest w przypadku, gdy palny gaz mieszany jest z powietrzem dopiero w strefie reakcyjnej (palenisku) – wtedy czynnikiem limitującym szybkość reakcji będzie dyfuzja, dlatego ważnym czynnikiem jest proces mieszania –spalanie będzie procesem zachodzącym w **strefie dyfuzyjnej**.

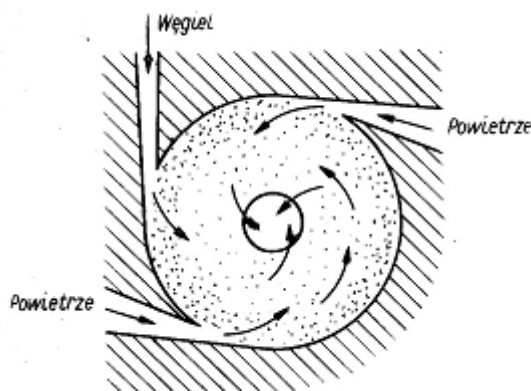
Zalety paliw gazowych to: łatwość transportu (rurociągi), łatwość doprowadzenia gazu do paleniska (komory spalania), powstawanie gazowych produktów spalania bez pozostałości stałych lub ciekłych, możliwość wstępnego podgrzania paliwa, co powoduje uzyskanie wyższej temperatury spalin (czyli powstawanie większego gradientu temperatur podczas wymiany ciepła).

Spalanie paliw ciekłych powiązane jest z prowadzeniem procesu w układzie dwufazowym paliwo/powietrze. Odpowiednie zmieszanie reagentów polega na rozpyleniu paliwa w komorze spalań (cząstki cieczy powstałego aerozolu szybko przechodzą w stan pary). Proces ten zależy od temperatury, rozdrobnienia cząstek, rodzaju paliwa. Podczas spalania nie powstają pozostałości stałe ani ciekłe.

Paliwa stałe spalają się w układzie wielofazowym - oprócz granicy fazowej gaz-ciało stałe w wysokiej temperaturze możliwe jest wydzielanie palnych frakcji gazowych. Proces spalania **zachodzi na granicy faz**, dlatego duże znaczenie ma rozwinięcie powierzchni oraz sposób mieszania paliwa z powietrzem. W odróżnieniu od spalania cieczy i gazów, produktami spalania paliw stałych są nie tylko spaliny, ale również pozostałości w postaci popiołu i żużłu.

Istnieje kilka sposobów spalania paliw stałych. Pierwszy to spalanie na ruchomym lub nieruchomym ruszcie paleniska i doprowadzanie powietrza od dołu. Powietrze wędruje przez warstwę paliwa a spalanie następuje w sposób zależny od wymiaru ziaren paliwa, sposobu ich ułożenia, prędkości przepływu powietrza, zdolności paliwa do spiekania się, ilości i sposobu usuwania powstających popiołów. Równomierne spalanie paliwa jest utrudnione.

Drugi sposób spalania paliw stałych polega na wykorzystaniu pyłu węglowego w specjalnie skonstruowanych piecach cyklonowych, gdzie następuje efektywne wymieszanie pyłu z powietrzem. Duże rozwinięcie powierzchni sprawia, że ten sposób spalania jest szybki, zupełny i wydajny. Pył powstający w wyniku spalania jest wydmuchiwany z komory spalań i oddzielany od spalin w cyklonach, filtrach i elektrofiltrach.



Rysunek 1. Schemat palnika cyklonowego do spalania paliw stałych wg. S. Bredsznajder, W. Kawecki, J. Leyko, R. Marcinkowski: *Podstawy ogólne technologii chemicznej*, PWN Warszawa 1973).

Popiół po spalaniu paliw stałych pochodzi ze związków nieorganicznych zawartych w paliwie i jest pozostałością po składnikach roślin z których powstał węgiel (ok. 1% masy paliwa) lub jest wprowadzony do węgla jako zanieczyszczenie geologiczne (może wtedy stanowić do 30% masy). Popiół zawiera  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  i niewielkie ilości innych substancji nieorganicznych. Bardzo niekorzystnym zjawiskiem, które może towarzyszyć spalaniu, jest topienie lub spiekanie popiołu prowadzące do powstawania szlaki lub żużłu zalewającego i blokującego ruszt paleniska.

## Spalanie

Spalanie jest dynamicznym (nierównowagowym, zależnym od czasu) procesem utleniania w którym uczestniczą atomy, cząsteczki, rodniki znajdujące się w jednej fazie lub na granicy faz. Szybko zachodzące egzotermiczne reakcje powodują wydzielanie się energii w postaci światła (powstawanie płomieni, świecenie) oraz powstawanie gradientów będących przyczyną przepływu ciepła i masy (przepływu indywiduów chemicznych), czym tłumaczy się ruchliwość płomieni.

Jeśli ilość palnego gazu w mieszaninie z powietrzem (tlenem) stopniowo będzie wzrastała, to po osiągnięciu pewnego minimalnej wartości mieszanina taka stanie się palna. Ta minimalna zawartość paliwa nazywana jest **dolną granicą palności**. Jeśli zawartość paliwa gazowego będzie dalej zwiększana, to po przekroczeniu pewnej wartości mieszanina stanie się niepalna. Jest to **górną granicą palności**. Parametry te są silnie zależne od temperatury – im wyższa jest temperatura mieszaniny, tym górna i dolna granica są coraz bardziej od siebie odległe. Dla pewnych mieszanin, wewnątrz dolnej i górnej granicy palności można wyróżnić obszary wybuchowości - gdy szybkość rozprzestrzeniania się płomienia osiąga szybkość detonacji (eksplozji). Zagadnienie to zostanie omówione w dalszej części.

Płomień powstający podczas spalania stechiometrycznych mieszanin powietrza z ogólnie stosowanymi paliwami osiąga temperaturę do 2000 K. Gdy skład mieszaniny się zmienia dochodząc do granic palności, temperatura płomienia spada do 1400 K.

Tabela 1. Temperatury spalania przykładowych gazów.

Gaz (paliwo)	Utleniacz	Udział paliwa / % obj.	Temperatura / °C
H <sub>2</sub>	powietrze	31,6	2045
H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	78	2660
CO	powietrze	20	1650
metan	powietrze	10	1875
etan	powietrze	58	1895
propan	powietrze	4,15	1925
butan	powietrze	3,2	1895
acetylen	powietrze	9	2325
acetylen	O <sub>2</sub>	33	3007
amoniak	powietrze	21	1700
CO+ N <sub>2</sub>	powietrze	47,3	1675
CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub>	powietrze	17,5	1725
9CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	powietrze	10,5	1880

Spalanie musi być zapoczątkowane (zainicjowane) zapłonem. Zjawisko zapłonu może być samorzutne, gdy ilość ciepła doprowadzonego lub wydzielanego wewnątrz układu jest większa niż możliwość odprowadzenia tego ciepła (mówimy wtedy o **samozapłonie**). Drugim rodzajem zapłonu jest **zapłon punktowy**, gdy płomień zostaje zainicjowany w jednym miejscu (np. przez iskrę) i z tego miejsca rozprzestrzenia się na resztę układu.

Ogrzewanie cieczy palnych, w tym paliw ciekłych (nawet w temperaturze niższej od temperatury wrzenia) prowadzi do zwiększonego parowania tych cieczy, a gdy są one trudnolotne, może prowadzić do wydzielania lotnych, łatwopalnych substancji powstałych z ich rozkładu. **Temperatura zapłonu** jest to najniższa temperatura, w której badana substancja (ogrzewana w ściśle określony sposób) wydziela ilość produktów gazowych wystarczającą do wytworzenia z powietrzem mieszaniny zapalającej się przy zbliżeniu płomienia (czyli w wyniku zapłonu punktowego). Jeśli w tych samych warunkach zapalone pary palą się samoistnie (po oddaleniu palnika) przez co najmniej 3 sekundy, to taką temperaturę

nazywamy **temperaturą palenia**. Temperatura palenia jest zazwyczaj o 20-60°C wyższa od temperatury zapłonu.

### Wybuchy

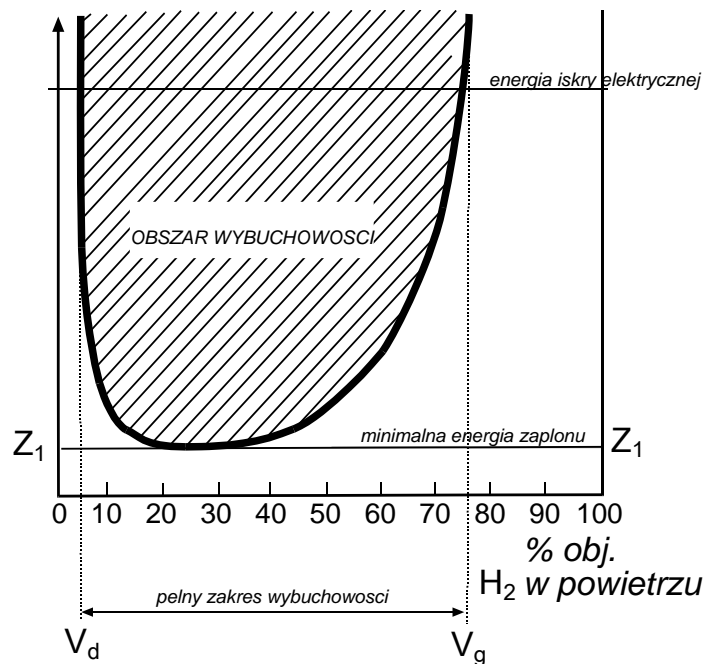
Gdy szybka reakcja egzotermiczna zachodzi w ograniczonej przestrzeni i w wyniku tej reakcji powstają produkty gazowe, to w układzie nastąpi nagły (niekontrolowany) skok ciśnienia nazywany wybuchem. Ilość odprowadzonego ciepła jest mniejsza od ilości wydzielonego ciepła, co powoduje wzrost temperatury i, zgodnie z równaniem kinetycznym Arrheniusa, przyspieszenie reakcji. Samonapędzająca się reakcja będzie następowała coraz szybciej aż do momentu wyczerpania się jednego z reagentów. W przypadku mieszanin powietrza (lub tlenu) z wodorem, węglowodorami, parami siarki, fosforu, disiarczku węgla i innych rozpuszczalników organicznych proces taki ma przebieg łańcuchowy i rodnikowy.

To, czy mieszanina jest wybuchowa, zależy od rodzaju substancji, składu mieszaniny, temperatury i ciśnienia. **Granice wybuchowości** (palności, zapłonu) są charakterystycznymi cechami mieszanin palnych:

- **dolna granica wybuchowości (DGW)** to najniższe stężenie paliwa w mieszaninie z powietrzem / tlenem / czynnikiem utleniającym, poniżej którego nie jest możliwy zapłon pod wpływem czynnika inicjującego oraz dalsze samoczynne rozprzestrzenianie się płomienia.
- **górną granicą wybuchowości (GGW)** jest to najwyższe stężenie paliwa w mieszaninie z powietrzem / tlenem / czynnikiem utleniającym, powyżej którego nie jest możliwy zapłon mieszaniny pod wpływem czynnika inicjującego ani dalsze samoczynne rozprzestrzenianie płomienia w określonych warunkach badania.

Poza tymi granicznymi stężeniami składników palnych w mieszaninie z utleniaczem zapłon mieszaniny nie nastąpi nawet, jeśli źródło zapłonu będzie miało nieskończenie wielką energię. Stężeniowe granice wybuchowości są tożsame ze stężeniowymi granicami zapłonu.

Granice wybuchowości są zależne od ciśnienia i temperatury, można zatem mówić o temperaturowych i ciśnieniowych granicach wybuchowości. Wykres obszaru wybuchowości mieszanin wodoru i powietrza przedstawiony jest na Rysunku 2. Parametry wybuchowości charakteryzujące wybrane gazy palne oraz rozpuszczalniki organiczne przedstawiono w Tabelach 2 i 3.



Rysunek 2. Zależność energii zapłonowej od składu mieszaniny na przykładzie mieszanin wodoru z powietrzem:  
 $Z_1$  – minimalna energia zaplonu,  $E_{\min} = 0,019$  mJ,  $V_d$  – dolna granica wybuchowości,  $V_g$  – górna granica wybuchowości.

Tabela 2. Wartości dolnej (DGW) i górnej (GGW) granicy wybuchowości mieszanin gazów palnych z powietrzem i z tlenem.

Gaz	% gazu w powietrzu		% gazu w tlenie	
	DGW	GGW	DGW	GGW
Wodór	4,1	74,2	4,0	94,0
Tlenek węgla	12,5	74,2	15,5	94,0
Metan	5,3	14,0	5,1	61,0
Etan	3,2	12,5	3,0	66,0
Propan	2,4	9,5	2,3	55,0
Butan	1,9	8,4	1,8	48,0
Acetylen	2,5	80,0	2,5	98,0
Gaz koksowniczy	5,6	31,0	---	---
Gaz wodny	6,2	72,0	---	---
Gaz ziemny	4,5	17,0	---	---
Gaz miejski	35,0	74,0	---	---

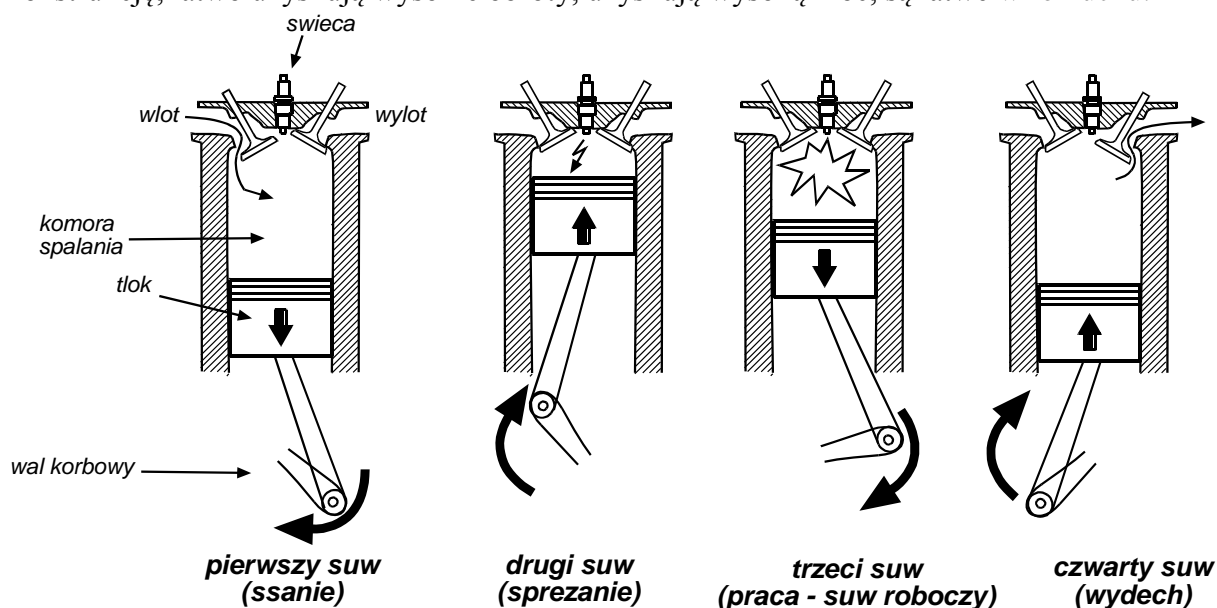
Tabela 3. Parametry charakteryzujące wybrane rozpuszczalniki organiczne.

	temp. zapłonu °C	DGW*	GGW*	minimalna temp. samozapłonu °C	maksymalne ciśnienie wybuchu kPa	Grupa Wybuchowości
etanol	11	3,1	20	425	634	IIA
metanol	11	5,5	36,5	470	625	IIA
aceton	-19	2,1	13	540	772	IIA
izopropanol	12	2,0	12	400		IIA
dichlorometan		13	18	660		IIA
metyloamina	-17,8	4,9	20,7	430		IIA
toluen	4	1,3	7	570	566	IIA
eter etylowy	-40	1,6	48	160	801	IIB
octan etylu	-4	2,2	11,5	460	752	IIA
dioksan	12	2	22	180		IIB

\* Wartości dolnej (DGW) i górnej (GGW) granicy wybuchowości.

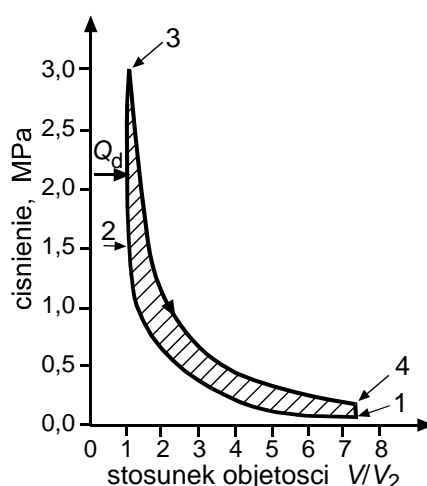
Gdy celem spalania jest uzyskanie ciepła – proces odbywa się w piecach lub kotłach. Energia cieplna może być następnie zamieniona w pracę mechaniczną np. w turbinach parowych. Bardziej bezpośrednim, efektywniejszym sposobem zamiany energii chemicznej na pracę mechaniczną jest zastosowanie silników spalinowych (dokładniej: silników cieplnych o spalaniu wewnętrznym). W silnikach tłokowych energia wydzielona podczas spalania zamieniana jest w pracę tłoka lub tłoków poruszających się w cylindrze (cylindrach). Ruch ten zamieniany jest na moment obrotowy wału korbowego.

W **silnikach o zapłonie iskrowym** (Rysunek 3) spalanie zainicjowane jest iskrą świecy zapłonowej. Paliwami stosowanymi w tego typu silnikach mogą być gaz ziemny, lekkie frakcje ropy naftowej (gaz płynny, benzyna, etylina) a także łatwopalne i lotne substancje organiczne (np. metanol, etanol). Silniki iskrowe mają lekką i nieskomplikowaną konstrukcję, łatwo uzyskują wysokie obroty, uzyskują wysoką moc, są łatwe w rozruchu.



Rysunek 3. Schemat działania czterosuwowego silnika z zapłonem iskrowym





Rysunek 4. Obieg porównawczy silnika z zapłonem iskrowym (wg *Spalanie i paliwa* praca zbiorowa pod red. J. Kordylewskiego, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.)

Sprawność silnika,  $\eta$ , odnosi się do ilości pracy użytecznej  $dW$  jaką możemy uzyskać z określonej ilości dostarczonego ciepła  $dQ_h$ . Ponieważ praca użyteczna ( $dW = -pdv$ ) jest różnicą między ciepłem pobranym ( $dQ_h < 0$ ) a ciepłem oddanym ( $dQ_c > 0$ ), to:

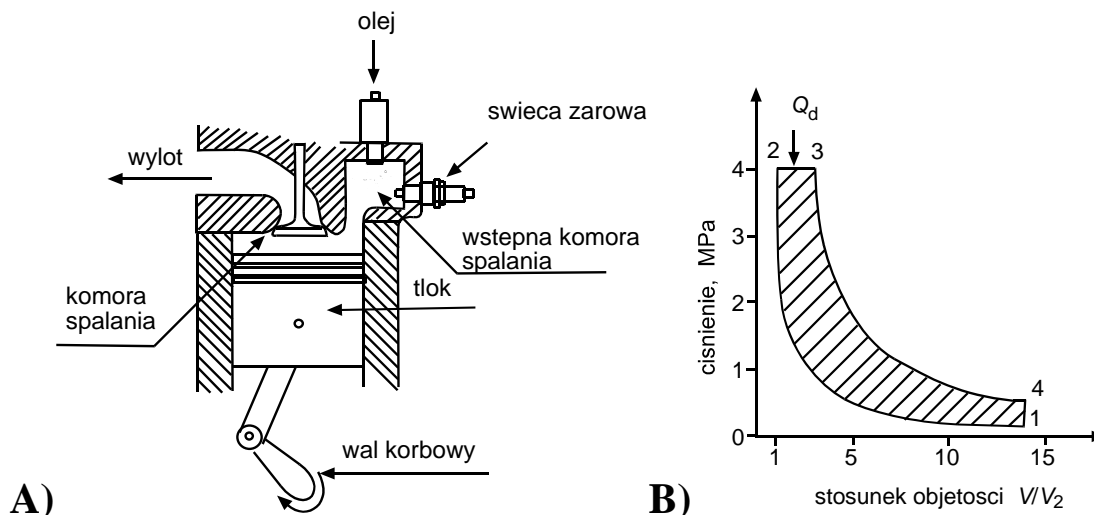
$$\eta = \frac{-dW}{-dQ_h} = \frac{-dQ_h - dQ_c}{-dQ_h} = 1 - \frac{dQ_c}{-dQ_h} = 1 + \frac{dQ_c}{dQ_h}$$

Sprawność tłokowego silnika spalinowego o zapłonem iskrowym wyraża się wzorem:

$$\eta = 1 - \varepsilon^{1-\kappa}$$

gdzie  $\varepsilon$  to stopień sprężania (stosunek objętości cylindra do objętości szkodliwej  $V_1/V_2$ , zob. Rysunek 4, pozycja 1 i 2,) a  $\kappa = C_p / C_v$ . Stopień sprężania w silnikach spalinowych wynosi od 8:1 do 11:1, ale powyżej 8.5:1 może występować spalanie stukowe (o przebiegu wybuchowym) prowadzące do niszczenia tłoka, pierścienia i łożysk. Spalanie stukowe jest spowodowane samozapłonem mieszanki i efekt ten jest najsilniejszy dla stechiometrycznego składu mieszanki paliwa z powietrzem. Miarą odporności na spalanie detonacyjne paliwa silnikowego dla silników z zapłonem iskrowym jest **Liczba Oktanowa (LO)**. Jest to parametr równy procentowej zawartości izooktanu (czyli 2,2,4-trimetylopentanu) w mieszaninie n-heptan / izooktan, która wywołuje identyczną liczbę stuków w silniku testowym jak analizowane paliwo. Dla paliw silnikowych LO mieści się w granicach 80-98 i taka wartość LO jest uzyskiwana dzięki dodawaniu składników antystukowych, jakimi były kiedyś związki ołowioorganiczne (tetraetylołów). Dziś w tzw. benzynach bezołowiowych są stosowane alkohole (metanol, etanol, tert-butanol) i etery (eter metylo-*tert*-butyloowy lub eter *tert*-amylo-*metylo*owy), których ilość, regulowana normami, może dochodzić do 10%. Działanie środków antystukowych polega na tłumieniu niekontrolowanego spalania poprzez wprowadzenie do układu rodników, które w sposób niedetonacyjny inicjują proces spalania w niższej temperaturze, a jednocześnie rekombinują z nadmiarem rodników generowanych spontanicznie w czasie samozapłonu.

Wadami silników iskrowych jest mniejsza sprawność i mniejsza trwałość od **silników samoczynnych, zwanych silnikami wysokoprężnymi lub silnikami Diesla**. Silniki wysokoprężne również są silnikami tłokowymi o spalaniu wewnętrznym, ale zapłon mieszanki paliwo-powietrze następuje w wyniku przekroczenia temperatury zapłonu. Schemat silnika wysokoprężnego przedstawiony jest na Rysunku 5A.



Rysunek 5. A) Schemat silnika z samoczynnym zapłonem oraz B) Obieg silnika Diesla (wg *Spalanie i paliwa* praca zbiorowa pod red. J. Kordylewskiego, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005).

W tym silniku, po zassaniu powietrza następuje jego sprężanie. W czasie tego procesu silnie wzrasta temperatura. Stopień sprężania  $\varepsilon$  w silnikach wysokoprężnych wynosi od 14:1 do 23:1. W momencie osiągnięcia przez tłok górnego położenia, następuje wtrysk, rozpylenie i natychmiastowe odparowanie paliwa, które w kontakcie z gorącym powietrzem ulega zapłonowi. Tłok przesuwają się w dół i gdy osiągnie punkt dolnego martwego położenia, otwiera się zawór wylotowy i spaliny wylatują z cylindra.

Sprawność silnika wysokoprężnego opisana jest wzorem:

$$\eta = 1 - \frac{\varepsilon^{1-\kappa}}{\kappa} \frac{\varphi^{\kappa} - 1}{\varphi - 1}$$

gdzie  $\varphi$  to stopień obciążenia silnika (stosunek objętości  $V_3/V_2$ , zob. Rysunek 5B, objętości odpowiadające pozycjom 3 i 2). Silnik wysokoprężny pracuje z większym stopniem sprężania ( $\varepsilon$ ) niż silnik iskrowy, dlatego jego sprawność jest wyższa niż sprawność silnika iskrowego. Innymi zaletami silników wysokoprężnych są mniejsza awaryjność i większa trwałość silnika, osiąganie większej mocy i większej wartości momentu obrotowego. Wadami silników wysokoprężnych w porównaniu z iskrowymi są większe koszty produkcji, większa masa silników wysokoprężnych, większa emisja tlenków azotu i cząstek stałych, trudniejszy rozruch w niższych temperaturach.

Ponieważ inny jest mechanizm działania oraz warunki panujące w silnikach iskrowych i wysokoprężnych, inne są również stosowane paliwa. Zamiast benzyn stosowane są wyższe frakcje destylacji ropy naftowej - olej napędowy i mazut. Podstawowym parametrem charakteryzującym paliwa do silników wysokoprężnych jest **parametr określający zdolność do samozapłonu - liczba cetanowa, LC**. Najlepiej pracują silniki z zapłonem samoczynnym. LC jest wyznaczana przez porównanie czasu zapłonu paliwa wzorcowego i analizowanego oleju napędowego. Paliwem wzorcowym jest mieszanka cetanu (heksadekanu,  $C_{16}H_{34}$ , dla którego  $LC = 100$ ) - posiadającego bardzo krótki czas zapłonu i  $\alpha$ -metylnaftalenu. Czysty cetan ma  $LC = 100$ , natomiast mieszanka cetanu z  $\alpha$ -metylnaftalenem (1:1) ma  $LC = 50$ . Nierozgałęzione węglowodory nasycone (parafinowe) charakteryzują się liczbą cetanową od 70 do 110, gorsze właściwości mają węglowodory parafinowe rozgałęzione ( $20 < LC < 70$ ), a liczba cetanowa węglowodorów aromatycznych wynosi od 0 do 60. Ogólnie, lżejsze frakcje ropy naftowej mają niższą liczbę cetanową od frakcji wyższych (ale ich niewielka zawartość

jest korzystna podczas rozruchu silnika wysokoprężnego). Minimalna wartość LC określona polskimi normami jest równa 51. Oprócz liczby cetanowej istotne są też właściwości smarne paliwa (oleju) do silników wysokoprężnych.

## BIOPALIWA

Od czasu kryzysu energetycznego w latach siedemdziesiątych XX wieku poszukiwane są nowe źródła energii będące alternatywą w stosunku do dominujących obecnie paliw kopalnych (ropy naftowej, gazu ziemnego i węgla kamiennego). Ilość paliw kopalnych oszacowana na podstawie wszelkich znanych dotąd złóż zawarta jest w Tabeli 1.

Tabela 4. Światowe zapasy paliw kopalnych (na podst. S. E. Manahan: Environmental Chemistry, Brooks/ Cole Publishing Company, 1984).

Nazwa paliwa	Szacowana ilość	Wartość energii
<b>łupki bitumiczne</b> ( <i>shale oil</i> )	$30 \times 10^{12}$ litrów	$0,32 \times 10^{15}$ kWh
<b>roponośny piasek bitumiczny</b> ( <i>tar-sand oil</i> )	$48 \times 10^{12}$ litrów	$0,51 \times 10^{15}$ kWh
<b>ropa naftowa</b> ( <i>liquid petroleum</i> )	$32 \times 10^{14}$ litrów	$3,25 \times 10^{15}$ kWh
<b>gaz ziemny</b> ( <i>natural gas</i> )	$2,8 \times 10^{14}$ m <sup>3</sup>	$2,9 \times 10^{15}$ kWh
<b>węgiel kamienny i brunatny</b> ( <i>coal and lignite</i> )	$7,6 \times 10^{12}$ ton	$55,9 \times 10^{15}$ kWh

Paliwa kopalne należą do tzw. nieodnawialnych źródeł energii, co oznacza, że w przyszłości będzie ich coraz mniej, aż do całkowitego wyczerpania się złóż. Rosnące ceny paliw oraz zmiany klimatyczne związane z ich intensywną eksploatacją są przyczyną poszukiwań alternatywnych źródeł energii oraz badań nad możliwościami zwiększenia wykorzystania energii odnawialnej, do której zaliczane są:

- **elektrownie wodne**
- **elektrownie wiatrowe**
- **elektrownie geotermalne**
- **elektrownie pływowe**
- **elektrownie słoneczne**
- **urządzenia fotowoltaiczne**
- **biogaz w procesach kogeneracji<sup>1</sup>**
- **biomasa w procesach kogeneracji**
- **wykorzystanie ciepła w urządzeniach solarnych**
- **silniki na olej roślinny**
- **urządzenia na biodiesel**
- **paliwo biogazowe z fermentacji całych roślin**
- **nowe biopaliwa**
- **pasywne wykorzystanie energii słonecznej**
- **nowe technologie solarne**

Energia występuje pod wieloma postaciami, które mogą przechodzić jedna w drugą. Konwersja energii elektrycznej w energię świetlną dokonywana w lampach żarowych zachodzi z wydajnością 5% natomiast pozostałe 95% to straty ciepłne. Sprawność elektrowni węglowych (węgiel→para→elektryczność) wynosi około 40%. Sprawność konwersji energii cieplnej w mechaniczną, która zachodzi w turbinach parowych, opisana jest zgodnie z Cyklem Carnota i drugą zasadą termodynamiki jako nierówność:

<sup>1</sup> **Kogeneracja** czyli **skojarzona gospodarka energetyczna (CHP - Combined Heat and Power)** polega na takim zaprojektowaniu procesu technologicznego, aby następowało jednoczesne wytwarzanie kilku rodzajów energii, np. energii elektrycznej oraz cieplnej (w elektrociepłowniach). Proces taki jest bardziej oszczędny w porównaniu z osobno prowadzonym wytwarzaniem ciepła (ciepłownia) i elektryczności (elektrownia).

$$\eta = \frac{W}{Q} \leq \frac{T - T'}{T} = 1 - \frac{T'}{T}$$

skąd wynika, że sprawność jest zależna od temperatury początkowej (T) i końcowej (T'). Typowy parowy silnik turbinowy działa dla zakresu temperatur T=810 K i T'=330 K, czyli jego maksymalna teoretyczna sprawność wyniesie 59%. Na początku XX wieku temperatura wytwarzanej pary wynosiła 550K, czyli maksymalna sprawność była równa 40% (sprawność całkowita wynosiła kilka procent!). We współczesnych elektrowniach, stosujących nowe, trwalsze materiały konstrukcyjne, temperatura pary dochodzi do ok. 830K. Straty ciepłne i wahania temperatury powodują dalszy spadek sprawności przekształcania energii cieplnej w mechaniczną do 47% a po uwzględnieniu etapu wytwarzania gorącej, sprężonej pary (energia chemiczna→para) całkowita sprawność spada do 40%.

Sprawność elektrowni jądrowych jest ograniczona maksymalną osiągalną temperaturą (rdzeń reaktora nie może przekroczyć pewnej temperatury, zazwyczaj 620K) i dlatego sprawność konwersji energii jądrowej w elektryczną wynosi około 30%. Straty energii (60% w elektrowni konwencjonalnej i 70% w elektrowni jądrowej) są rozpraszane, przyczyniając się do ogrzewania atmosfery (jest to tzw. zanieczyszczenie ciepłne – *thermal pollution*).

W XX wieku sprawność elektrowni węglowych wzrosła od 4 do 40%, z kolei zamiana lokomotyw parowych na spalinowe (silniki Diesla) przyczyniła się do czterokrotnego wzrostu sprawności zamiany energii chemicznej na mechaniczną. Wydajność konwersji kilku rodzajów energii przedstawiona jest w Tabeli 5. Ciągłe straty energii są bardzo duże w porównaniu z ilością wytwarzanej energii. Problem ten dotyczy zarówno sposobów wytwarzania energii i sposobów jej konwersji w urządzeniach stosowanych przez człowieka, jak i dostępu do różnych źródeł energii a także minimalizowania zanieczyszczeń powstających podczas procesu konwersji.

Tabela 5. Przykłady konwersji energii.

ENERGIA	światłna	chemiczna	cieplna	mechaniczna	elektryczna	kinetyczna
światłna	-	↑ fotosynteza, W<0,6%			↓ogniwo słoneczne W=10% ↓żarówka, W=4%	
chemiczna	↑ chemilumi nescencja	-	↑ Domowy piec gazowy, W=85%		↑ akumulator	
cieplna			-	↑Turbina parowa	↑termopara, W=7% ↓Grzałka elektryczna W=100%	
mechaniczna				-	↑Generator prądu, W=98%	↑ Silnik odrzutowy
elektryczna			↑Bojler parowy, W=88%	↑ Silnik elektryczny, W=60-90%	-	↑ generator prądu w kole zamachowym
kinetyczna						-

Zgodnie z dyrektywami Unii Europejskiej (dyrektywa nr 30/2003/EC) udział paliw alternatywnych powinien systematycznie wzrastać od 2% w 2005 roku do 5.75% w 2010 i 10% w 2020 roku. Wykorzystanie elektrowni wodnych, słonecznych, pływowych, wiatrowych i geotermalnych zależy jest od uwarunkowań geograficzno-geologicznych i nie zawsze jest opłacalne. Podobnie, stosowanie zaawansowanych technologii w celu wykorzystania efektu fotowoltaicznego nie osiągnęło jeszcze progu opłacalności pozwalającego na wykorzystanie tych źródeł energii na dużą skalę. W krajach leżących w umiarkowanej strefie klimatycznej powszechnie dostępnym surowcem energetycznym jest biomasa. Pojęcie biomasy definiowane jest w różny sposób.

Według definicji 1 są to *biodegradowalne frakcje produktów, odpadów i pozostałości z przemysłu rolno-spożywczego (w tym substancje pochodzenia roślinnego i zwierzęcego), z leśnictwa i przemysłu pochodnego, a także biodegradowalne frakcje odpadów komunalnych i przemysłowych.*

Według **definicji 2** są to *wszelkiego typu substancje będące efektem naturalnych procesów biologicznych i biochemicznych zachodzących w przyrodzie, stanowiące potencjalne źródła energii o ściśle określonych aplikacjach.*

Wydajność konwersji energii słonecznej przez rośliny nie jest duża i zazwyczaj wynosi kilkanaście setnych procenta (w trzcinie cukrowej sprawność konwersji osiąga maksymalną wartość 0.6%), jednak w naturze skala produkcji biomasy jest tak wielka, że potencjalnie jest ona największym źródłem energii.

Podstawowym odnawialnym surowcem jest drewno – jest to surowiec, który w 75% składa się z polisacharydów, w tym celulozy, i można z niego wyekstrahować m. in. taniny, pigmenty, terpeny, cukry, skrobię, pektyny, żywice, substancje klejące, węglowodory, kwasy karboksylowe, steroidy, etery, tłuszcze i woski. Drewno jest wykorzystywane na wielką skalę do produkcji całego szeregu innych użytecznych produktów - desek, sklejek, płyt wiórowych, papieru, metanolu, celofanu, tworzyw sztucznych, sztucznego jedwabiu, olejków terpenowych. Metanol zwany jest alkoholem drzewnym, ponieważ w przeszłości większość tego związku otrzymywana była w wyniku pirolizy (suchej destylacji) drewna. W społeczeństwach o mniejszym stopniu uprzemysłowienia spalanie drewna nadal jest podstawowym źródłem energii cieplnej.

**Paliwa wytworzone z biomasy nazywane są biopaliwami.** Podobnie jak biomasa, biopaliwa zaliczane są do odnawialnych źródeł energii. Stosowanie biopaliw jako domieszek do paliw kopalnych powoduje zmniejszenie zużycia ropy oraz przyczynia się do bardziej korzystnego zbilansowania dwutlenku węgla w skali globalnej, ponieważ dwutlenek węgla uwalniany w czasie spalania pochodzi z biomasy, która wcześniej tę samą ilość CO<sub>2</sub> związała w procesie fotosyntezy. Ponadto, w porównaniu z eksploatacją paliw kopalnych, użycie biopaliw zmniejsza ilość wydzielonych do atmosfery tlenków siarki i azotu. Chociaż do grupy biopaliw stałych zaliczamy takie rodzaje biomasy jak np. zbrykietowaną lub granulowaną słomę, trociny i inne przetworzone odpady roślinne, to w dalszej części zajmiemy się tylko biopaliwami ciekłymi i gazowymi.

Powszechnie stosowane biopaliwa ciekłe to **bioetanol** w mieszankach z benzyną silnikową, **biodiesel** zawierający estry metylowe w mieszankach z olejem napędowym, **biometanol** (jako komponent bądź paliwo otrzymane z biomasy), **bio –ETBE** otrzymany z bioetanolu (ETBE: *Ethyl tert-Butyl Ether*), **bio –MTBE** otrzymany z biometanolu (MTBE: *Methyl tert-Butyl Ether*) oraz **czyste oleje roślinne** spełniające wymagania umożliwiające ich stosowanie w silnikach. Przedrostek bio- wprowadzany jest w celu podkreślenia, że substancja pochodzi z biomasy. Nie ma natomiast żadnej chemicznej różnicy między etanolem czy metanolem syntetycznym a uzyskanym w drodze przetwarzania biomasy.

Przykładami biopaliw gazowych są **bio-gaz**, **Bio-DME** (DME: *Dimethyl Ether*) oraz **bio-wodór** – wszystkie otrzymywane z biomasy.

Poniżej podano najczęściej stosowane skróty literowe dla ciekłych biopaliw do silnika diesla.

**FAME** (ang. Fatty Acid Methyl Ester) – estry metylowe kwasów tłuszczowych produkowane z tłuszczów roślinnych i zwierzęcych.

**Biodiesel 100** – czyste FAME stosowane jako paliwo, które może zawierać dodatki uszlachetniające.

**Biodiesel n** – paliwo do silników diesla zawierające n % FAME.

**RME** (ang. Rapas Methyl Ester) – estry metylowe otrzymane z oleju rzepakowego.

Stosowanie Biodiesla 100 jest ograniczone ze względu na jego wady w porównaniu do oleju napędowego (ON). Biodiesel 100 ma bowiem wyższą cenę, niższą wartość opałową, wyższą lepkość, mniejszą odporność na utlenianie, zwiększona podatność na rozwój mikroorganizmów w porównaniu z (ON), a w spalinach podczas spalania FAME mogą być obecne akroleina i formaldehydu. Ponieważ FAME mają działanie rozpuszczające wobec gumowych elementów w silniku stosowanie ich jako paliw a nie jedynie dodatków do paliw w tradycyjnych silnikach jest znacznie ograniczone.

Ponadto uprawa roślin, z których wytwarzane są biopaliwa (szczególnie biodiesel i bioetanol) zajmuje coraz większe powierzchnie rolne i może być przyczyną zmniejszenia produkcji żywności, prowadząc do wzrostu cen podstawowych produktów spożywczych. Biopaliwa dają dziś ekwiwalent 1.5 miliona baryłki ropy naftowej dziennie, dlatego coraz bardziej niepokojące jest to, że ich produkcja staje się konkurencyjna w stosunku do produkcji żywności (wg Banku Światowego produkcja biopaliw odpowiada w 75% za dramatyczny wzrost cen żywności (o kilkadziesiąt procent!), który nastąpił w latach 2007-2008). Dalsze zwiększanie powierzchni upraw roślin jadalnych wykorzystywanych jedynie do otrzymywania biopaliw może spowodować katastrofę żywnościową. Wykorzystanie roślin jadalnych (czynnik niekorzystny) lub odpadów (czynnik korzystny) jest podstawą podziału na biopaliwa I, II i III generacji. Podział ten, uwzględniający wpływ produkcji biopaliw na gospodarkę materiałową, zamieszczono poniżej.

**BIOPALIWA PIERWSZEJ GENERACJI** to wymienione wcześniej:

- bioetanol powstały w procesie fermentacji,
- oleje roślinne otrzymane konwencjonalnymi metodami spełniające wymagania umożliwiające stosowanie w silnikach,
- biodiesel otrzymany z olejów metodą transestryfikacji,
- biodiesel otrzymany przez transestryfikację tłuszczów odpadowych,
- bio-gaz otrzymywany z odpadów rolniczych,
- Bio –ETBE otrzymany z bioetanolu oraz
- bio-MTBE otrzymany z biometanolu.

**BIOPALIWA DRUGIEJ GENERACJI** to biopaliwa powstałe na bazie biomasy i surowców odpadowych nieprzydatnych w przemyśle spożywczym, leśnym itd. Zaliczane do nich są:

- bioetanol powstały z lignocelulozy (zaawansowana hydroliza i fermentacja),
- biopaliwa syntetyczne powstałe w wyniku zgazowania / upłynnienia biomasy,
- biodiesel otrzymany przez rafinację odpadowych olejów roślinnych,
- bio-gaz otrzymywany przez zgazowanie lignocelulozy,

- wodór powstały w wyniku zgazowania lub procesów biologicznych.

#### **BIOPALIWA TRZECIEJ GENERACJI**

- metanol otrzymywany przez zgazowanie lignocelulozy,
- wodór powstały w wyniku zgazowania lignocelulozy.

W Polsce istnieją regulacje prawne dotyczące dodawania biokomponentów do benzyn. Nie można dodawać metanolu, etanol może być obecny w paliwie w ilości nie większej niż 10% objętościowych a alkohole wyższe w ilości nie większej niż 0,1% v/v. Benzyna zawierająca 10% etanolu spala się emitując o 2% mniej substancji toksycznych w tym o 10% mniej CO niż benzyna zawierająca 10% eteru metylowo-*tert*-butylowego, ale gorsze są wskaźniki wydzielania tlenków azotu: w wyniku spalania benzyny zawierającej 10% etanolu zawartość NO<sub>x</sub> w spalinach wzrasta o 14%. Oleje silnikowe mogą zawierać estry kwasów tłuszczowych w ilości nie większej niż 5% objętościowych.

|



## TLUSZCZE

(zalecana literatura: Morrison, Boyd: *Chemia organiczna*, rozdz. 33)

Definicja lipidów jest bardzo ogólna: według najstarszej definicji są to substancje naturalne (biocząsteczki) rozpuszczalne w rozpuszczalnikach niepolarnych (tłuszczowych), takich jak aceton, chloroform, eter i benzen, natomiast nierozpuszczalne w wodzie. Takie ogólne sformułowanie obejmuje zatem nie tylko kwasy karboksylowe (nazywane kwasami tłuszczowymi) i ich estry, ale również steroidy, terpeny czy karotenoidy.

Jako składniki komórek, lipidy pełnią istotne funkcje: są materiałem strukturalnym (w błonach i organellach komórkowych), materiałem zapasowym (odpowiadają również za izolację termiczną), czynnikiem transportującym inne składniki pożywienia w organizmie, oraz materiałem służącym do syntezy innych biocząsteczek. Niektóre substancje zaliczane do grupy lipidów są ważnym elementem układu nerwowego, gdzie pełnią funkcję przekaźników sygnałów nerwowych. Oprócz funkcji składnika komórek, lipidy (zwane tłuszczami) pełnią inną ważną funkcję: są najbardziej wydajnym źródłem energii w pożywieniu. Jeden gram tłuszczu to około 38 kJ podczas gdy 1 g białka lub 1 g cukrów to około 17 kJ.

Istnieje wiele klasyfikacji lipidów, np. podział na lipidy roślinne i zwierzęce, podział na lipidy nasycone i nienasycone, ciekłe (potocznie: oleje roślinne) i stałe (potocznie: tłuszcze zwierzęce). Ze względu na budowę chemiczną wyróżnione są następujące grupy lipidów:

### I. Lipidy proste, do których należą:

- a) lipidy właściwe (są to estry kwasów tłuszczowych i alkoholi w tym także triacyloglicerole czyli estry kwasów tłuszczowych i gliceryny,
- b) woski (estry kwasów tłuszczowych i długołańcuchowych alkoholi tłuszczowych).

### II. Lipidy złożone:

- a) fosfolipidy (estry kwasów tłuszczowych i glicerolu zawierające reszty kwasu fosforowego),
- b) glikolipidy (estry kwasów tłuszczowych i glicerolu zawierające resztę cukrową).

### III. Lipidy izoprenowe:

- a) steroidowe,
- b) karotenoidy.

### IV. Pochodne lipidów (w tym składniki tłuszczowe tworzące lipidy, czyli kwasy tłuszczowe, alkohole tłuszczowe).

Podstawowymi składnikami większości tłuszczów są triglicerydy, czyli estry kwasów tłuszczowych i gliceryny. Skład kwasów tłuszczowych jest charakterystyczny dla danego tłuszczu i decyduje o jego parametrach fizykochemicznych. Kwasy tłuszczowe są zazwyczaj prostolańcuchowe i, z wyjątkiem kwasu propanowego i pentanowego, posiadają parzystą liczbę atomów węgla.

Przyjęło się używać nazw zwyczajowych: kwas laurynowy, mirystynowy, palmitynowy, stearynowy, behenowy, natomiast nazwy systematyczne zawierają w sobie słowo kwas + długość łańcucha + końcówkę -owy, np. kwas oktadekanowy, kwas dodekanowy. Nazwy nasyconych kwasów tłuszczowych podane są w Tabeli 6.

Nienasycone kwasy tłuszczowe zawierają jedno lub więcej wiązań podwójnych i w olbrzymiej większości są to wiązania w konfiguracji E (*cis*). W użyciu są nazwy zwyczajowe tych kwasów, natomiast w nazwach systematycznych podane są numery atomów węgla (licząc od grypy karboksylowej) przy których występuje wiązanie podwójne. Przykłady nazw nienasyconych kwasów tłuszczowych podane są w Tabeli 7.

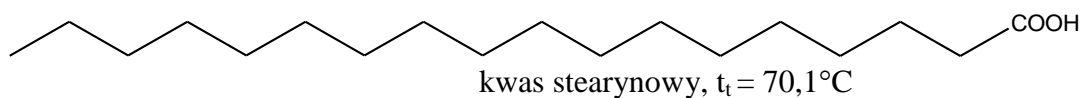
Tabela 6. Nazwy i symbole nasyconych kwasów tłuszczowych.

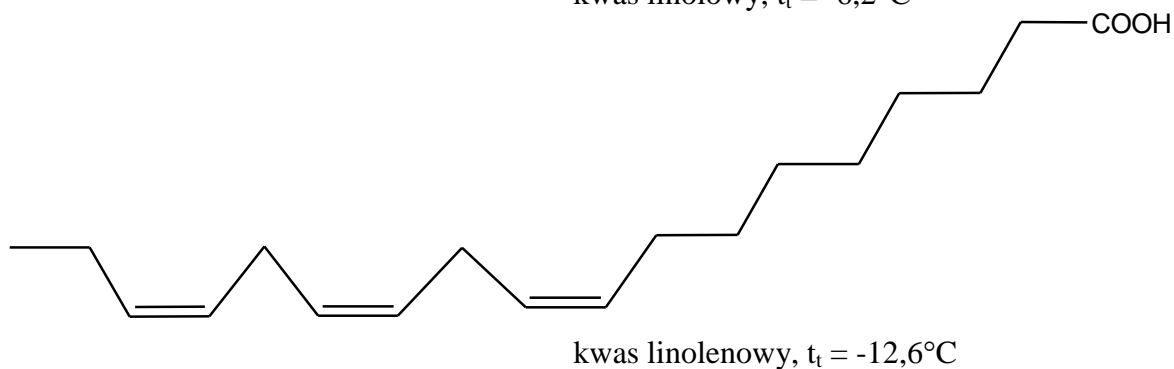
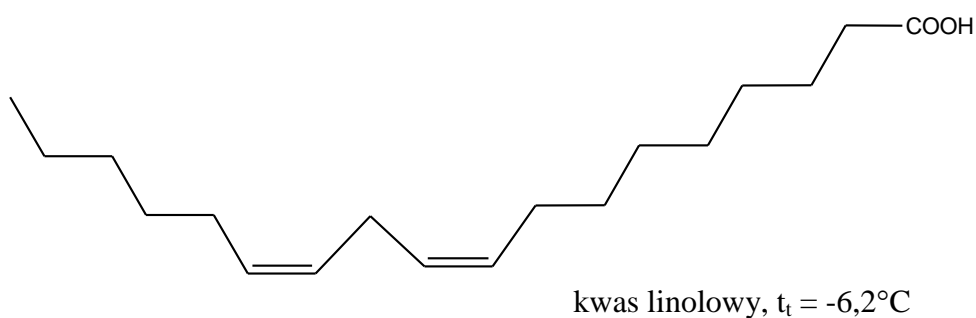
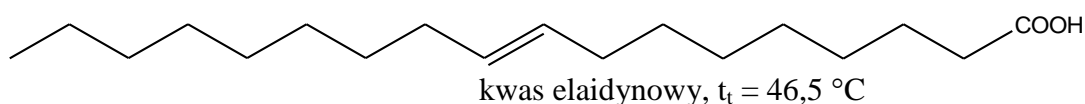
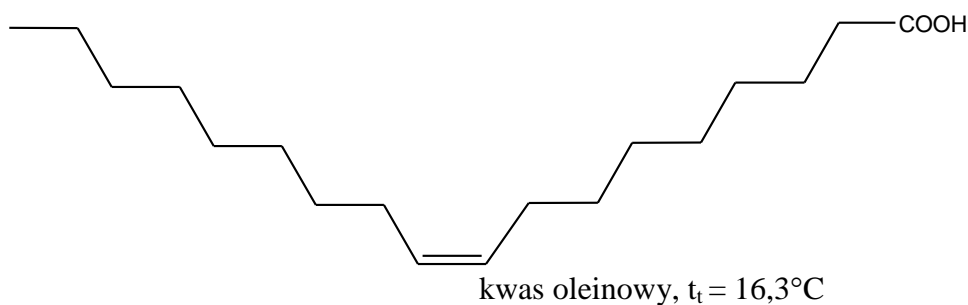
Liczba atomów węgla	Nazwa systematyczna	Nazwa zwyczajowa	Symbol
4	butanowy	masłowy	4:0
6	heksanowy	kapronowy	6:0
8	oktanowy	kaprylowy	8:0
10	dekanowy	kaprynowy	10:0
12	dodekanowy	laurynowy	12:0
14	tetradekanowy	mirystynowy	14:0
16	heksadekanowy	palmitynowy	16:0
18	oktadekanowy	stearynowy	18:0
20	ikozanowy	arachidowy	20:0
22	dokozanowy	behenowy	22:0

Tabela 7. Nazwy i symbole nienasyconych kwasów tłuszczowych.

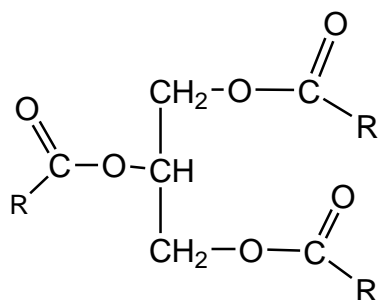
Liczba atomów węgla	Nazwa systematyczna	Nazwa zwyczajowa	Symbol
	jednonienasycone		
14	<i>cis</i> -9-tetradecenowy	oleomirystynowy	14:1
16	<i>cis</i> -9-heksadecenowy	oleopalmitynowy	16:1
18	<i>cis</i> -9-oktadecenowy	oleinowy	18:1(9)
18	<i>trans</i> -9-oktadecenowy	elaidynowy	
18	<i>trans</i> -11-tetraadecenowy	wakcenowy	18:1(11)
20	<i>cis</i> -9-ikozenowy	gadoleinowy	20:1(9)
22	<i>cis</i> -13-dokozenowy	erukowy	22:1(13)
22	<i>trans</i> -9-dokozenowy	brasydynowy	
	wielonienasycone		
18	<i>cis,cis</i> -9,12-oktadekadienowy	linolowy	18:2(9,12)
18	all <i>cis</i> -9,12,15-oktadekatrienowy	linolenowy	18:3(9,12,15)
20	all <i>cis</i> -5,8,11,14-eikozatetraenowy	arachidonowy	20:4(5,8,11,14)
20	all <i>cis</i> -5,8,11,14,17-eikozapentaenowy	timnodonowy	
22	all <i>cis</i> -4,7,10,13,16,19-dokozapentaenowy	klupanodowy	22:6(4,7,10,13,16,19)

Obecność i konfiguracja wiązań podwójnych ma silny wpływ na temperaturę topnienia kwasu tłuszczowego (oraz na temperatury przejść fazowych tłuszczów zawierających kwasy tłuszczowe). Przykładowo, dla osiemnastowęglowych kwasów tłuszczowych temperatury topnienia zmieniają się od -13 do +70°C:

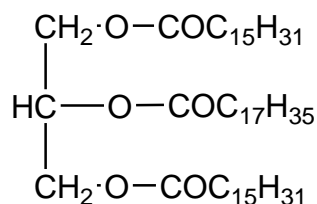




Kwasy tłuszczowe tworzą z gliceryną estry zwane triglicerydami:



triacyloglicerol

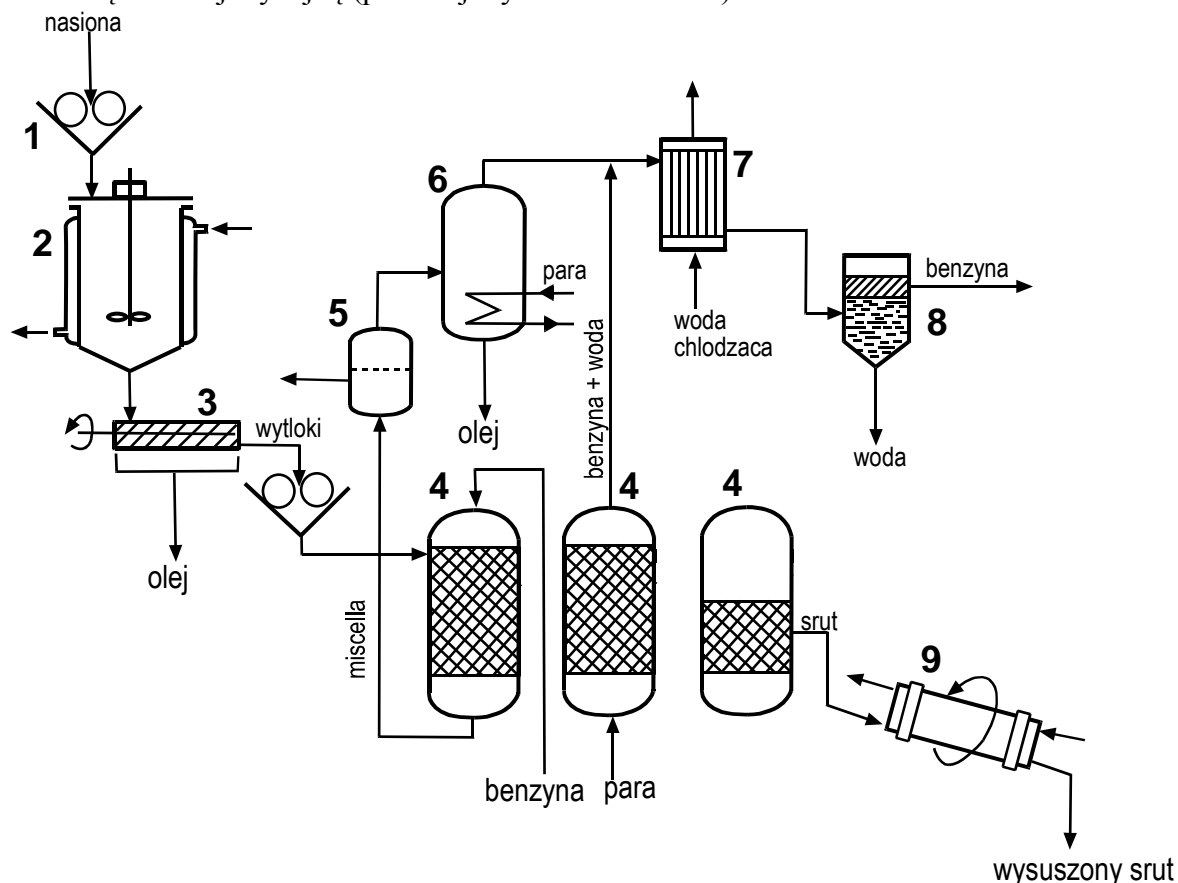


dipalmitoilo-stearoilo-glicerol  
(1,3-dipalmitoilo-2-stearoilo-*sn*-glicerol)

Większa zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych w tłuszczach roślinnych sprawia, że mają one niższą temperaturę topnienia, w temperaturze  $15^\circ\text{C}$  są ciekłe i zwyczajowo nazywane są olejami. Tłuszcze zwierzęce mają większy udział nasyconych kwasów tłuszczowych i są w temperaturze pokojowej stałe.

Źródłem olejów roślinnych są nasiona i owoce roślin oleistych takich jak np. rzepak, słonecznik, soja, kukurydza, oliwki, mak, len, bawełna. Triglicerydy wyizolowane z roślin zawierają kilka procent kwasów nasyconych, pozostałe reszty kwasowe pochodzą od kwasów tłuszczowych jedno i wielonienasyconych. Duża zawartość kwasów wielonienasyconych (w tym posiadających sprzężone wiązania  $C=C-C=C$ ) w olejach tungowym, konopnym, lnianym, powoduje, że oleje te posiadają właściwości powłokotwórcze - są to tzw. oleje schnące wykorzystywane do produkcji klejów, lakierów i powłok. Nazwa „linoleum” pochodzi od oleju lnianego, który jest sieciowany w procesie oksydatywnej polimeryzacji.

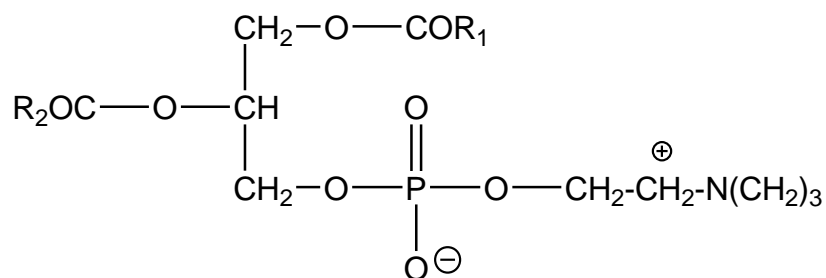
Oleje roślinne są otrzymywane w wyniku wytłaczania lub ekstrakcji. Metody te mogą być łączone, np. pozostałość po wytłoczeniu poddawana jest ekstrakcji. Nasiona lub owoce są pozbawiane twardych łusek, suszone, rozdrabniane lub mielone (przed tłoczeniem) lub płatkowane (w przypadku ekstrakcji). Tłoczenie oleju odbywa się w prasach - za pierwszym razem wyciskane jest około 50% oleju (olej pierwszego tłoczenia - najwyższej jakości) a wytloki są ponownie rozdrabniane, podgrzewane i tłoczone, co prowadzi do otrzymania oleju końcowego tłoczenia. Wytloki zawierające jeszcze ok. 5% tłuszczu oraz białko i węglowodany przeznaczone są na paszę. W metodzie ekstrakcyjnej stosowane są niskowrzące rozpuszczalniki węglowodorowe, które następnie są odparowywane. Ekstrakcja jest metodą bardziej wydajną (pozostaje tylko 1% tłuszczu).



Rysunek 6. Schemat otrzymywania oleju metodą ekstrakcyjną z wstępnym tłoczeniem. 1-łamacze i walce służące do rozdrabniania, 2-podgrzewacz, 3- prasa ślimakowa, 4- ekstraktory, 5- filtr, 6-urządzenie do destylacji rozpuszczalnika, 7-skrapacz / wymiennik ciepła, 8- rozdzielacz, 9 - suszarka bębnowa (za: R. Bogoczek, E. Kociołek-Balawejder: *Technologia chemiczna organiczna*, rozdz. 2, WAE, Wrocław 1992).

Oleje otrzymane obydwoma metodami (przez tłoczenie i ekstrakcję) zawierają wiele substancji niepożądanych, takich jak substancje śluzowate, substancje barwiące, białka, lecytynę, wolne kwasy tłuszczowe i dlatego muszą być oczyszczane (rafinowane). Kolejno przeprowadzane są odszlamowanie i odśluzowanie (mające na celu usunięcie lecytyny i

innych substancji śluzowatych). Lecytyna jest fosfolipidem, diacyloglicerydem zawierającym resztę kwasu fosforowego i cholinę:



Lecytyna wykorzystywana jest jako emulgator w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym (np. jako składnik czekolady).

Po odszlamowaniu prowadzone jest odkwaszanie, polegające na chemicznym (zobojętnienie lub estryfikacja) lub fizykochemicznym (oddestylowanie) usunięciu wolnych kwasów tłuszczowych. Końcowymi etapami są odbarwienie (dekoloryzacja) polegające na adsorpcji substancji barwiących oraz odwanianie (dezodoryzacja) olejów poprzez oddestylowanie substancji zapachowych w destylacji z parą wodną.

Rafinacja olejów technicznych nie musi spełniać tak zastrzonych norm jak olejów przeznaczonych do celów spożywczych. Do rafinacji oleju technicznego jest używany stężony kwas siarkowy, który usuwa substancje białkowe, fosforoorganiczne, śluzowate i żywiczne.

## ANALIZA TECHNICZNA PALIW i TŁUSZCZÓW

W poprzedniej części opisano już pewne parametry stosowane do opisu właściwości fizykochemicznych paliw: ciepło spalania, wartość opałową, temperaturę zapłonu, temperaturę palenia, dolną i górną granicę wybuchowości, liczbę oktanową i liczbę cetanową.

Parametrami fizycznymi charakteryzującymi zarówno tłuszcze jak i paliwa są **temperatura topnienia i krzepnięcia**. Ponieważ paliwa oraz tłuszcze nie są substancjami jednorodnymi, przejścia fazowe ciecz  $\rightleftharpoons$  ciało stałe mogą następować w przedziale temperatur znacznie szerszym niż dla substancji jednorodnych. Tłuszcze i woski poddane powolnemu ogrzewaniu najpierw mięknią, potem stają się mętną cieczą a na końcu cieczą klarowną. Powolne oziębianie takiej cieczy powoduje bardzo powolne krzepnięcie, którego temperatura nie jest tożsama z temperaturą topnienia. W związku z tymi zjawiskami wyznaczany jest cały szereg temperatur: temperatura mięknięcia, temperatura kropli, temperatura topnienia w kapilarze, temperatura mętnienia i krzepnięcia oraz temperatura twarzenia. Parametry te są pomocne przy identyfikacji tłuszczy, kontroli procesu ich utwardzania, oraz przy badaniu właściwości wosków. Temperatura krzepnięcia jest istotnym parametrem opisującym termiczne zachowanie paliw i biopaliw podczas ich przechowywania, transportu (przesyłanie rurociągiem, przewożenie w cysternach) i eksploatacji w niskich temperaturach.

Kolejnym parametrem jest **gęstość** [ $\text{g cm}^{-3}$  lub  $\text{kg dm}^{-3}$ ] niekiedy błędnie utożsamiana z **ciężarem właściwym** (stosunkiem ciężaru do objętości, wyrażonym w  $\text{N / m}^3$ ). Gęstość (oznaczona symbolem  $\rho$  lub  $d$ ) wyznaczana jest w ściśle określonej temperaturze przy pomocy areometru, wagi hydrostatycznej lub piknometru, a otrzymana wartość gęstości musi być zawsze uzupełniona o informację na temat temperatury, w jakiej dokonano pomiaru.

Objętość jest silnie zależna od temperatury, proces zmiany objętości występuje w zakresie temperatur, w których nie zachodzą przemiany fazowe jak i podczas tych przemian. **Dylatacja objętościowa** to jednostkowa zmiana objętości zachodząca pod

wpływem ogrzewania badanej substancji. Dla tłuszczów dylatację wyznacza się w granicach temperatury topnienia, gdy zachodzi przemiana z fazy stałej w ciekłą.

**Lepkość** jest parametrem wyrażającym siłę wewnętrznego tarcia cząsteczek płynu<sup>2</sup> będącego w ruchu. Charakteryzuje opór wewnętrzny płynu przeciwko płynięciu. Dla danego płynu w określonej temperaturze lepkość jest wielkością stałą. Wyznaczamy ją w oparciu o równanie Newtona (zwane też równaniem lepkości), zgodnie z którym naprężenia styczne powstające podczas ruchu płynu są wprost proporcjonalne do wytworzonego gradientu prędkości (powstałe naprężenia mają przeciwny zwrot do kierunku ruchu płynu):

$$\tau = -\eta \frac{du}{dx}$$

Siła potrzebna do zrównoważenia powstających w układzie naprężeń stycznych wynosi:

$$F = -\tau A$$

$$F = \eta A \frac{du}{dx}$$

gdzie  $A$  jest polem powierzchni przesuujących się warstw płynu a  $\eta$  jest współczynnikiem **lepkości dynamicznej (lepkości bezwzględnej)**. Jednostką lepkości bezwzględnej jest puaz: 1 puaz (P) =  $1 \text{ g} \times \text{cm}^{-1} \times \text{s}^{-1} = 0,1 \text{ N} \times \text{m}^{-2} \times \text{s}^{-1} = 0,1 \text{ Pa} \times \text{s}$  (Pa  $\times$  s jest jednostką w układzie SI). Lepkość wody w temp. 20°C pod ciśnieniem 1 atm. wynosi 0,01 puaza. Odwrotnością lepkości dynamicznej jest płynność ( $\phi = 1/\eta$ ). Stosunek lepkości bezwzględnej do gęstości to **lepkość kinematyczna** (oznaczona symbolem  $\nu$ ), której jednostką w układzie SI jest:  $\text{m}^2 \times \text{s}^{-1}$  a w układzie CGS 1 stokes (1St =  $10^{-4} \text{ m}^2 \times \text{s}^{-1} = \text{cm}^2 \times \text{s}^{-1}$ ). Współczynnik lepkości jest parametrem o dużym znaczeniu praktycznym podczas rozpatrywania wielu zagadnień fizykochemicznych, hydrotechnicznych, technologicznych (np. problemy transportu płynów, mieszania cieczy w reaktorach).

Wzrost ciśnienia powoduje zmniejszenie odległości między cząsteczkami a zatem zwiększenie lepkości – dla ciśnień do 2000 atm. wzrost lepkości cieczy jest liniowy wraz ze wzrostem ciśnienia. Inaczej jest z lepkością roztworów, w których występują silne oddziaływania między rozpuszczalnikiem a rozpuszczoną substancją. Gdy rozpuszczona substancja „porządkuje” strukturę rozpuszczalnika (np. polimery, białka i liofilowe koloidy wiążą dużo cząsteczek rozpuszczalnika), to wytworzone struktury wewnętrzne powodują dodatkowy wzrost lepkości. Jest to lepkość strukturalna,  $\eta_{\text{strukt}}$ , która razem z lepkością normalną, newtonowską ( $\eta_{\text{N}}$ ) składa się na lepkość roztworu:  $\eta = (\eta_{\text{N}} + \eta_{\text{strukt}})$ .

Równanie Newtona stosowane jest tylko dla tzw. płynów newtonowskich, czyli płynów, których lepkość nie zależy od prędkości ruchu.

### **Chemiczna analiza tłuszczów**

Współczesne metody analizy chemicznej pozwalają na szybkie i dokładne określenie składu kwasów tłuszczowych. Można zastosować chromatografię gazową po uprzedniej derywatywacji trudnolotnych triglicerydów do estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Inną metodą analityczną jest wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC). Pomimo szerokiego stosowania tych instrumentalnych metod ciągle jeszcze są wykonywane proste analizy miareczkowe pozwalające szybko oznaczyć całkowitą ilość kwasów tłuszczowych, zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych, jakość tłuszczu, stopień utlenienia

---

<sup>2</sup> Płynem nazywana jest każda substancja przyjmująca kształt naczynia, w którym się znajduje. Płynami są gazy, ciecze oraz układy heterofazowe – piany, emulsje, zawiesiny i pasty.

mieszaniny, zawartość glicerolu oraz zawartość substancji niezmydlających się. W skrócie omówione zostaną te parametry, które ciągle są stosowane do charakteryzacji tłuszczów.

W tłuszczu zawsze występuje pewna zawartość wolnych kwasów tłuszczowych. Jest to efekt enzymatycznego lub nieenzymatycznego rozpadu triglicerydów i im dłuższy jest okres przechowywania tłuszczu, tym większe jest stężenie wolnych kwasów tłuszczowych. Zawartość wolnych kwasów tłuszczowych określa **liczba kwasowa** (LK) – ilość miligramów wodorotlenku potasowego potrzebna do zobojętnienia wolnych kwasów tłuszczowych znajdujących się w 1 g badanej substancji tłuszczowej. Wyznaczenie LK polega na alkalimetrycznym miareczkowaniu roztworu tłuszczu w mieszaninie etanol-eter etylowy. Jest to jedno z najczęściej przeprowadzanych oznaczeń.

**Substancje niezmydlające się** to takie składniki tłuszczu, które są nierozpuszczalne w wodzie nawet pod wpływem alkaliów (nie tworzą mydeł). Zawartość takich substancji w tłuszczach naturalnych nie powinna przekraczać 1.5%, w woskach jest ich znacznie więcej. Oznaczanie substancji niezmydlających się polega na ogrzewaniu pod chłodnicą zwrotną określonej ilości tłuszczu z alkoholowym roztworem KOH aż do całkowitego rozpuszczenia, a następnie dodaniu wody do osiągnięcia stężenia 50% i ekstrakcji frakcji nierozpuszczalnej w wodzie za pomocą eteru naftowego. Po odparowaniu eteru ważona jest pozostała część stanowiąca frakcję niezmydlającą się.

**Liczba zmydlenia** (LZ) to ilość miligramów KOH potrzebna do całkowitego zmydlenia wolnych i związanych kwasów tłuszczowych zawartych w jednym gramie substancji tłuszczowej. Wyznaczana jest poprzez działanie nadmiarem ługu potasowego na tłuszcz w wyższej temperaturze:



i odmiareczkowanie nieprzereagowanego KOH. LZ zawiera w sobie wartość zużytą na zmiareczkowanie wolnych kwasów tłuszczowych (czyli liczbę kwasowa, LK), natomiast liczba miligramów KOH potrzebna do reakcji z kwasami tłuszczowymi związanymi w formie triglicerydów nazywana jest **Liczbą Estrową**, LE:

$$LZ = LE + LK.$$

Zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych jest wyznaczana na podstawie liczb charakterystycznych takich jak liczba jodowa, rodanowa, sześciobromowa i dienowa. **Liczba jodowa** (LJ) to liczba gramów jodu, jaką przyłącza 100 g badanego tłuszczu. Parametr ten informuje o całkowitej ilości wiązań podwójnych (zarówno w kwasach jedno- jak i wielonienasyconych). Liczba rodanowa, sześciobromowa i dienowa pozwalają na określenie zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych

## PRODUKCJA ESTRÓW METYLOWYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH

Roczne zapotrzebowanie na olej napędowy w Polsce wynosi 7290 tys. m<sup>3</sup> i, zgodnie ze wspomnianą wcześniej dyrektywą 30/2003/EC, udział biopaliw w oleju powinien w 2010 roku osiągnąć 5.75%, co oznacza zapotrzebowanie na 445 tys. m<sup>3</sup> biokomponentów rocznie. Pomimo wysokiej wartości opałowej tłuszcze roślinne nie mogą być bezpośrednio stosowane jako paliwa silnikowe ponieważ triglicerydy mają zbyt wysoką temperaturę zapłonu i zbyt dużą lepkość a ich domieszkowanie do paliw spowodowałoby zablokowanie filtrów, zatarcie i zniszczenie silnika. Również oleje roślinne nie mogą być stosowane w silnikach o samoczynnym zapłonie ponieważ są mniej lotne od oleju napędowego (w temperaturze 350°C zaczynają się rozkładać zamiast odparowywać), ich lepkość kinematyczna jest około

dziesięciokrotnie większa od lepkości olejów napędowych a liczba cetanowa wynosi 32-36 (olej rzepakowy) (zgodnie z polskimi normami LC>50). . W celu otrzymania biokomponentu do olejów napędowych konieczna jest modyfikacja triglicerydów do estrów metylowych kwasów tłuszczowych nazywanych akronimicznie FAME (*Fatty Acids Methyl Esters*). Estrы metylowe kwasów tłuszczowych, stosowane samodzielnie jako paliwo, nazywane są biodieslem. Określenie biodiesel odnosi się również do oleju napędowego, którego jednym z komponentów są FAME. Surowcem do produkcji FAME są tanie i łatwo dostępne w danym regionie geograficznym oleje roślinne: olej rzepakowy (w Polsce), sojowy (w USA), słonecznikowy, bawełniany, kukurydziany, palmowy oraz oleje odpadowe.

W Polsce najczęściej uprawianą rośliną oleistą jest rzepak. Olej rzepakowy stosowano w krajach azjatyckich i śródziemnomorskich już w zamierzchłych czasach jako środek do lamp oliwnych. Uprawy rzepaku w Europie prowadzi się od XIII wieku, lecz popularność oleju rzepakowego wzrosła dopiero wraz z rozwojem maszyn parowych, do których potrzebny był jako smar. Bardzo rzadko stosowano olej rzepakowy jako produkt spożywczy. Zwiększenie plenności rzepaku, polepszenie właściwości sensorycznych oraz redukcja zawartości szkodliwego dla zdrowia kwasu erukowego spowodowała intensyfikację upraw tej rośliny i wzrost światowej produkcji oleju. Obecnie rzepak jest zaliczany do pięciu surowców olejarskich o największej produkcji (wyrażonej masą komponentu). W Polsce do celów spożywczych produkowany jest olej rzepakowy niskoerukowy (podwójnie ulepszony - oznaczony symbolem 00, co oznacza zawartość kwasu erukowego poniżej 2%). Z technicznego punktu widzenia jest on cennym tłuszczem roślinnym o wysokiej zawartości kwasu oleinowego (18:1) i ma zastosowanie jako tłuszcz spożywczy i olej techniczny, używany w przemyśle chemicznym jako surowiec do produkcji biopaliw. Skład tłuszczowy oleju rzepakowego przedstawiono w Tabeli 8.

Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) oleju rzepakowego spełniają wymagania normy europejskiej, która precyzuje, że:

- zawartość siarki powinna wynosić nie więcej niż 10 mg/kg nasion,
- liczba jodowa FAME powinna być nie wyższa niż 120,
- maksymalna zawartość kwasu linolenowego to 12 %,
- kwasów o liczbie wiązań podwójnych >4 powinno być mniej niż 1% wagowy.

Tabela 8. Skład tłuszczowy oleju rzepakowego.<sup>3</sup>

Kwas tłuszczowy	Zawartość procentowa kwasów tłuszczowych	
	Rzepak ozimy	Rzepak jary
Palmitynowy i stearynowy	4-6	5-6
Ole i nowy	56-68	58-67
Linolowy	18-22	18-22
Linolenowy	10-12	8-11
Eikozenowy	1-2	1-2
Erukowy	0-2	0-0.5

Wartość opałowa estrów oleju rzepakowego (37.5 MJ/kg) jest znacznie wyższa od wartości opałowej etanolu i metanolu (odpowiednio 25.0 i 19.5 MJ/kg) i porównywalna do wartości opałowej oleju napędowego (42.4 MJ/kg).

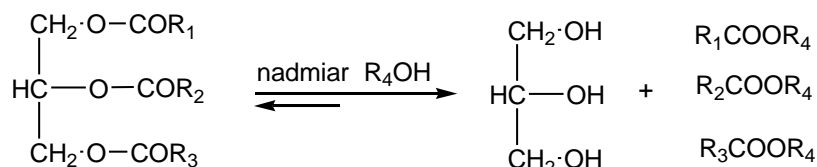
Zastosowanie FAME jako biokomponentów prowadzi do otrzymania olejów napędowych o wysokiej liczbie cetanowej i lepszych właściwościach smarnych niż tradycyjne

<sup>3</sup> Wałkowski T.: Uprawa rzepaku źródłem energii odnawialnej, *Rzepak - Biopaliwa*, wydanie 2, str. 24-30, Warszawa, 2006.



oleje mineralne. Biodiesel spala się wydzielając mniej tlenu węgla i ditlenku siarki. Wadami są gorsze właściwości niskotemperaturowe biopaliwa, oddziaływanie z elementami gumowymi i z tworzywami sztucznymi, możliwość korodowania powłok malarskich, podatność na skażenia mikrobiologiczne, higroskopijność, możliwość obecności metanolu i glicerolu.

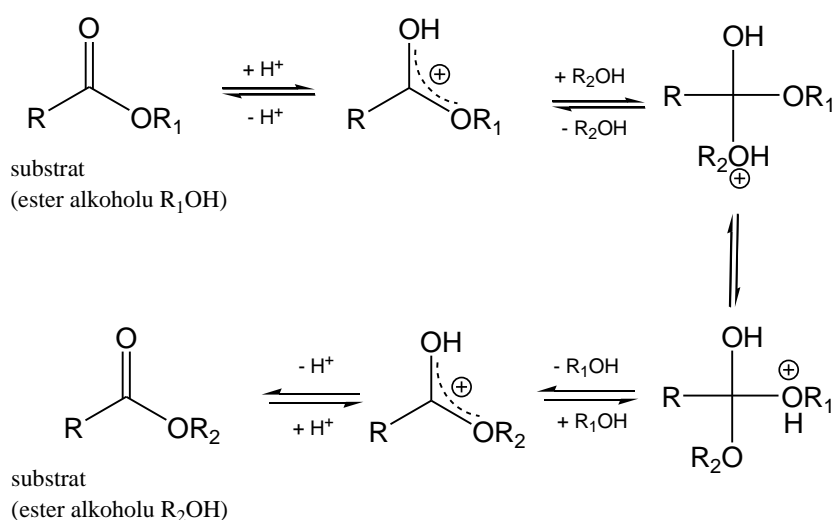
FAME otrzymywane są w procesie transestryfikacji oleju rzepakowego metanolem. Reakcja transestryfikacji (alkoholizy) polega na równowagowym wypieraniu z grupy estrowej reszty jednego alkoholu przez inny alkohol:



Proces ten może być również katalizowany enzymatycznie za pomocą lipaz. Lipazy syntezowane są przez różne szczepy drożdży, pleśni czy bakterii (*Candida antarctica*, *Candida rugosa*, *Candida cylindracea*, *Rhizomucor miehei*, *Aspergillus niger*, *Pseudomonas pseudomalle*, *Bacillus fluorescens*, *Bacillus piocyanus*)<sup>4</sup> a optymalne warunki transestryfikacji to temperatura 30-37°C i pH 7-8.

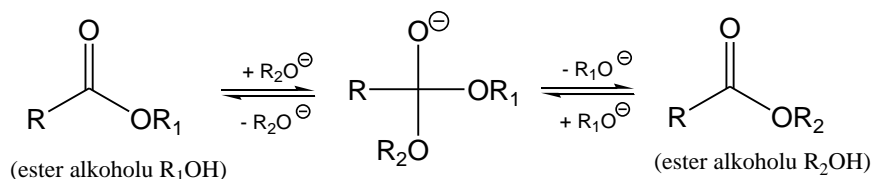
Transestryfikacja nieenzymatyczna może być katalizowana kwasem lub zasadą. Alkoholiza w środowisku zasadowym przebiega szybko w temperaturze otoczenia, natomiast alkoholiza w środowisku kwaśnym wymaga ogrzewania do 100°C lub do temp. wrzenia metanolu lub etanolu (w zależności od tego czy prowadzona jest metanoliza czy etanoliza). W temperaturze powyżej 250°C nie jest konieczne stosowanie katalizatora gdyż szybkość procesu jest znaczna.

Transestryfikacja katalizowana kwasem przebiega przez etapy protonowania estru i przyłączania alkoholu do kationu. Każdy z tych etapów jest odwracalny, dlatego kierunek reakcji zależy od stosunków molowych substratów i produktów:



<sup>4</sup> Lipazy są stosowane w przemyśle spożywczym do wytwarzania estrów wpływających na sensoryczne właściwości produktów. Octan izoamylu (smak bananowy), maślan metylu (smak ananasowy), propionian metylu (smak owocowy), estry toluilu (aromat miodowy), octan cytronellylu (aromat różany), octan terpinylu (aromat owocowy) są wytwarzane za pomocą lipaz. Estry te nadają odpowiedni aromat i smak napojom, sokom, nektarom, dżemom i ciastkom. Lipazy są stosowane szeroko w przemyśle mleczarskim – smak i zapach serów twardych pochodzi od kwasów krótkołańcuchowych uwolnionych przez lipazy.

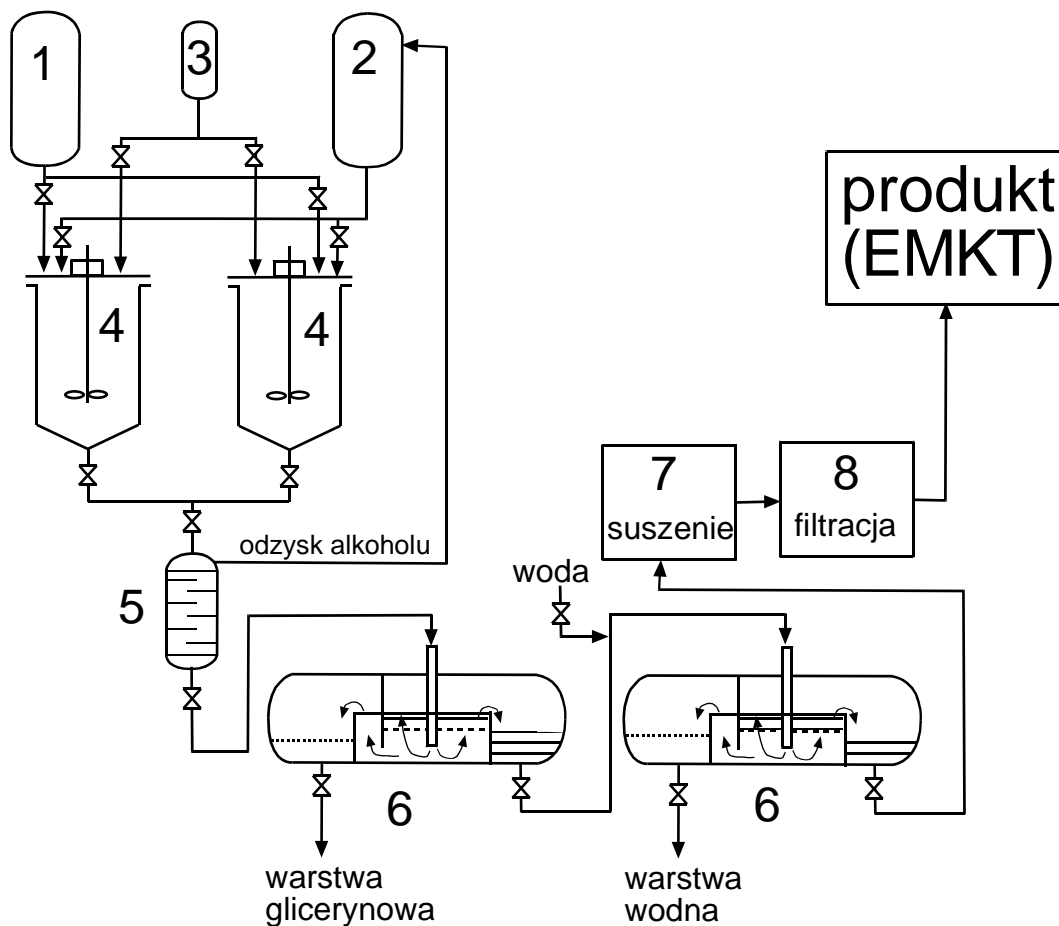
W środowisku zasadowym ester jest atakowany przez alkohol:



Również w tym przypadku każdy etap jest odwracalny a wydajność procesu zależy od stosowania nadmiaru alkoholu.

W przemysłowej metodzie transestryfikacji oleju rzepakowego metanolem stosowana jest temperatura wyższa od temperatury otoczenia, co powoduje lepszą wzajemną rozpuszczalność oleju (i estrów metylowych) oraz metanolu. Początkowo proces przebiega w dwóch fazach, lecz po wytworzeniu pewnej ilości estrów układ staje się homogeniczny. Katalizatorem jest zazwyczaj wodorotlenek potasu a szybkość alkoholizy rośnie wraz ze wzrostem stężenia KOH.

Produkcja FAME metodą transestryfikacji (alkoholizy) wobec katalizatorów alkalicznych składa się z szeregu etapów: rafinacji surowego oleju, dwuetapowej transestryfikacji właściwej, przemywania roztworem kwasu siarkowego, przemywania wodą oraz suszenia. Ponieważ metanoliza jest procesem równowagowym, wydajność zależy od stosunku stechiometrycznego metanol – triglicerydy oraz od zawartości wody w reaktorze. W praktyce nie warto stosować zbyt dużego nadmiaru metanolu – lepiej jest prowadzić proces dwustopniowo, za każdym razem usuwając frakcję zawierającą glicerol i dodając niewielki nadmiar stechiometryczny metanolu. Produktami reakcji są estry metylowe, glicerol i mydła. Rysunek 7 przedstawia schematycznie proces wytwarzania FAME z oleju rzepakowego w układzie dwóch reaktorów pracujących naprzemiennie.



Rysunek 7. Schemat wytwarzania FAME (pol. EMKT) w sposób ciągły: 1-zbiornik oleju, 2-zbiornik alkoholu, 3-zbiornik z metanolem i roztworem katalizatora (KOH lub NaOH), 4-reaktory pracujące naprzemiennie, 5-oddestylowanie metanolu, 6-rozdzielacze fazowe, w pierwszym rozdzielaczu następuje odseparowanie warstwy wodno-glicerynowej od warstwy olejowej a w drugim przemywanie wodą, neutralizacja alkaliów i odseparowanie warstw, 7, 8 -blok osuszania (siarczanem sodu, żelazem krzemionkowym) i filtrowania.