

Łukasz Jęczmionek
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Odpadowe oleje roślinne jako surowiec do otrzymywania biokomponentów II generacji

Wstęp

Odpadowe oleje roślinne powstają na skutek ich różnorodnego użytkowania – twierdzenie tyleż trywialne, co oczywiste, jest jednak mało precyzyjne. Pod terminem „użytkowanie olejów naturalnych” można rozumieć zarówno bezpośrednie spożywanie olejów naturalnych, czy też wykorzystanie ich do przygotowania potraw, jak również stosowanie olejów w celach technicznych (np. spalanie [15]), a także ich przeróbkę chemiczną [27]. Istnieją zatem sposoby wykorzystania olejów tłuszczowych będące zarazem metodami ich utylizacji. Użytkowanie olejów naturalnych nie związane z ich równoczesną utylizacją wiąże się jednak z ich degradacją pod względem chemicznym. W przypadku, gdy stopień chemicznej degradacji uniemożliwia dalsze użytkowanie naturalnego oleju tłuszczowego staje się on odpadem. Przykładowo, olej wykorzystywany do wielokrotnego smażenia w lokalu gastronomicznym staje się z czasem niezdatny do spożycia. Tak zwane „oleje naturalne odpadowe” pochodzą w ogromnej większości z gastronomii, gdzie stosowano je do smażenia, pieczenia, itp.

Na skutek użytkowania olejów i tłuszczów naturalnych kwasy tłuszczowe związane w triglicerydach ulegają różnym reakcjom degradacji. Można wyróżnić kilka typów takich reakcji:

- reakcje utleniania (oksydacji) – dotyczą praktycznie kwasów z co najmniej jednym wiązaniem podwójnym (wielokrotnym) w łańcuchu [16]; w zależności od czynnika inicjującego utlenianie, dzielą się one na reakcje: autooksydacji i fotooksydacji,
- reakcje cyklizacji – dotyczą głównie kwasów z łańcuchami silnie nienasyconymi (2 lub więcej wiązania wielokrotne); zwykle zachodzą one podczas obróbki termicznej olejów spożywczych [20],

- reakcje polimeryzacji – w wyniku połączenia rodników [16], a także pomiędzy produktami cyklizacji kwasów tłuszczowych tworzą się związki o większych cząsteczkach niż związki wyjściowe [12],
- reakcje wtórne – polegają na oddziaływaniu utworzonych rodników z grupą nadtlenkową z innymi cząsteczkami, w wyniku czego powstają rozmaite związki chemiczne [12, 16, 20],
- reakcje prowadzące do zmiany początkowej struktury związku – np. kwasy o izomerii *cis*- mogą przechodzić w kwasy *trans*- [28]. Pociąga to za sobą m.in. istotną zmianę ich właściwości – np. temperatury topnienia.

Cząsteczki nienasyconych kwasów tłuszczowych i ich pochodnych (triglicerydów) w wyniku utleniania mogą ulegać rozkładowi i przegrupowaniom, tworząc rozmaite związki z różnymi grupami funkcyjnymi zawierającymi tlen (np. hydroksylowymi, czy karbonyłowymi). Może również zachodzić rozkład triglicerydów z wydzieleniem wolnych kwasów tłuszczowych. Przyłączenie tlenu może prowadzić do utworzenia struktur epoksydowych, a intensywne utlenianie powoduje skracanie łańcucha alkilowego oraz tworzenie związków wielofunkcyjnych (np. oksoacylowych, itp. [3, 25]), które mogą charakteryzować się nieprzyjemnym zapachem. W pewnych warunkach mogą także powstawać węglowodory [23].

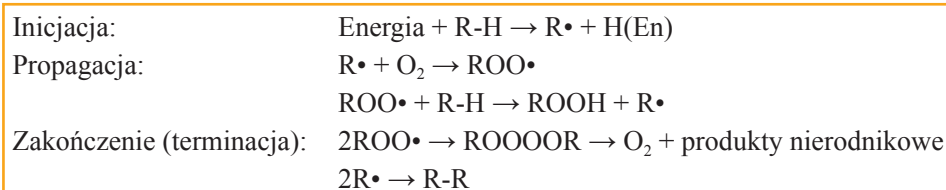
Badania nad reakcjami następczymi procesów utleniania oraz ich produktami były prowadzone przez wielu autorów [1, 2, 5, 7, 13, 16, 17, 21, 30], jednak omówienie tych zagadnień znacznie przekracza ramy niniejszego artykułu.

Warto również zwrócić uwagę, że podobne ciągi reakcji zachodzą w procesie potocznie zwanym jęlczeniem [29],

jakkolwiek zazwyczaj o procesie tym mówi się w kontekście długotrwałego lub niewłaściwego przechowywania tłuszczów lub olejów roślinnych i jego przyczyną są głównie czynniki biologiczne.

Znane są także zjawiska nazywane „wysychaniem olejów”, którym podlegają zwłaszcza oleje roślinne z dużą ilością kwasów nienasyconych, np.: olej lniany, makowy, z orzechów włoskich, a także mniej znane oleje z roślin azjatyckich i południowoamerykańskich – np. olej z likanii (*Licania rigida*), który zawiera do 60% ketokwasów w triglicerydach [27]. Wysychanie olejów jest również związane z utlenianiem lipidów i tworzeniem się stałych kwasów dikarboksylowych: pimelinowego, suberynowego, sebacynowego i azelainowego [22]. Zjawisko to wykorzystywane jest w sposób praktyczny, np. w farbach olejnych.

Ogólny mechanizm przemian zachodzących w lipidach, a związanych z ich utlenianiem, można w ogromnym uproszczeniu przedstawić schematycznie (rysunek 1), analogicznie jak w przypadku utleniania węglowodorów. Można w nim wydzielić trzy etapy procesu: inicjację, propagację oraz zakończenie łańcucha reakcji.



Rys. 1. Ogólny mechanizm przemian zachodzących w lipidach, związany z ich oksydacją

Na skutek dysocjacji wiązania R-H (pod wpływem dostarczonej energii) powstaje bardzo reaktywny wolny rodnik, który reaguje z tlenem atmosferycznym, tworząc

nadtlenek. Nadtlenki mogą ulegać różnym reakcjom: fragmentacji, cyklizacji, itp. Powstaje wówczas mieszanina wielu związków – głównie tlenowych. Następuje tak zwany etap propagacji, kiedy to bardzo aktywne pod względem chemicznym rodniki z grupami nadtlenkowymi – reagując z innymi cząsteczkami – powodują ich przemiany lub degradację. Zakończenie cyklu reakcji następuje wtedy, gdy dwa wolne rodniki reagują ze sobą tworząc związek trwały. W wyniku reakcji dwóch rodników mogą się tworzyć połączenia o wyższej masie cząsteczkowej od wyjściowych, np. połączenia typu R-R [16]. Należy również pamiętać, że w przemyśle spożywczym produkty degradacji triglicerydów mogą reagować z białkiem, tworząc związki kompleksowe [23] – co dodatkowo komplikuje obraz zachodzących przemian olejów naturalnych.

Oprócz ww. wymienionych reakcji chemicznych, użytkowanie lipidów (olejów tłuszczowych i tłuszczów) – głównie w celach kulinarnych – powoduje ich zanieczyszczenie i zwiększenie zawartości cząstek stałych pochodzenia organicznego (zawiesin). Smażenie, pieczenie, itp., na przykład mięsa,

powoduje rozpuszczanie się w tłuszczach produktów termicznej degradacji białek czy węglowodanów. Zwiększa się wówczas zawartość soli mineralnych oraz zmieniają się właściwości fizyczne olejów:

gęstość, lepkość, temperatura mętnienia i krzepnięcia. Oleje i tłuszcze nabierają ciemniejszej barwy oraz nieprzyjemnego zapachu i smaku.

Mechanizm utleniania triglicerydów

Utlenianie lipidów jest przedmiotem badań od przeszło dwustu lat. Bardzo dobrym przeglądem prac w tym zakresie jest wspomniana już publikacja Portera [16]. Kwasy tłuszczowe w triglicerydach, posiadające wiązania podwójne, mogą ulegać różnym mechanizmom oksydacji (autooksydacja, fotooksydacja). Mechanizmy te różnią się sposobem inicjacji reakcji odszczepienia allilowego atomu wodoru (związanego z węglem, przy którym występuje wiązanie podwójne w łańcuchu kwasu tłuszczowego) i utworzeniem rodnika [6]. Jest to zarazem pierwszy etap rodnikowych reakcji degradacji lipidów kwasów tłuszczowych, poprzedzający oksydację. W mechanizmie autooksydacji czynnikiem powodującym homolityczny rozpad wiązania C-H jest temperatura, natomiast w przy-

padku fotooksydacji – strumień fotonów, czyli światło. Poszczególne kwasy tłuszczowe nie są w równym stopniu podatne na działanie wyżej wymienionych czynników; jest to zależne od energii dysocjacji atomu wodoru allilowego. Davies i in. [4] stwierdzili, że energia dysocjacji pojedynczego allilowego atomu wodoru (w układzie łańcucha kwasu tłuszczowego z jednym wiązaniem podwójnym) jest o około 10 kcal/mol większa niż w przypadku układu di-allilowego (dwa wiązania podwójne w łańcuchu kwasu tłuszczowego). Publikacja [28] podaje, iż łatwość, z jaką kwasy tłuszczowe ulegają autooksydacji zależy od liczby wiązań podwójnych w cząsteczce; jeżeli liczba tych wiązań wzrasta w sposób liniowy to zdolność do autooksydacji wzrasta wykładniczo. W praktyce, podczas gdy kwasy

tluszczowe z jednym wiązaniem podwójnym mogą ulegać autooksydacji dopiero w podwyższonej temperaturze, kwasy z kilkoma wiązaniami podwójnymi w łańcuchu ulegają jej już w temperaturze pokojowej [16]. Skutkiem tego, kwas oleinowy znacznie trudniej ulega autooksydacji niż np. kwas linolowy. Na mechanizm oksydacji (i na odporność oksydacyjną) mogą mieć wpływ także czynniki

steryczne. Wijesundera i in. [26] prowadzili badania nad oksydacją kwasu cerwonowego ($C_{22:6}$) w triglicerydach. Stwierdzono, że łańcuch kwasu cerwonowego położony w triglicerydzie w pozycji sn-2 (przy środkowym atomie węgla reszty glicerynowej) wykazuje w tych samych warunkach większą odporność oksydacyjną niż w pozycji sn-1 lub sn-3 (skrajny atom węgla reszty glicerynowej).

Oleje odpadowe jako surowiec do uzyskiwania biokomponentów paliw

Odpadowe oleje roślinne można stosować do produkcji FAME [8, 9, 10]. Naturalne oleje odpadowe pochodzenia biologicznego wymienione są w patencie [14] jako potencjalny surowiec do otrzymywania frakcji parafinowych drogą hydrokonwersji. Jungmeier i in. [11] stwierdzają, że odpadowe oleje naturalne stosowane jako surowce do wytwarzania biopaliw obniżają emisję ditlenku węgla w cyklu życia biopaliwa w takim samym stopniu jak stosowane w tym celu oleje świeże, jakkolwiek poszczególne oleje roślinne obniżają tę emisję w sposób nierównoważny. Wielkość emisji zależy od wielu czynników – np. od sposobu uprawy, a nie tylko od rodzaju

surowca [18]. Wydaje się jednak, iż rozpatrując korzyści dla środowiska, jakie niesie ze sobą przeróbka naturalnych olejów odpadowych należy również uwzględnić fakt ich równoczesnej utylizacji w przypadku przetworzenia do biopaliw. Nie można zaprzeczyć, że wykorzystanie olejów w sposób „podwójny” – najpierw np. do celów kulinarnych, a następnie jako surowca do produkcji biopaliw – jest korzystniejsze (z oczywistych względów również ekonomicznie) niż bezpośrednie stosowanie do tego celu świeżych olejów roślinnych i tłuszczów, nawet jeśli nie są to oleje spożywcze (np. olej rycynowy lub olej gorczycowy).

Część badawcza

Właściwości roślinnych i zwierzęcych olejów odpadowych stosowanych w badaniach

Właściwości oleju odpadowego pochodzenia biologicznego, pod kątem zastosowania go jako surowca do uzyskiwania biokomponentu drugiej generacji drogą hydrokonwersji, badano na przykładzie oleju rzepakowego. Handlowo dostępny, rafinowany olej rzepakowy, o zawartości kwasów tłuszczowych podanej w tabelicy 1, stosowany był w zakładzie gastronomicznym do smażenia panierowanego mięsa mielonego. Po skończonym cyklu smażenia (1 dzień roboczy) olej był usuwany jako odpad. We wspomnianym lokalu gastronomicznym prowadzona jest zbiórka zużytych olejów tłuszczowych, z przeznaczeniem ich do produkcji FAME. Z partii oleju przeznaczonego do usunięcia pobrano próbkę o objętości 5 litrów. Pobrano także próbkę odniesienia, czyli olej rzepakowy świeży (pochodzący z tej samej dostawy co olej wykorzystany do smażenia).

Zużyty olej rzepakowy charakteryzował się barwą żółto-brązową – znacznie ciemniejszą od świeżego oleju rzepakowego, a także zawartością ciemnobrązowego osadu. Gołym okiem można było w nim również zaobserwować wyraźną zawiesinę. Olej

odpadowy cechował się intensywnym, nieprzyjemnym zapachem, podczas gdy olej świeży był koloru jasnożółtego, bez osadów, klarowny, o przyjemnym zapachu.

Tablica 1. Skład kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego: świeżego oraz po smażeniu (olej odpadowy)

Zawartość kwasów tłuszczowych w triglicerydach		Olej rzepakowy rafinowany, świeży [% (m/m)] ± 0,4	Olej rzepakowy odpadowy [% (m/m)] ± 0,4
Mirystynowy	C _{14:0}	0,4	0,6
Palmitynowy	C _{16:0}	8,7	7,8
Oleopalmitynowy	C _{16:1}	0,7	0,9
Stearynowy	C _{18:0}	2,6	2,9
Oleinowy	C _{18:1}	57,1	58,2
Linolowy	C _{18:2}	18,9	18,1
Linolenowy	C _{18:3}	7,4	7,8
Arachidowy	C _{20:0}	0,9	0,5
Eikozenowy	C _{20:1}	1,8	1,5
Behenowy	C _{22:0}	0,5	0,3
Erukowy	C _{22:1}	0,6	0,5
Lignocerynowy	C _{24:0}	0,2	0,1
Nerwonowy	C _{24:1}	0,2	0,2
Nieidentyfikowane		Ślady	0,7

Przygotowanie oleju do badań obejmowało przefiltrowanie oleju odpadowego z wykorzystaniem sączka teflonowego, w celu oddzielenia osadów. Dla oczyszczonego w ten sposób oleju wykonano oznaczenie właściwości (ze-

brane w tablicach 1÷3), a uzyskane wyniki odniesiono do wyników analiz tych samych parametrów oleju świeżego.

Na podstawie wyników analiz uzyskanych dla odpadowego (po smażeniu) i świeżego oleju rzepakowego sformułowano następujące wnioski:

Na skutek smażenia, skład triglicerydów kwasów tłuszczowych w oleju rzepakowym zmienia się w sposób wyraźny, aczkolwiek zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych pozostaje na podobnym poziomie; zachowane zostają również ich proporcje. Wyraźnie, do około 0,7% (*m/m*), wzrasta zawartość kwasów tłuszczowych o innej, nieokreślonej budowie. Wzrasta też liczba kwasowa oleju, co może wskazywać na częściową degradację struktury triglicerydów i powstawanie wolnych kwasów. Nieznacznie maleje liczba jodowa, co z kolei może świadczyć o zmniejszeniu liczby wiązań wielokrotnych w łańcuchach kwasów tłuszczowych (np. wskutek przyłączenia tlenu). Wzrastająca liczba nadtlenkowa oleju potwierdza zachodzenie procesów przyłączania tlenu do triglicerydów. Lepkość kinematyczna praktycznie nie zmienia się (różnica tego parametru dla oleju rzepakowego odpadowego i świeżego mieści się w zakresie powtarzalności pomiaru). Gęstość oleju także się nie zmienia, choć silnie wzrasta jego temperatura mętnienia. W przypadku oleju odpadowego zanotowano również niewielki wzrost (w stosunku do oleju świeżego) zawartości siarki oraz fosforu, natomiast nie stwierdzono zwiększonej zawartości pierwiastków metalicznych – w szczególności wapnia, sodu, potasu i żelaza.

Hydrokonwersja odpadowego oleju rzepakowego

W celu uzyskania biokomponentu paliwowego II generacji prowadzono hydrokonwersję oleju

odpadowego lub świeżego, w mieszaninach 10- i 20-procentowych (*V/V*) z frakcją średnią (olej napędowy) z DRW, za pomocą katalizatora hydrorafinacyjnego NiMo na nośniku z tlenku glinu.

Stosowano ciśnienie 3 i 6 MPa, temperatury 320÷360°C, $LHSV = 3 \cdot h^{-1}$ oraz podawanie wodoru 300 Nm³/m³.

Tablica 2. Zawartość pierwiastków metalicznych oraz boru i fosforu w oleju rzepakowym: świeżym (olej rafinowany) i odpadowym oraz w uzyskanych drogą hydrokonwersji hydrorafinatach

Oznaczany pierwiastek	Olej świeży	Olej odpadowy	Hydrorafinaty
	[mg/kg]		
Ag	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Al	< 0,10	< 0,10	< 0,10
B	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Ba	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Ca	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Cd	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Cr	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Cu	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Fe	< 0,10	< 0,10	< 0,10
K	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Li	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Mg	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Mn	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Mo	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Na	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Ni	< 0,10	< 0,10	< 0,10
P	< 1,00	2,0 ± 0,50	< 1,00
Pb	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Si	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Sn	< 1,00	< 1,00	< 1,00
Sr	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Ti	< 0,05	< 0,05	< 0,05
V	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Zn	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Tablica 3. Właściwości rafinowanego oleju rzepakowego: świeżego oraz powstałego w wyniku jego użytkowania oleju odpadowego

Oznaczana cecha oraz warunki badania	Wynik pomiaru	
	Olej świeży	Olej odpadowy
Gęstość w 15°C [g/ml]	0,919	0,919
Zawartość siarki [mg/kg]	< 1	3
Lepkość kinematyczna w 40°C [mm ² /s]	36,10 ± 0,46	36,51 ± 0,47
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	< 0,10 (0,09)	0,42 ± 0,04
Liczba jodowa [g I/100 g]	108,7 ± 3,6	103,6 ± 3,6
Liczba nadtlenkowa [milorównoważniki aktywnego tlenu/kg]	28,8	41,9
Temperatura mętnienia [°C]	-12	-4

Fracja węglowodorowa charakteryzowała się zakresem wrzenia $170\div 290^{\circ}\text{C}$, gęstością (w 15°C) $0,818\text{ g/cm}^3$, temperaturą mętnienia poniżej -36°C oraz zawartością siarki $0,33\%$ (*m/m*).

Prowadzono chromatograficzne oznaczanie gazów wylotowych z reaktora podczas hydrokonwersji mieszanin: olej rzepakowy (odpadowy lub świeży) + frakcja węglowodorowa. W przypadku stosowania katalizatora NiMo w gazach wylotowych, oprócz wodoru, podawanego nadmiarowo, stwierdzono obecność propanu, metanu, ditlenku węgla oraz śladów butanów, pentanów i pary wodnej [8, 9]. Nie stwierdzono istotnych różnic pomiędzy wynikami uzyskanymi dla oleju świeżego, a odpadowego.

Dla uzyskanych hydrorafinatów prowadzono oznaczenie zawartości poszczególnych n-parafin. Stwierdzono, że w wyniku hydrokonwersji oleju rzepakowego tworzą się głównie n-parafiny C_{17} i C_{18} , przy czym prawdopodobnie powstawanie n-parafin C_{17} związane jest z mechanizmem dekarboksylacji [8, 9, 10]. Zawartość poszczególnych n-parafin jest zależna od parametrów procesu, ciśnienia i temperatury. Nie stwierdzono istotnych różnic pomiędzy olejem rzepakowym świeżym, a odpadowym.

Ze względu na niską zawartość pierwiastków metalicznych w surowcu, zrezygnowano z zastosowania dodatkowego złoża katalizatora odmetalizującego. Odnosząc się do tego parametru należy podkreślić, że odpadowy olej rzepakowy zawiera znacznie mniej pierwiastków metalicznych oraz fosforu i siarki niż nierafinowany (lub tylko tzw. „odśluzowany”) olej świeży [19, 24].

Badano również właściwości hydrorafinatów z surowca zawierającego 10 lub 20% (*V/V*) oleju rzepakowego; zarówno odpadowego jak i świeżego, uzyskanych za pomocą katalizatora NiMo, w zależności od zastosowanych warunków procesowych. Na podstawie składu uzyskiwanych produktów hydrokonwersji stwierdzono, że mechanizm związany z dekarboksylacją kwasów tłuszczowych tri-

glicerydów dominuje w przypadku stosowania niższych ciśnień (3 MPa) oraz wysokiej temperatury. W przypadku wyższego ciśnienia (6 MPa) przeważa mechanizm związany z hydroodtlenianiem [8]. W porównywalnych warunkach procesowych nie stwierdzono istotnej zmiany charakterystyki destylacyjnej hydrorafinatów uzyskiwanych z oleju odpadowego i świeżego. Inne parametry – takie jak: gęstość, skład grupowy, zawartość siarki i azotu – również są porównywalne dla hydrorafinatów uzyskanych w tych samych warunkach procesowych, dla surowców zawierających olej rzepakowy odpadowy i świeży. Odnosząc uzyskane wyniki do wymagań normy PN-EN 590 dla olejów napędowych, stwierdzono, że właściwości hydrorafinatów uzyskanych z zastosowaniem frakcji węglowodorowej A3 w pełni odpowiadają stawianym wymaganiom. Skomponowane próbki oleju napędowego (hydrorafinaty frakcji węglowodorowej) zawierające n-parafiny z hydrokonwersji świeżego i odpadowego oleju rzepakowego przebadano pod kątem ich właściwości użytkowych. Stwierdzono, że w przypadku hydrorafinatów z surowców zawierających 20% (*V/V*) oleju rzepakowego (zarówno odpadowego jak i świeżego) ich właściwości niskotemperaturowe są niedostateczne, ponieważ temperatury mętnienia leżą w zakresie od -5 do -6°C . W przypadku hydrorafinatów z surowców zawierających 10% oleju rzepakowego (zarówno odpadowego jak i świeżego) właściwości niskotemperaturowe można ocenić jako zadowalające, a ich temperatury mętnienia leżą w zakresie od -10 do -11°C . Na stanowisku hamownianym oznaczono liczbę cetanową uzyskanych hydrorafinatów, jako potencjalnych komponentów olejów napędowych, stwierdzając jej wzrost: z 50 jednostek dla hydrorafinatu z samej frakcji węglowodorowej, do 56 dla hydrorafinatu z surowca zawierającego 10% (*V/V*) oleju rzepakowego oraz 61 dla hydrorafinatu z surowca zawierającego 20% (*V/V*) oleju rzepakowego; zarówno odpadowego, jak i świeżego.

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że wykorzystanie odpadowych olejów roślinnych pochodzących z przemysłu spożywczego (z procesów smażenia, pieczenia, itp.) do otrzymywania biokomponentów paliwowych II generacji drogą hydrokonwersji jest bardzo dobrą metodą ich utylizacji, nie niosącą ryzyka pogorszenia jakości produktu finalnego (czyli gotowego paliwa). Hydrorafinaty uzyskiwane w opisanych badaniach, w wyniku hydrokonwersji świeżego i odpadowego oleju rzepakowego, praktycznie nie różniły się właściwościami.

Problemem jest stopień degradacji oleju naturalnego – dyskwalifikujący go do zastosowań spożywczych, a także jego wpływ na właściwości uzyskiwanych hydrorafinatów. Odpadowy olej rzepakowy, którym dysponowano, nie wykazywał pod względem chemicznym wysokiego stopnia degradacji triglicerydów w stosunku do oleju świeżego, jakkolwiek taka ocena jest względna. Obserwowane różnice zawartości poszczególnych kwasów tłuszczowych, wynikające z obróbki oleju w procesach kulinarnych, generalnie mieściły się w zakresie powtarzalności oznaczenia.

Największe różnice (procentowo) stwierdzono dla takich parametrów jak: liczba kwasowa, liczba nadtlenkowa oraz temperatura mętnienia. Może to wskazywać, że w wyniku obróbki termicznej oleju rzepakowego dochodzi do rozkładu części triglicerydów – z wydzieleniem wolnych kwasów tłuszczowych, jak również do utlenienia części wiązań podwójnych występujących w łańcuchach tych kwasów. Prawdopodobnie częściowym rozkładem triglicerydów i ich utlenianiem można również wyjaśnić wzrost temperatury mętnienia oleju odpadowego, względem oleju świeżego; nie można też wykluczyć powstawania w tych warunkach hydroksykwasów. Przykładowo, kwasy stearynowy i hydroksystearynowy (C_{18}) wykazują dodatnie temperatury topnienia (odpowiednio $\sim +70^\circ\text{C}$ i $\sim +77^\circ\text{C}$) i ich obecność w tłuszczu odpadowym może wyraźnie zmieniać temperaturę jego mętnienia.

Różnice we właściwościach obu olejów były znacznie wyraźniejsze w odniesieniu do właściwości organoleptycznych, tj. zapachu, koloru, itp. W istocie, pogorszenie jakości oleju naturalnego w wyniku jego stosowania w kuchni, a więc powstanie nieprzyjemnego zapachu czy koloru, decyduje przecież o jego usunięciu, jako odpadu.

Artykuł nadesłano do Redakcji 7.06.2011 r. Przyjęto do druku 4.08.2011 r.

Recenzent: dr Michał Krasodomski, prof. INiG

Artykuł przygotowano na podstawie pracy badawczej finansowanej ze środków na naukę w latach 2020-2011, jako projekt badawczy N N209 228438: „Wykorzystanie olejów odpadowych pochodzenia biologicznego do otrzymania komponentów paliwowych”.

Literatura

- [1] Brooks J.D., Milne G.L., Yin H., Sanchez S.C., Porter N.A., Morrow J.D. i in.: *Formation of Highly Reactive Cyclopentenone Isoprostane Compounds (A3/J3-Isoprostanes) in Vivo from Eicosapentaenoic Acid*. The Journal of Biological Chemistry, 283, 12043–55, 2008.
- [2] Bruna E., Petit E., Beljean-Leymari M., Huynh S., Nouvelot A.: *Specific susceptibility of docosahexanoic acid and eicosapentaenoic acid to peroxidation in aqueous solutions*. Lipids, 1990, 24, 970-975.
- [3] Chang S.S., Peterson R.J., Ho C.T.: *Chemical reactions involved in deep-fat frying of foods*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 55, 718–727, 1978.
- [4] Davies A.G., Griller D., Ingold K.U., Lindsay D.A., Walton J.C.: *An electron spin resonance study of pentadienyl and related radicals: hemolytic fission of cyclobut-2-enyl methyl radicals*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 633–641, 1981.
- [5] Gao L., Yin H., Milne G.L., Porter N.A., Morrow J.D.: *Formation of F-ring isoprostane-like compounds (F3-isoprostanes) in vivo from eicosapentaenoic acid*. The Journal of Biological Chemistry, 281, 14092–9, 2006.
- [6] Gershon M.: *Reactive Oxygen Species in Chemistry, Biology and Medicine*. Plenum Press, New York, 1988.
- [7] Hollyfield J.G., Perez V.L., Salomon R.G.: *A hapten generated from an oxidation fragment of docosahexaenoic acid is sufficient to initiate age-related macular degeneration*. Molecular Neurobiology, 41, 290-298, 2010.
- [8] Jęczmionek Ł., Lubowicz J.: *Nowe procesy rafineryjne w badaniach INiG*. Przemysł Chemiczny, 88, 7, 778-780, 2009.
- [9] Jęczmionek Ł.: *Oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce jako surowce do uzyskiwania biokomponentów paliwowych II generacji*. Nafta-Gaz, nr 7, 613–620, 2010.
- [10] Jęczmionek Ł.: *Olej z Inianki siewnej (Camelina sativa) – szansa rozwoju biopaliw II generacji?* Nafta-Gaz, nr 9, 841–848, 2010.
- [11] Jungmeier G., Pucker J.: *Life Cycle Assessment of Transportation Biofuels – Greenhouse Gas Emissions of 1st and 2nd Generation Biofuels in Comparison to Gasoline, Diesel and Natural Gas*. 8th International Colloquium Fuels Conventional and Future Energy for Automobiles, Esslingen, Niemcy, 19–20.01.2011, TAE proceedings 2011, 53–54.
- [12] Lutnaes B.F., Brandal B., Sjoblom J., Krane J.: *Archaeal C80 isoprenoid tetracids responsible for naphthenate deposition in crude oil processing*. Organic and Biomolecular Chemistry, 4, 616–620, 2006.
- [13] Nourooz-Zadeh J., Halliwell B., Anggard E.E.: *Evidence for the Formation of F₃-Isoprostanes during Peroxidation of Eicosapentaenoic Acid*. Biochemical and Biophysical Research Communications, 236, 467–472, 1997.
- [14] Patent US4992605.

- [15] Podbielkowski Z.: *Słownik roślin użytkowych*. PWRiL, Warszawa 1989.
- [16] Porter N.A., Caldwell S.E., Mills K.A.: *Mechanisms of Free Radical Oxidation of Unsaturated Lipids*. *Lipids*, vol. 30, 4, s. 277–290, 1995.
- [17] Porter N.A., Lehman L.S., Weber B.A., Smith K.J.: *Unified Mechanism for polyunsaturated Fatty Acid Autoxidation. Competition of Peroxy Radical Hydrogen Atom Abstraction, β -Scission, and Cyclization*. *Journal of the American Chemical Society*, 103, 6447–6455, 1981.
- [18] Reinhardt G.: *How Suitable are Biofuels for Transportation?* 8th International Colloquium Fuels Conventional and Future Energy for Automobiles, Esslingen, Niemcy, 19–20.01.2011, TAE proceedings 2011, 17–22.
- [19] Sabah E., Majdan M.: *Removal of phosphorus from vegetable oil by acid-activated sepiolite*, *Journal of Food Engineering*, 91, 423–427, 2009.
- [20] Sebedio J.L., Grandgirand A.: *Cyclic Fatty Acids: Natural Sources. Formation During Heat Treatment. Synthesis and Biological Properties*. *Progress in Lipid Research*, 28, 303–336, 1989.
- [21] Song W., Wang M., Ricciotti E., i in.: *Novel eicosapentaenoic acid-derived F₃-isoprostanes as biomarkers of lipid peroxidation*. *The Journal of Biological Chemistry*, 283, 19927–35, 2008.
- [22] Surowiec I., Kaml I., Kenndler E.: *Analysis of drying oils used as binding media for objects of art by capillary zone electrophoresis with indirect UV and conductivity detection*. *Journal of Chromatography A*, 1024, 245–254, 2004.
- [23] Szukała D.: *Unikaj smażenia*. www.dobrydietetyk.pl/czytelnia/73
- [24] Szydłowska-Czerniak A., Szłyk E.: *Spectrophotometric determination of total phosphorus in rape seeds and oils at various stages of technological process: calculation of phospholipids and non-hydratable phospholipids content in rapeseed oil*. *Food Chemistry*, 81, 613–619, 2003.
- [25] Velasco J., Marmesat S., Marquez-Ruiz G. i in.: *Formation of short-chain glycerol-bound oxidation products and oxidised monomeric triacylglycerols during deep-frying and occurrence in used frying fats*. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106, 728–735, 2004.
- [26] Wijesundera C., Ceccato P., Watkins P., Fagan P.: *Docosahexaenoic Acid is More Stable to Oxidation when Located at the sn-2 Position of Triacylglycerol Compared to sn-1(3)*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85 (6), 543–548, 2008.
- [27] www.cyberlipid.org
- [28] www.informacjepraktyczne.w8w.pl/chemia%20wyklad_2-13.doc
- [29] www.pasze.286.pl
- [30] Yin H., Brooks J.D., Gao L., Porter N.A., Morrow J.D. i in.: *Formation of Highly Reactive Cyclopentenone Isoprostane Compounds (A₃/J₃-Isoprostanes) in Vivo from Eicosapentaenoic Acid*. *The Journal of Biological Chemistry*, 282, 29890–901, 2007.



Dr inż. Łukasz JĘCZMIONEK – pracownik Zakładu Paliw i Procesów Katalitycznych INiG. Specjalizuje się w zakresie paliw alternatywnych oraz rafineryjnych procesów katalitycznych. Jest autorem wielu publikacji, prac badawczych i patentów. W latach 2000-2007 pełnił funkcję Redaktora Naczelnego czasopisma Biuletyn ITN. Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Zeolitowego.

ZAKŁAD PALIW I PROCESÓW KATALITYCZNYCH

- opracowywanie, rozwijanie i wdrażanie technologii produkcji LPG, benzyn silnikowych, paliw lotniczych, olejów napędowych, biopaliw I i II generacji oraz olejów opałowych, prowadzenie nadzoru technologicznego nad opracowanymi i wdrożonymi technologiami;
- ocena i atestacja komponentów paliwowych, w tym biokomponentów I i II generacji oraz komponentów ze źródeł alternatywnych;
- opracowywanie technologii uszlachetniania paliw i biopaliw silnikowych oraz olejów opałowych i rozpuszczalników, dobór odpowiednich dodatków uszlachetniających;
- wykonywanie badań i ekspertyz dotyczących jakości paliw i biopaliw silnikowych, olejów opałowych, rozpuszczalników i ich komponentów oraz ocena zgodności ze specyfikacją;
- ocena skażenia mikrobiologicznego paliw w systemie produkcji i dystrybucji;
- ocena właściwości niskotemperaturowych olejów napędowych i opałowych;
- badania stabilności pozostałościowych olejów opałowych i kompatybilność ich komponentów;
- opracowywanie, rozwijanie i wdrażanie nowych wodorowych procesów katalitycznych, ocena testowa i procesowa katalizatorów stosowanych w przemyśle rafineryjnym w procesach zeoformingu, hydroodsierczania, hydrorafinacji i katalitycznego odparafinowania;
- ocena oddziaływania na środowisko paliw, biopaliw i innych produktów pochodzących z przemysłu rafineryjnego i petrochemicznego w oparciu o analizę cyklu życia produktu (LCA).

Kierownik: mgr inż. Jan Lubowicz **Adres:** ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków

Telefon: 12 617-76-69 **Faks:** 12 617-75-22 **E-mail:** jan.lubowicz@inig.pl