

dr hab. inż. Jan Mosio-Mosiewski, mgr inż. Marcin Muszyński,
mgr Hanna Nosal, dr inż. Marek Warzła,
Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej Blachownia - Kędzierzyn-Koźle

Nowe możliwości wytwarzania biopaliw oraz biodegradowalnych środków smarowych w oparciu o surowce oleochemiczne

1. Wstęp

W ostatnich latach na świecie, a szczególnie w krajach Unii Europejskiej zaznacza się tendencja do zastępowania surowców kopalnych przez surowce odnawialne pochodzące z roślin oraz zwierząt. Obecnie największe znaczenie gospodarcze, ze względu na skalę produkcji, ma zastępowanie paliw płynnych pochodzących z ropy naftowej przez paliwa otrzymane przez modyfikację chemiczną olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych oraz przez alkohol etylowy otrzymywany z wielocukrów pochodzenia roślinnego na drodze fermentacji. Zmiany polegające na korzystaniu z tych zasobów surowcowych wynikają z wielu czynników, z których za najistotniejsze należy uznać: ograniczenia w zasobach energetycznych surowców kopalnych i tendencję do stałego wzrostu kosztów ich wydobycia, zwiększenie niezależności energetycznej krajów ubogich w te zasoby, a także dążeniem do minimalizowania niekorzystnego wpływu działalności człowieka na środowisko, w tym ograniczenie emisji gazów cieplarnianych. Cele te osiąga się zastępując produkty syntetyczne produktami naturalnymi, które ulegają biodegradacji i bez szkody mogą być wprowadzone do ekosystemów.

Zamierzeniom prowadzącym do zwiększenia produkcji paliw z surowców odnawialnych sprzyja wsparcie polityczne przez instrumenty prawne i ekonomiczne ze strony rządów wielu państw, szczególnie w obszarze państw należących do Unii Europejskiej. Wsparcie dla rozwoju tych kierunków przetwarzania przejawia się wprowadzeniem przez organy Unii Europejskiej dyrektyw nakładających m.in. zobowiązania na państwa członkowskie zapewnienia odpowiedniego poziomu procentowego udziału biopaliw w ogólnym bilansie zużywanych paliw, wspomagania odpowiednich programów badawczych oraz działalności innowacyjnej.

Wykorzystywanie surowców odnawialnych do środków smarowych w porównaniu do paliw jest mniejsze i wynika ze znacznie mniejszej skali produkcji. Głównym czynnikiem sprzyjającym rozwojowi tego kierunku przetwarzania naturalnie występujących surowców tłuszczowych są bardzo dobre właściwości smarowe produktów oleochemicznych, ich wysoka biodegradowalność oraz brak toksycznego działania na ssaki, ryby lub mikroorganizmy.

Polityka zastępowania surowców kopalnych przez surowce odnawialne napotyka jednak na szereg barier, z których najważniejsze to czynnik ekonomiczny oraz ograniczone możliwości ich pozyskiwania. Konieczna jest zrównoważona polityka wspierająca ich wykorzystanie tak, aby nie zakłócić równowagi na rynkach rolnych, i nie doprowadzić do wzrostu cen żywności. W politykę taką wpisuje się wykorzystanie do produkcji biopaliw surowców naturalnych, które z różnych względów nie mogą być przeznaczone do produkcji żywności oraz wykorzystanie do uprawy roślin energetycznych terenów o słabych warunkach glebowych, a także terenów przemysłowych zdegradowanych działalnością człowieka.

2. Biopaliwa

Jednym z rodzajów paliw odnawialnych są estry niższych alkoholi i kwasów tłuszczowych, które znajdują zastosowanie głównie jako biokomponent paliw do silników wysokoprężnych. Otrzymuje się je w wyniku transestryfikacji tłuszczów alkoholami C_1-C_4 , którą prowadzi się najczęściej wobec katalizatorów zasadowych. Najbardziej rozpowszechnione są estry metylowe, które wytwarza się z tłuszczów roślinnych, w Polsce głównie z oleju rzepakowego.

Zgodnie z dyrektywami Unii Europejskiej kraje członkowskie zobowiązane są do stosowania w coraz większej ilości biopaliw w celu zastąpienia oleju napędowego lub benzyny w transporcie. Minimalne ilości stosowanych biopaliw i innych paliw odnawialnych winny być ustalone w narodowych celach wskaźnikowych [1]. Udziały energii pochodzącej od biopaliw w odniesieniu do energii pozyskanej z benzyny i oleju napędowego w Polsce w latach 2008-2013, określone w Narodowym Celu Wskaźnikowym (NCW) przedstawiono w tabeli 1 [2].

Tab. 1.

Udział biopaliw w paliwach dla transportu według Narodowych Celów Wskaźnikowych

NCW	Udział wartości energetycznej [%]
2008	3,45
2009	4,60
2010	5,75
2011	6,20
2012	6,65
2013	7,10

Źródło: Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 15 czerwca 2007 r. w sprawie Narodowych Celów Wskaźnikowych na lata 2008-2013.

W Polsce w 2008 r. wyprodukuje się około 8000 tys. Mg oleju napędowego, więc zgodnie z NCW zapotrzebowanie na estry metylowe wyniesie około 300 tys. Mg. W 2010 r. przy NCW równym 5,75% zapotrzebowanie na te estry wzrośnie do około 580 tys. Mg, a w 2020 r. wzrośnie do około 1000 tys. Mg [3].

Podstawowym surowcem do wytwarzania estrów metylowych jest olej wytłoczony z ziaren rzepaku. Światowa produkcja rzepaku w 2005 r. wynosiła 108,6 mln Mg [4], w krajach UE 14,1 mln Mg [5], a w Polsce 1468 tys. Mg [6]. Areał upraw rzepaku w Polsce wzrósł z ponad 436 tys. ha w 2000 r. do ponad 623 tys. ha w 2006 r. [6], co przyczyniło się do zwiększenia produkcji oleju rzepakowego odpowiednio z około 380 tys. Mg do około 650 tys. Mg. Ocenia się, że maksymalna powierzchnia upraw rzepaku wynosi od 800 tys. ha do 1 mln ha. Przy uwzględnieniu wzrostu wydajności do 2,2 Mg/ha pozwoli to na produkcję oleju rzepakowego w ilości od 700 tys. Mg/r. do 900 tys. Mg/r. Uwzględniając zużycie oleju rzepakowego na cele spożywcze w ilości około 300 tys. Mg/r. docelowo na produkcję biodiesla można będzie przeznaczyć 400-600 tys. Mg/r. oleju rzepakowego, co pozwoli na wyprodukowanie zbliżonej ilości estrów metylowych. Ilość uprawianego rzepaku jak i możliwości zwiększenia jego upraw są niewystarczające, aby pokryć zapotrzebowanie zarówno na produkcję biopaliw jak i na cele spożywcze. Ze względu na wysokie wymagania glebowe i klimatyczne rzepak nie może być uprawiany na znacznej części pól uprawnych w Polsce.

Dodatkowym źródłem surowców do wytwarzania biopaliw dla silników wysokoprężnych mogą być techniczne tłuszcze zwierzęce lub odpadowe tłuszcze roślinne. Ocenia się, że łączna ilość tłuszczów odpadowych może wynosić około 100 tys. Mg/r. [7]. Ilości te są zbyt małe, aby zaspokoić wymagania rynku tłuszczów pod kątem produkcji biopaliw. Ponadto tłuszcze odpadowe posiadają znaczne ilości zanieczyszczeń mechanicznych oraz podwyższoną liczbę kwasową spowodowaną zwiększoną zawartością wolnych kwasów tłuszczowych, co wymusza stosowanie dodatkowych operacji odkwaszania oraz oczyszczania zwiększających koszty produkcji biodiesla. Ponadto estry otrzymane z odpadowych tłuszczów zwierzęcych charakteryzują się wysoką temperaturą blokady zimnego filtra (CFPP), co utrudnia ich zastosowanie jako komponentów biopaliw.

Lnianka siewna jako roślina uprawna znana jest od 4000 lat, a głównym terenem uprawy tego gatunku, towarzyszącym uprawie lnu, były tereny Europy Wschodniej i Azji Centralnej. Może być ona uprawiana na mniej żyznych glebach, niż rzepak, w tym na stanowiskach o glebach lekkich. Plon nasion jest porównywalny z plonem rzepaku jarego i może wynosić do 2,6 Mg/ha (lnianka jara) oraz do 3,3 Mg/ha (lnianka ozima). Potencjalne koszty uprawy i wymagania glebowe lnianki są najniższe spośród wszystkich gatunków roślin oleistych. Plon słomy z lnianki może dochodzić do 2 Mg/ha – słoma ta może zostać wykorzystana jako biomasa do ogrzewania lokalnych ciepłowni. Śruta z lnianki może być porównywalna do śruty sojowej – jej uzysk z ziarna wynosi około 35% - i może być stosowana do żywienia drobiu oraz bydła. Uprawa lnianki siewnej może być prowadzona w warunkach ekologicznych tzn. bez stosowania pestycydów (herbicydów i insektycydów) na ziemiach lekkich z bardzo ograniczonym nawożeniem azotowym. Lnianka może być uprawiana na glebach V i VI, kategorii na których nie może być uprawiany rzepak, a co za tym idzie nie będzie z nim konkurować o tereny uprawne. Ocenia się, że potencjalny areal upraw lnianki siewnej w Polsce wynosi około 150 tys. ha. Zakładając średnią wydajność nasion lnianki w wysokości 2 Mg/ha, można w kraju uzyskać docelowo dodatkowe źródło oleju roślinnego w ilości około 100 tys. Mg/r, a więc również tej samej ilości biodiesla.

Z oleju lniankowego (lniankowego) można wytwarzać estry metylowe w podobny sposób jak z oleju rzepakowego. Przy opracowaniu technologii ich wytwarzania należy jednak uwzględnić występujące różnice, które dotyczą zawartości substancji śluzowych, zawartości wolnych kwasów tłuszczowych oraz struktury chemicznej kwasów tłuszczowych związanych w postaci glicerydów. Świeżo tłoczony olej lniankowy zawiera zanieczyszczenia w postaci białek oraz części stałych. Należy więc określić występujące zanieczyszczenia oraz opracować skuteczny sposób rafinacji tego oleju. Zwiększona zawartość substancji śluzowych

zawartych w surowym oleju lnianym utrudnia rozdział fazy estrowej od glicerynowej w procesie transestryfikacji. Z tego względu olej lniany stosowany do wytwarzania biodiesla musi być starannie odśluzowany przy zastosowaniu znanych metod [8, 9]. Olej ten charakteryzuje się również większą zawartością wolnych kwasów tłuszczowych, która dochodzi do około 5%. Także ogólna zawartość substancji niezmydlających się w oleju z lniaka siewnego jest wysoka i waha się w zakresie 0,8-1,2% [8]. Ta wysoka zawartość wolnych kwasów tłuszczowych wymusza stosowanie efektywnych metod odkwaszania, gdyż w przeciwnym przypadku zwiększa się zużycie katalizatora transestryfikacji oraz powstają problemy z uzyskaniem estrów metylowych o wysokiej czystości. W tabeli 2 zestawiono skład chemiczny kwasów tłuszczowych, związanych w postaci glicerydów, w oleju lnianym i oleju rzepakowym.

Tab. 2.

Profil kwasów tłuszczowych zawartych w glicerydach z oleju lnianego i rzepakowego

Lp.	Rodzaj kwasu	Symbol próbki substancji tłuszczowej	
		Olej lniany	Olej rzepakowy
1	Kwas C _{10:0}	0,0	0,03
2	Kwas C _{12:0}	0,0	0,02
3	Kwas C _{14:0}	0,06	0,08
4	Kwasy C ₁₄ – nienasycone	0,0	0,0
5	Kwas C _{15:0}	0,0	0,22
6	Kwas C _{16:0}	5,69	0,29
7	Kwasy C ₁₆ – nienasycone	0,18	4,69
8	Kwas C _{17:0}	0,05	0,13
9	Kwas C _{18:0}	2,50	1,3
10	Kwasy C _{18:1}	11,87	56,5
11	Kwasy C _{18:2}	15,6	25,6
12	Kwasy C _{18:3}	39,0	6,56
13	Kwasy C _{20:1}	18,64	2,06
14	Kwas C _{20:0}	1,40	0,67
15	Kwas C _{22:1}	0,0	1,13
16	Kwas C _{22:0}	0,40	0,37
17	Kwas C _{22:1}	3,71	0,0
18	Kwas C _{24:1}	0,66	0,18
19	Kwas C _{24:0}	0,20	0,17
20	Inne	0,04	0,0

Źródło: Opracowanie własne.

Olej lniankowy, w porównaniu do oleju rzepakowego, charakteryzuje się znacznie większą zawartością kwasów tłuszczowych o 3 wiązaniach nienasyconych w łańcuchu węglowodorowym. Według badań przeprowadzonych w naszym Instytucie zawartość tych kwasów wynosi ponad 38%, podczas gdy w oleju rzepakowym około 9%. Olej lniankowy zawiera także znacznie większą ilość kwasów tłuszczowych C₂₀, bo około 18%, podczas gdy w oleju rzepakowym znajduje się tylko około 2% tego typu kwasów. Wpływa to na podwyższenie temperatury krzepnięcia estrów metylowych. Zawartość kwasów C₁₈ jednonienasyconych w oleju lniankowym jest 3,5-krotnie niższa, niż w oleju rzepakowym. Obecność wielonienasyconych kwasów tłuszczowych zawartych w strukturze glicerydów oleju lniankowego jest korzystna, gdyż powoduje obniżenie temperatury krzepnięcia tak samego oleju, jak i sporządzonych z niego estrów metylowych, z drugiej strony jest ona jednak przyczyną stosunkowo niskiej ich odporności oksydacyjnej. W celu osiągnięcia żądanej stabilności biodiesla należy więc starannie dobrać rodzaj i ilość wprowadzanych antyutleniaczy. To wyraźne zróżnicowanie składu chemicznego porównywanych olejów wpływa na właściwości fizyko-chemiczne ich estrów metylowych, takich jak temperatura krzepnięcia, czy stabilność oksydacyjna. Porównanie podstawowych właściwości fizykochemicznych oleju lniankowego i oleju rzepakowego przedstawiono w poniższej tabeli.

Tab. 3.

Właściwości fizykochemiczne surowego oleju z lnicznika siewnego oraz oleju rzepakowego

Właściwości	Jednostki	Rodzaj tłuszczu	
		olej lniankowy	olej rzepakowy
Gęstość w 40°C	kg/m ³	908-916	902
Temperatura płynięcia	°C	-8-17,0	-19,5
Temperatura krzepnięcia	°C	-9,0-18,0	-21,0
Lepkość dynamiczna w 40°C	mPa*s	26,1-31,1	30,6
Lepkość kinematyczna w 40°C	mm ² /s	30,0-35,2	33,9
Zawartość fosforu	%	0,31-0,43	-
Liczba kwasowa	mg KOH/g	3,0-8,0	0,2

Źródło: Opracowanie własne.

Olej lniany cechuje się mniejszymi wartościami temperatury płynięcia i krzepnięcia od oleju rzepakowego. Spowodowane jest to dużo większą zawartością jednonienasyconych kwasów C_{20} w strukturze glicerydów zawartych w lniance siewnej. Z tego względu należy rozważać polepszenie właściwości niskotemperaturowych biodiesla wyprodukowanego z lnianki siewnej na drodze winteryzacji. Estry metylowe oleju lniankowego po operacji winteryzacji winny się cechować znacznie lepszymi właściwościami niskotemperaturowymi od estrów wytworzonych z oleju rzepakowego. Właściwość ta może być wykorzystana do wytwarzania z ich użyciem kompozycji paliwowych w oparciu o estry metylowe tłuszczów zwierzęcych, które charakteryzują się szczególnie wysokimi wartościami temperatury krzepnięcia.

3. Biodegradowalne środki smarowe

Rocznie na świecie zużywa się około 37 mln Mg/r. środków smarowych, z tego w Unii Europejskiej około 4,2 mln Mg/r. [10]. Wielkość polskiego rynku wszystkich olejów smarowych wynosi ponad 200 tys. Mg/r. [11]. W ostatnich latach obserwuje się zmniejszenie podaży olejów bazowych przy równoczesnym wzroście ich cen, które w 2006 r. wzrosły o ponad 60%. Przyczyną tych zmian jest przechodzenie gospodarek światowych na oleje droższe, charakteryzujące się lepszymi właściwościami użytkowymi oraz dłuższym czasem eksploatacji, które nie wymagają tak częstej wymiany. Przyszłość należy do technologii, w oparciu o które wytwarza się wysokiej jakości oleje smarowe o wydłużonym okresie bezwarunkowej eksploatacji i nie zanieczyszczających środowiska. Współczesne środki smarowe muszą spełniać rosnące wymogi ekologiczne, być nietoksyczne i łatwo biodegradowalne. Dotyczy to przede wszystkim olejów mających bezpośredni kontakt ze środowiskiem. Szansę na spełnienie tych oczekiwań mają oleje wytwarzane w oparciu o surowce oleochemiczne [12, 13].

Mineralne oleje bazowe pochodzące z przeróbki ropy naftowej ze względu na relatywnie niską cenę i łatwą dostępność stanowią 90% produkcji światowej wszystkich środków smarowych. Dla zapewnienia łatwego rozruchu maszyn i urządzeń, a także utrzymania optymalnych warunków smarowania w zakresie wysokich temperatur oleje smarowe winny często cechować się wysokimi indeksami lepkości. Trzeba jednak podkreślić, że nawet otrzymywane w wyniku najnowszych procesów technologicznych bazowe oleje mineralne nie zapewniają w pełni wymaganej charakterystyki lepkościowo-temperaturowej. Dlatego do olejów smarowych wytwarzanych na bazie węglowodorowych frakcji ropy

naftowej wprowadza się dodatki modyfikujące ich właściwości lepkościowe w postaci wiskozatorów. Wzbogacone o tego typu modyfikatory mineralne oleje bazowe charakteryzują się wskaźnikami lepkości w granicach 85÷200. Wskaźniki lepkości olejów półsyntetycznych sporządzonych przez zmieszanie bazowych olejów mineralnych oraz syntetycznych wynoszą około 160, a wskaźniki większe niż 160 mają oleje syntetyczne.

Istotną wadą mineralnych olejów bazowych jest ich mała biodegradowalność oraz znaczna toksyczność. Często zawierają one wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, które mają działanie rakotwórcze i mutagenne w kontakcie ze skórą zwierząt i ludzi. W związku z zaostrzaniem w ostatnich latach wymogów odnośnie ochrony środowiska poszukiwane są substytuty mineralnych olejów bazowych. Zwrócono uwagę na oleje smarowe pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, które są łatwo biodegradowalne i nietoksyczne, a ich stosowanie w szerszym zakresie może przyczynić się do zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska. Najłatwiej biologicznemu rozpadowi ulegają tłuszcze naturalne, następnie glikole i oleje estrowe, a najtrudniej bazy mineralne [14, 15].

Bazę surowcową do wytwarzania biodegradowalnych środków smarowych mogą stanowić tłuszcze, zarówno zwierzęce jak i roślinne nazywane również olejami, które cechują się bardzo dobrymi właściwościami smarnymi. Charakteryzują się one jednak ograniczoną stabilnością termiczną i oksydacyjną, a także niską odpornością hydrolityczną. Ponieważ pod wpływem oddziaływania tlenu z powietrza i wysokiej temperatury mineralne oleje bazowe ulegają utlenieniu, to konieczne jest wprowadzenie dodatków środków antyoksydacyjnych. Ten niekorzystny proces utleniania zachodzi jednak dopiero w wysokich temperaturach w warunkach eksploatacji, podczas gdy oleje roślinne wielonienasycone ulegają utlenieniu już w niższych temperaturach. Ogranicza to znacznie zakres ich aplikacji do takich, gdzie nie są narażone na wysoką temperaturę, działanie utleniaczy, czynniki hydrolityczne (woda, kwasy, zasady, enzymy hydrolityczne). Zredukowanie lub usunięcie tych wad jest możliwe na drodze modyfikacji chemicznej surowców tłuszczowych [16]. Biodegradowalne oleje smarowe są wykorzystywane do smarowania urządzeń w przemyśle spożywczym, w leśnictwie, rolnictwie i w miejscach podlegających ochronie ekologicznej np: w parkach narodowych. Są one stosowane jako oleje do ciągników i maszyn rolniczych, oleje przekładniowe, ciecze hydrauliczne, oleje smarowe do pił łańcuchowych, ciecze do obróbki metali oraz smary przemysłowe m.in. dla kolejnictwa i hutnictwa oraz do wielu innych zastosowań przemysłowych [17].

Dotychczas najszersze zastosowanie jako biodegradowalne oleje smarowe znalazły oleje roślinne, w Polsce głównie olej rzepakowy, zmodyfikowany drogą epoksydacji w celu poprawienia stabilności termicznej i oksydacyjnej [18]. W innych krajach jako surowiec tłuszczowy stosuje się również olej sojowy, słonecznikowy oraz palmowy [17].

Jednym ze sposobów uzyskania baz olejowych o pożądanych właściwościach jest zmniejszenie stopnia nienasylenia kwasów tłuszczowych związanych w tłuszczach w postaci glicerydów. Zmniejszenie liczby wiązań podwójnych C=C zawartych w łańcuchu węglowodorowym kwasów tłuszczowych możliwe jest na drodze epoksydacji tłuszczów lub przez ich selektywne uwodornienie [19]. Przy stosowaniu pierwszej metody uzyskuje się pewną poprawę stabilności oksydacyjnej olejów roślinnych, ale inne właściwości, takie jak lepkościowo-temperaturowe i smarowe nie ulegają zdecydowanej poprawie. Epoksydowane oleje roślinne nie są kompatybilne z olejami mineralnymi ze względu na słabą rozpuszczalność. Cechę tę można poprawić przez transestryfikację takich produktów epoksydacji alkoholami tłuszczowymi [20].

Częściowe uwodornienie tłuszczów zawierających wielonienasycone kwasy tłuszczowe do kwasów jednonienasyconych prowadzi do poprawy właściwości termooksydacyjnych i lepkościowych. Konieczne jest stosowanie selektywnie działającego katalizatora, najczęściej palladowego. Jest to proces drogi i nie pozwala na uzyskanie zadowalających właściwości użytkowych tak otrzymanych olejów smarowych [21].

Ważnym kierunkiem modyfikacji surowców oleochemicznych jest proces estryfikacji kwasów tłuszczowych, transestryfikacji olejów lub estrów metylowych innymi alkoholami. W praktyce podstawowym surowcem tłuszczowym w tej grupie wyrobów są estry metylowe kwasów tłuszczowych, głównie roślinnych, otrzymywanych jako biopaliwo do silników wysokoprężnych. Otrzymuje się je przez metanolizę, szczególnie oleju rzepakowego, ale również tłuszczów zwierzęcych. Estry tłuszczów zwierzęcych, które zawierają w łańcuchu węglowym mniejszą liczbę wiązań nienasyconych, charakteryzują się wyższą temperaturą krzepnięcia. Z estrów metylowych można uzyskać inne estry w wyniku ich transestryfikacji innymi, wyższymi alkoholami lub wielowodorotlenowymi np: 2-etyloheksanolem, trimetylopropanem, pentaerytrole, alkoholem neopentylowym. Otrzymane tą drogą estry o większej masie cząsteczkowej charakteryzują się zwiększoną stabilnością oksydacyjną oraz hydrolityczną i nadają się do wykorzystania jako bazy olejowe środków smarowych. Produkty transestryfikacji estru metylowego kwasów tłuszczowych alkoholami zawierającymi 4-rzędowy atom węgla nie zawierają w części alkoholowej ugrupowania β -CH, więc cechują się one wysoką termostabilnością. Produkty transestryfikacji tego estru

wyższymi alkoholami, np: 2-etyloheksanolem charakteryzują się, ze względu na przeszkodę steryczną, podwyższoną odpornością hydrolityczną [16, 21]. Należy zauważyć, że transestryfikacja tłuszczów wprost wyższymi alkoholami przebiega z małą wydajnością i tak przy stosowaniu etanolu stopień konwersji triglicerydów wynosi 85%, a stosując alkohol izobutyloowy stopień konwersji obniża się do 9%. Przez dobór odpowiedniego katalizatora możliwe jest znaczne zwiększenie tej konwersji [22].

Jedną z ważnych pod względem właściwości aplikacyjnych, jako środków smarowych, grup oleochemikalii są oligomery i estolidy kwasów tłuszczowych oraz ich estry. Są to związki o dużej masie cząsteczkowej, wysokiej lepkości, a jednocześnie niskiej temperaturze krzepnięcia, co jest konsekwencją ich rozgałęzionej budowy. Charakteryzują się one wysokimi indeksami lepkości, co jest szczególnie ważne dla środków smarowych.

Modyfikacja kwasów tłuszczowych drogą dimeryzacji (i oligomeryzacji) przebiega według reakcji Dielsa-Aldera, w której to cząsteczka kwasu tłuszczowego zawierająca przynajmniej jedno wiązanie podwójne występująca jako dienofil, przyłącza się do układu sprzężonego wiązań podwójnych drugiej, wielonienasyconej cząsteczki tych kwasów, spełniającej rolę dienu. Proces oligomeryzacji prowadzi się w temperaturze ponad 200°C w obecności glinokrzemianów jako katalizatorów [23].

Estolidacja kwasów tłuszczowych polega na addycji grupy karboksylowej jednej cząsteczki kwasu do podwójnego wiązania w łańcuchu węglowym drugiej cząsteczki. Reakcję prowadzi się w obecności silnych kwasów jako katalizatorów (np: H₂SO₄) w temperaturze 50 ÷ 60°C. Produkty reakcji mają silnie rozgałęzioną strukturę i charakteryzują się wysokim indeksem lepkości oraz wysoką stabilnością oksydacyjną i termiczną. Ponieważ posiadają one jeszcze wolne grupy karboksylowe, to można je estryfikować alkoholami. Szczególnie silne obniżenie temperatury krzepnięcia uzyskuje się stosując alkohole rozgałęzione. Drugorzędowe wiązania estrowe specyficzne dla estolidów są mniej podatne na hydrolizę od wiązań estrowych w olejach roślinnych [24].

Koszty wytwarzania biodegradowalnych baz środków smarowych w oparciu o tłuszcze są znacznie wyższe, niż koszty wytwarzania tych środków na bazie półproduktów naftowych. W celu ich zmniejszenia jako surowce tłuszczowe mogą być rozważane tłuszcze odpadowe, które bardzo często charakteryzują się podwyższoną liczbą kwasową. Do grupy tego typu tłuszczów odpadowych można zaliczyć szczególnie porafinacyjne kwasy tłuszczowe oraz niektóre asortymenty technicznych tłuszczów zwierzęcych. Tłuszcze odpadowe zawierające znaczne ilości wolnych kwasów tłuszczowych mogą być poddane bezpośrednio estryfikacji alkoholami wyższymi lub wielowodorotlenowymi, która może być

prowadzona równocześnie z reakcją transestryfikacji tymi alkoholami glicerydów zawartych w tego typu tłuszczach. Praktyczne zrealizowanie tej drogi modyfikacji wymaga stosowania efektywnie działających katalizatorów kwasowych.

Wprowadzenie w szerszym zakresie bioodnawialnych środków smarowych przyczyni się do lepszego wykorzystania zasobów odnawialnych w miejsce olejów produkowanych z ropy naftowej, której zasoby są ograniczone. Wymaga to jednak opracowania biodegradowalnej bazy olejowej o poprawionych właściwościach tak w zakresie odporności hydrolitycznej, stabilności oksydacyjnej jak i o zwiększonym wskaźniku lepkości.

SUMMARY

Present state of fat raw materials market in Poland as a base for manufacture of methyl esters and also domestic needs for biofuels in next years were presented. It was showed that deficit of fat raw materials used for biodiesel manufacture will occur. Partial decrease of this deficit, by cultivation of camelina sativa on hungry soils and devastated soils, where it could be profitably cultivated without use of pesticides and with limited nitrogen fertilization, was proposed. Properties of camelina oil and rape seed oil were compared and directions of modification of available technological processes of methyl esters manufacture necessary for its adjustment to the properties of new kind of vegetable oil, were presented.

In the second part of the work consumption of lubricating agents in Poland in comparison to the other UE countries and the rest of the world was presented. Disadvantages of such agents produced from oil-fractions were described. It was found that importance of biodegradable agents with low toxicity, manufactured on the grounds of oleochemical base will be growing. Advantages and disadvantages of fats as lubricating agents and directions of their modifications, which will allow obtaining products fulfilling expectations of clients for various uses, were described. To decrease current, high costs of the production of biodegradable lubricating agents it would be profitable to use cheap waste fats as a source of raw materials. However realization of that plan requires carrying out research on modification of existing in this range technologies.

LITERATURA

- [1] Dyrektywa 2003/30/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 8 maja 2003 r. w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych Dz.U. L 123 z 17.5.2003, s. 42-46.
- [2] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 15 czerwca 2007 r. w sprawie Narodowych Celów Wskaźnikowych na lata 2008-2013.
- [3] Żmuda K., *Rynek biopaliw w Polsce stan obecny i prognozy na przyszłość w świetle posiadanego potencjału surowcowego*, Ministerstwo Rolnictwa, 05.09.2007.
- [4] <http://www.kruszwica.pl/pdf/prezentacja2006.pdf> z dnia 16.05.2008.
- [5] http://www.kzpr.com.pl/new/index.php?option=com_content&task=view&id=61&Itemid=51 z dnia 14.05.2008.
- [6] http://www.kzpr.com.pl/new/index.php?option=com_content&task=view&id=60&Itemid=51 z dnia 10.05.2008.
- [7] Mosio-Mosiewski J., Warzała M., Morawski I., *Biopaliwa z tłuszczów odpadowych*, „Przemysł Chemiczny”, 2007, nr 86, s. 391-396.
- [8] Bystram K., Cygańska J., Jakubowski A., *Poradnik inżyniera – przemysł tłuszczowy*, WNT, Warszawa 1976.
- [9] Niewiadomski H., *Technologia tłuszczów jadalnych*, WNT, Warszawa 1993.
- [10] Beran E., *Biodegradowalność jako nowe kryterium w ocenie jakości olejów smarowych*, „Przemysł Chemiczny”, 2005, nr 84/5, s. 320-328.
- [11] Gołębowska M., *Środki smarowe: Rekord kontra rekord*, „Nowy Przemysł”, 2005, nr 3, s. 78-81.
- [12] Kwinta W., *Raport Energii GiGawat: Rynek środków smarowych*, „Energia Gigawat”, 2006, nr 4, s. 51-56.
- [13] Kwinta W., *Rynek olejów przemysłowych. Trudny i konkurencyjny*, „Energia Gigawat”, 2005, nr 3, s. 8-10.
- [14] Podniało A., *Poradnik*, [w:] *Paliwa oleje i smary w ekologicznej eksploatacji*, WNT, Warszawa, 2002, s. 139, 144, 468, 472-473.
- [15] Adhvaryu A., Liu Z., Erhan S.Z., *Synthesis of novel alkoxylated triacylglycerols and their lubricant base oil properties*, „Industrial Crops and Products”, 2005, nr 21, s. 113-119.
- [16] Wagner H., Luther R., Mang T., *Lubricant base fluids based on renewable raw materials. Their catalytic manufacture and modification*, „Applied Catalysis A:General”, 2001, nr 221, s. 429-442.

- [17] Erhan S. Z., Asadauskas S., *Lubricant basestocks from vegetable oils*, „Industrial Crops and Products”, 2000, nr 11, s. 277-282.
- [18] Katalog Oil Mobil Poland, 2008.
- [19] Fox N. J., Stachowiak, *Vegetable oil-based lubricants-A review of oxidation*, „Tribology International”, 2007, nr 40, s. 1035-1046.
- [20] Fischer S., Szałajko U., Szeja W., Niemiec P., *Epoksydowane oleje roślinne jako środki smarowe*, „Przemysł Chemiczny”, 2003, nr 82/8-9, s. 1016-1017,
- [21] Szałajko U., Fischer S., *Modyfikacja chemiczna olejów roślinnych w aspekcie ich wykorzystania w produkcji paliw silnikowych i środków smarowych*, „Przemysł Chemiczny”, 2003, nr 82/1, s. 18-21.
- [22] Baumann H., Bühler A., Fochem H., Hirsinger F., Zobelein H., *Natural Fats and Oils – Renewable Raw Materials for the Chemical Industry*, „Angewandte Chemie International Edition in English”, 1988, nr 100, s. 41-62.
- [23] Walisiewicz-Niedbalska W., Chmielarz B., Kosmacińska B., Dyczewski M., *Synteza dimerów i estolidów nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz ich aduktów z bezwodnikiem maleinowym*, „Przemysł Chemiczny”, 2001, nr 80/2, s. 52-55.
- [24] Fischer S., Niemiec P., Szeja W., *Estolidy-oligomerowe pochodne kwasów tłuszczowych jako środki smarowe*, „Przemysł Chemiczny”, 2005, nr 84/7, s. 512-515.