SEDIMENT AS A PROBLEM IN FAME STORAGE

OSADY PROBLEMEM W MAGAZYNOWANIU FAME^{*)}

Jadwiga Głąb

Instytut Techniczny Wojsk Lotniczych

e-mail: jadwiga.glab@itwl.pl

Abstract: This article characterizes circumstances associated with the formation of sediment in FAME and factors intensifying this process. It describes the formation of sediment due to oxidation of FAME and the precipitation of sediment in low temperatures of storage which relates to the raw material nature and incomplete production process of FAME. It indicates more causes of sediment's formation originating from the incompatibility of construction materials used in logistics and microbiological contamination.

Keywords: FAME, fuel, storage, sediment

Streszczenie: W artykule scharakteryzowano procesy związane z powstawaniem osadów w FAME oraz czynniki intensyfikujące to zjawisko. Opisano tworzenie się osadów na skutek utleniania FAME oraz ich wytrącanie w niskich temperaturach przechowywania, które jest związane z charakterem pochodzenia surowca i niekompletnym procesem produkcji FAME. Podano również inne przyczyny powstawania osadów, którymi mogą być niekompatybilność materiałów konstrukcyjnych urządzeń w logistyce oraz skażenie mikrobiologiczne.

Słowa kluczowe: FAME, paliwo, magazynowanie, osady

^{*)} FAME (Fatty Acid Methyl Esters), estry metylowe kwasów tłuszczowych

SEDIMENT AS A PROBLEM IN FAME STORAGE

1. Introduction

Great attention is paid to alternative fuels due to their much less unfavourable impact on the environment in comparison with fuels generated with the use of traditional methods. FAME, that is fatty acid methyl esters, and their properties associated with the biodegradability arouse a particular interest in the area of the mentioned fuels. Fatty acid methyl esters are obtained in the esterification process of fats with methyl alcohol, in the presence of a catalyst, usually sodium hydroxide or potassium hydroxide, and glycerine is a by-product. The objective of the mentioned process is to reduce the viscosity of oil or fat in order to make it possible to supply the compression ignition engines. FAME, commonly called biodiesel, can be used in the form of pure esters, however, it is generally produced, above all, as a component of diesel oil.

In the production process of such fuel and its storage, the formation of sediments, both in pure FAME and its mixtures with diesel oil, is observed. The phenomena of the sediment formation during storage of petroleum fuels related to oxidation processes became a basis for the development of test methods that characterise a degree of their ageing. Initially, in the tests assessing the degree of the FAME ageing, the standard test methods used for diesel oil were applied, and then, the methods specific to the course of oxidation in esters were developed. In case of FAME, a nature of processes conducive to the formation of sediments, their course, the type of occurred reactions and their products are different compared to petroleum fuels. Therefore, the impact of components resulting from the raw material origin and correctness of conducting the production process on the formation process of sediments in esters was analysed.

2. Degradation of fuel in storage

The stability of fuel is a key element in the context of its storage and the impact of the proper engine operation, in which it is burned, and it depends on the content and construction of compounds included in its composition. The speed of the degradation of fuels in storage depends on time and conditions of its storage. The storage stability refers to the conditions of long-term storage at low temperatures, however, the thermooxidative stability refers to the conditions of the short-term impact of the high temperature and pressure with the fuel flow in the engine recirculation system. The fuel stability is usually defined by its colour, content of soluble resins and insoluble sediments, as well as its tendency to react with oxygen. The colour is important not only from the perspective of marketing. The fuel meeting the requirements in relation to its colour is typically not characterised by a tendency to form sediments and resins, and inversely, the precipitation of sediments and resins in fuel is usually accompanied by changing its colour.

The content of sediments and resins in fuel is directly connected with the correct operation of a system that supplies the engine with fuel, as well as with problems of transferring and filtration. The most important reactions related to the precipitation of sediments include the acid-alkali type reactions and polymerisation reactions, as well as the presence of unsaturated compounds in the system. Only the content of unsaturated bonds in the particles of petroleum fuels and esters is common for both, and it will support the oxidation reaction and accelerate the process of their ageing.

The problem of the sediment formation in FAME is not merely an effect of the occurred oxidation reactions. The formation of sediments in filters and storage tanks with FAME is determined by various causes. Sediments consist of products of the oxidation and polymerisation processes in the form of the mineral black-brown sediment of resins on filters, and sediments, the precipitation of which is induced by temperature conditions in the storage tank. The latter ones' composition includes monoacylglycerols, commonly known as monoglycerides, derived from an incomplete technological process, and sterol glycosides produced as a result of crystallisation, associated with the origin of FAME. Other sediment components in FAME include inorganic substances in the form of corrosion products and dust from the logistics system and biological contamination in the form of the white-yellow sediment on filters, that are fungi and bacteria [1,7,10].

3. Products of oxidation and chemical destruction of esters

In contrast to petroleum fuels, the composition of which is very diverse, fatty acid methyl esters are compounds of several acids. The esters' entering into reactions with oxygen is supported by the presence and quantity of unsaturated bonds in fatty acid particles, and the products of these reactions include sediments. A tendency to the FAME ageing directly results from the ratio of the content of unsaturated compounds containing double bonds between carbon atoms to the content of saturated compounds containing only single bonds. The FAME stability improvement occurs due to an increase in the content of saturated compounds, however, a high content of unsaturated compounds causes a reduction in stability. The iodine value determined by the PN-EN 14111 method is a measure of the degree of unsaturation of the FAME compounds, which contain double bonds between carbon atoms. Therefore, their quantity is limited by the determination of the acceptable iodine value up to 120 g iodine / 100 g of sample.

Autoxidation of unsaturated bonds in FAME proceeds at different speeds depending on the number and position of double bonds. The unsaturated ester particles contain a carbon atom which is adjacent to a double bond and is particularly susceptible to oxidation. The oxidation process begins with the extraction of the hydrogen atom linked to the carbon atom. After removal of the hydrogen atom, the reaction with oxygen proceeds rapidly leading to the formation of allylic hydroperoxides. Subsequent reactions involve isomerisation and successive chain reactions resulting in the formation of other oxidation products, such as aldehydes (R-CHO), alcohol (R-OH) and carboxylic acids (R-COOH) [3].

In relation to autooxidation of unsaturated bonds in esters, the quality requirements for FAME suggest the determination of a level of the content of the fatty acid methyl ester, which contains up to six carbon atoms linked to double bonds, with the PN-EN 14103 method. These requirements also take into account the determination of a level of the content of other esters containing more than four double bonds in one particle. Figure 1 graphically presented a particle of the linoleic acid methyl ester.

Fig. 1. Linoleic acid methyl ester particle

The oxidative stability is also affected by the orientation of a double bond between carbon atoms. The trans configuration is more stable than the cis configuration, although natural vegetable oils and animal fats are characterised by the cis dominant configuration. One of the ways to improve the FAME stability is its production with the use of a mixed raw material consisting of two components with different natural stability levels. Another method to improve the stability of produced esters is to use enhancing additives in the form of synthetic antioxidants, which can significantly increase the stability and strengthen antioxidant properties. Admittedly, vegetable oils and fats contain natural antioxidants, however, some types of FAME production indirect technologies, such as bleaching, refreshing or distillation can remove them, thus reducing the natural resistance to oxidation. The review of used natural and synthetic antioxidants indicates that the first ones are very sensitive to FAME production techniques [4].

In order to test the resistance to oxidation of esters, the PN-EN 14112 method, which allows to determine the induction period being a measure of the esters' tendency to react with oxygen, is used. In the required conditions of this test, a sample of esters oxidises, as a result of which, 'volatile compounds (dissociated volatile carboxylic acids) that are then collected in demineralised water in the absorption vessel and detected with great accuracy by measuring the conductivity, are formed. The sample oxidation is carried out with the use of atmospheric air at 110°C. The induction period in this test is a point of breaking the conductivity curve with respect to the test duration, calculated from the start of the test to the time of obtaining a strong increase in conductivity of the aqueous solution, after adsorption of acidic oxidation products. The condition of meeting this test's requirement is to obtain a minimum of 8 hour time to the occurrence of a point of breaking the curve.

The access of light and the temperature increase are factors intensifying the course of oxidation processes. Protection by limiting the access of oxygen to esters may reduce harmful phenomena associated with ageing processes. Commercially, it is implemented with the use of nitrogen in the place of air, e.g. during the FAME storage in tightly closed containers. In order to monitor the FAME ageing processes in storage and possible prevention of its consequences, the stability test should be periodically carried out. In operational practice, it is recommended not to store FAME for more than a few months, if an antioxidant was not added. The storage of the FAME mixtures with diesel oil will slow down the ageing processes, but it will not stop it.

4. Products of precipitation of the esters' components under the influence of a low temperature

Esters are characterised by a tendency to freeze and gel at low temperatures, therefore, the formation of sediments in FAME may occur due to inappropriate temperature storage conditions. The excessive uncontrolled decrease in temperature in the tank results in the formation of crystals, which then fall in the form of sediment down its bottom. In many cases, this phenomenon generates problems with their storage and is dangerous in use, because separated particulates can block the engine injection apparatus filters, and be a reason for the increase of its density, and cause difficulties in its pumping. Therefore, in the FAME storage, the properties such as cloud and pour points, which characterise its physical state at low temperatures, are extremely important. The pour point is usually only a few degrees lower than the cloud point, therefore, when the esters start to cloud, the gelation proceeds rapidly, even at a few-degree temperature decrease.

Some of compounds contained in FAME, which are or appear to be soluble at the room temperature, after cooling to the temperature above the cloud point or stored for a longer time at the room temperature, precipitate from the solution. The reason for the formation of crystals that arise as a result of the temperature drop include gelling ester particles and left trace concentrations of fine components, the source of which can be a process of production and a vegetable nature of the raw material. They include saturated monoglycerids and free sterol glycosides, which are characterised by high melting points and low solubility at low temperatures [2]. Therefore, the particles of frozen esters in the increased temperature dissolve, however, the particles of monoglycerides and sterol glycosides do not.

The incorrectly conducted FAME production process, that is an incomplete course of chemical reactions and purification process, can result in the increased residue of uncreated components, such as monoglycerids, and consequently, in the formation of sediments. The FAME production technology is based on esterification of fats proceeding in consecutive reactions. In the first stage, triglycerides move to diglycerdes, and these, in turn, in the second stage, to monoglycerides. Then, in the final stage, monoglycerides change to fatty acid esters. The order of these reactions is altered depending on the process conditions.

The esterification impact on the reaction is primarily included in the molar relation of glycerides to alcohol, the type of catalysts, temperature and reaction time, the contents of free fatty acids and water in vegetable oils or animal fats. The alkaline catalysts are more effective than acid catalysts and enzymes, and higher temperatures accelerate the reaction course and shorten its duration. The esterification reaction, which is mentioned at the beginning, for a short period of time is slow, and then proceeds quickly to slow down again [5].

The sediments of trace concentrations of fine components were observed in FAME produced on the basis of oil of soybeans, cotton seeds and poultry after the storage at a lower temperature [7]. The weight of the sediments in the FAME mixtures based on oil from cotton seeds and poultry fat was lower compared to the raw material, which constituted soybeans. The speed of the sediment formation in clean esters and their mixtures with diesel oil was observed. The sediments formed at the low storage temperature depend on the type of a raw material and the content of FAME in diesel oil. The effect of formation of a larger number of sediments was more explicit at the low temperature than at the room temperature. In esters produced from soy bean oil, the main reason for the formation of sediments includes sterol glycosides, however, the ones produced of poultry fat are caused by monoglycerides. However, sediments occurred in FAME based on oil of cotton seeds are formed both as an effect of sterol glycosides and monoglycerides. Saturation of bonds in triglycerides affects low-temperature properties. More saturated bonds in biodiesel of poultry fat and cotton seed oil resulted in higher values of the cloud and pour points in comparison to FAME based on oil of soy beans.

Insoluble sediments in FAME, which were identified in the form of sterol glycosides, are not its main components. Sterol glycosides exist in plants, and their particles consist of the sterol and sugar parts. Campesterol, stigmasterol, sitosterol, brassicasterol, and dihydrositosterol may occur as xylose and arabinose, while the sugar rest can include glucose. In Figure 2, the example structural formulas of monoglycerides and sterol glycoside were presented.

Due to the presence of monoglycerides and sterol glycosides in esters, American Society for Testing and Materials adopted a new test of cold filtration that characterises its low-temperature properties, the so-called "Cold Soak Filterability Test" (CSFT). This method provides an accelerated way of assessing the presence of monoglycerides and sterol glycosides in FAME and their tendency to form sediments as a result of the temperature drop. The sample in the quantity of 300 ml is cooled at the temperature of 4.5°C (40 °F) for 16 hours in order to precipitate the sediments. Then, it is heated to 25°C (77°F) in order to dissolve the fatty acid methyl esters. Other insoluble sediments in the form of monoglycerides and sterol glycosides seep on the filter at a pressure of 70÷85 kPa measuring the filtration time. The fulfilment of quality requirements is implemented by obtaining the filtration time below 360 seconds [11].

Fig. 2. Examples structural formulas of insoluble sediment particles

In the publication [6], the authors presented the impact of the content of monoglycerides, sterol glycosides, soaps and water in FAME on the results of the CSFT cold filtration and the cloud point. The negative impact on the cloud point value was presented by monoglycerides and the combination of water and soaps with monoglycerides. Sterol glycosides did not affect the cloud point, however, in the combination with soaps, they showed high sensitivity on CSFT. Monoglycerides caused a slight deterioration of the CSFT result. The tests confirmed the negative impact of water on CSFT and some interactions between water and other components. The influence of water on the test results allows for forming guidelines as to the way of procedure on the stage of the FAME production and storage.

The presented experience confirms that the temperature drop in the tank with esters may induce the sediment precipitation and sedimentation on its bottom. Therefore, the latest quality requirements of the PN-EN 14214 standard for FAME used as a component of diesel oil introduce a number of additional records being the first actions to solve the problem of precipitation of the sediments observed on the market in the winter periods. The standard informs that the conducted works, in order to reduce contamination, such as sterol glycosides, are carried out, the guidelines on monoacylglycerols (monoglycerides) are developed, and the operational test in the form of the cold filtration test was also predicted. The requirements dependent on climatic conditions, in the scope of low-temperature properties, include the limit value records for the cloud point, the cold filter plugging point, and the content of monoacylglycerols. A correlation model was also presented to estimate the approximate content of saturated monoacylglycerols in FAME on the basis of the test results of the cloud point, the total content of saturated fatty acids and the total content of monoacylglycerols.

The maximum recommended content of saturated monoacylglycerols in diesel oil depending on the suggested area was also provided. Quality 1 was introduced for distilled esters, which contain so few monoacylglycerols that the risk of their precipitation at low temperatures in the form of saturated compounds is minimal. However, it was not allowed to classify the distilled FAME mixtures with other FAME products as distilled FAME. In general requirements, the limit content of monoacylglycerols was decreased from 0.8% (m/m) to 0.7% (m/m), and in case of the oxidative stability, the requirement was increased from a minimum of 6 hours to 8 hours. All these activities are designed to normatively specify the requirements and their limit values, which will allow to better control the FAME quality, in the context of problems in the formation of sediments.

5. Biological and material degradation products in esters

The composition of other sediments formed during the storage of esters may include corrosion products, inorganic substances in the form of sand and dust from the logistics system, and biological contamination.

FAME is biodegradable, which constitutes its favourable feature due to environmental protection. However, this feature may promote the development of bacterial flora during storage, particularly in the presence of water. Anaerobic fungi, bacteria and yeasts grow on the surface of fuel-water phases, and their metabolic activity results, among others, in the formation of lactic acid and hydrogen sulphide. Organic acids arising from the presence of bacteria will support corrosion of fuel tanks resulting in the formation of additional sediments on their surface. The life activity of microorganisms in fuel is connected with the presence of water, dissolved oxygen concentration, the temperature range optimal for development, the neutral or alkalescent water environment reaction, the presence of appropriate compounds in fuel, the use of some types of enhancing additives, especially those that contain nitrogen. In order to eliminate microbiological contamination, it is recommended to use biocides in the production of FAME.

The susceptibility to microbiological contamination was tested for diesel oil and diesel oil containing FAME with the use of fungi isolated from contaminated fuel systems. It was confirmed that the FAME additive to diesel oil increases the biodegradability of such a mixture and a tendency to microbiological contamination [1].

The corrosion processes of tanks occur not only as a result of the presence of water and microbiological contamination, but also as an effect of improper selection of the material, from which they are made of. The formation of sediments can be determined by direct contact with the storage tank's incompatible design material in relation to the product, which is stored in it. Some metals act as catalysts for the oxidation process. The materials, which are incompatible with esters, include those, which contain copper (e.g. brass, bronze) or materials with a galvanised surface, with the use of lead, tin and zinc, as well as polypropylene or polyethylene. Brass, bronze, copper, lead, tin and zinc can accelerate oxidation and support the formation of soluble sediments, gels and salts.

Therefore, for the construction of the FAME storage tanks, the materials such as aluminium, stainless and carbon steel, fluorinated polyethylene, fluorinated polypropylene and most glass fibres, were allowed. In contact of polymer materials with liquid, the phenomena associated with the diffusion of its particles to the inside of the polymer and the leaching of its various components, are significant. Elastomers, such as nitrile or natural rubber, which fuel lines and seals are made of, as well as polypropylene and vinyl may be subject to softening and degradation in contact with FAME [8,9].

The formation of sediments can be also determined by the lack of diligence to clean the tank, and direct contact with FAME with its contaminated surface. Most of the designed diesel oil storage tanks is also suitable for the storage of FAME, therefore, these tanks are most frequently used for this purpose in the distribution process. Esters are a good solvent, therefore, if they are stored in insufficiently thoroughly cleaned tanks, after previously stored diesel oil, they will most often dissolve sediments earlier formed on the tank's walls, causing an increase of contamination in FAME. In order to avoid the sediments' reaching the FAME, it is important to thoroughly clean the tanks after diesel oil, before its repeat filling with esters.

6. Conclusion

Problems related to the storage of FAME and the formation of sediments result from various reasons, therefore, their reduction should be based on the implementation of several preventive actions, which are performed at the same time. They concern the elimination of undesirable phenomena and their effects, at the same time, combined with good management and a regular control of tanks and filters. In the FAME production, antioxidants should be used, and a high level of the product marketing as well as a short period of storage should be maintained in order to slow down the oxidation and polymerisation processes. In the FAME origin control, it is important to check the production conditions and technological process optimisation. In the operation and storage, it is necessary to monitor the temperature and quantity of FAME in a tank, and to carry out the filtration in order to remove glycerides and sterol glycosides. The preventive and repair measures, which involve the elimination of biological contamination through the use of biocides and the avoidance of watering. In case of the warehouse and logistics infrastructure construction, materials compatible with FAME should be used.

7. References

- [1] Bucker F., Santestevan N. A., Roesch L.F., Rodrigo J. Seminotti Jacques R. J. S., Maria do Carmo Ruaro Peralba, Flávio Anastácio de Oliveira Camargo, Bento F.M.: Impact of FAME on biodeterioration of stored Brazilian diesel oil. *International Biodeterioration & Biodegradation* 65, 172-178, 2011.

- [2] Dunn R.O.: Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel. *Progress in Energy and Combustion Science* 35, 481–489, 2006.
- [3] Hoekman S.K., Broch A., Robbins C., Cenicerros E.: Investigation of biodiesel Chemistry, Carbon Footprint and Regional Fuel Quality. Desert Research Institute Reno, NV 89512, CRC Project No. AVFL-17a, 2011.
- [4] Jain S., Sharma M.P.: Stability of biodiesel and its blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 667–678, 2010
- [5] Ma F., Hanna M. A.: Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70, 1-15, 1999.
- [6] Pfalzgraf L., Lee I, Foster J, Poppe G: Effect of minor components in soy biodiesel on cloud point and filterability. Issue of AOCS INFORM Magazine. Building biodiesel - a guide to renewable resources (No. 4), 17-21, 2007
- [7] Tang H., Salley S.O., Ng K.Y. S.: Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends. Department of Chemical Engineering and Materials Science, Wayne State University, United States, 2008.
- [8] The National Renewable Energy Laboratory: FAME Handling and Use Guidelines., Fourth edition, NREL/TP-540-43672, 2009.
- [9] Tyson K.S.: Biodiesel Handling and Use Guidelines. A National Laboratory of the U.S. Department of Energy, The National Renewable Energy Laboratory, 2001.
- [10] Van der Sluijs Groep: FAME typicals and PQ issues. UPEI Workshop – Biofuels and Independents, 2008.
- [11] Van Gerpen J.: Cold Soak Filtration Test. Biodiesel TechNotes are published by the National Biodiesel Education Program at the University of Idaho, Issue TN #19, 2015.
- [12] PN-EN 14103:2012 Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów -- Estrы metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) -- Oznaczanie zawartości estrów i estru metylowego kwasu linolenowego [PN-EN 14103:2012 Products of processing of oils and fats -- Fatty acid methyl esters (FAME) -- Marking of the content of esters and the linolenic acid methyl ester].
- [13] PN-EN 14111:2004 Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów - Estrы metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) - Oznaczanie liczby jodowej [PN-EN 14111:2004 Products of processing of oils and fats - Fatty acid methyl esters (FAME) - Marking of the iodine value].
- [14] PN-EN 14112:2004 Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów - Estrы metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) - Oznaczanie stabilności oksydacyjnej (test przyspieszonego utleniania) [PN-EN 14112:2004 Products of processing of oils and fats - Fatty acid methyl esters (FAME) - Marking of oxidation stability (accelerated oxidation test)].

- [15] PN-EN 14214+A1:2014-04: Ciekłe przetwory naftowe - Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do użytku w silnikach samochodowych o zapłonie samoczynnym (Diesla) i zastosowań grzewczych – Wymagania i metody badań [Liquid petroleum products - Fatty acid methyl esters (FAME) for use in car compression ignition engines (diesel) and heating applications – Research requirements and methods].

Jadwiga Głęb, MSc. – a graduate of Chemistry of the Faculty of Mathematics, Physics and Chemistry of the University of Silesia. From 1996 to 2011, she was the head of the Laboratory of Fuels in the Central Laboratory of Petroleum, and then in the Institute for Fuels and Renewable Energy. Since 2011, a senior research and technical specialist of the Division of Propellants and Greases in the Air Force Institute of Technology specialising in fuels, biofuels and biocomponents.

OSADY PROBLEMEM W MAGAZYNOWANIU FAME

1. Wstęp

Paliwom alternatywnym poświęca się dużo uwagi ze względu na ich zdecydowanie mniej niekorzystny, w porównaniu z paliwami wytwarzanymi metodami tradycyjnymi, wpływ na środowisko. Szczególne zainteresowanie w obszarze przedmiotowych paliw wzbudzają FAME (Fatty Acid Methyl Esters), czyli estry metylowe kwasów tłuszczowych i ich własności związane z biodegradowalnością. Estry metylowe kwasów tłuszczowych otrzymywane są w procesie estryfikacji tłuszczów alkoholem metylowym, w obecności katalizatora, zwykle wodorotlenku sodu lub wodorotlenku potasu, a produktem ubocznym jest gliceryna. Celem wspomnianego procesu jest obniżenie lepkości oleju lub tłuszczu w celu umożliwienia zastosowania go do zasilania silników o zapłonie samoczynnym. FAME potocznie nazywane biodieslem, może być stosowane w postaci czystych estrów, jednak generalnie produkowane jest przede wszystkim, jako komponent oleju napędowego.

W procesie wytwarzania takiego paliwa i jego przechowywania obserwuje się powstawanie osadów i to zarówno w czystym FAME jak i jego mieszankach z olejem napędowym. Zjawiska powstawania osadów zachodzące podczas przechowywania paliw naftowych związane z procesami utleniania stały się podstawą do opracowania metod badań charakteryzujących stopień ich zesterzenia. Początkowo w testach oceniających stopień zesterzenia FAME wykorzystywano standardowe metody badań stosowane dla oleju napędowego, później opracowano metody charakterystyczne dla przebiegu reakcji utleniania w estrach. W przypadku FAME charakter procesów sprzyjających powstawaniu osadów, ich przebieg, rodzaj zachodzących reakcji oraz ich produktów jest odmienny w porównaniu do paliw naftowych. Z tego powodu prześledzono wpływ składników wynikających z pochodzenia surowca oraz prawidłowości prowadzenia procesu produkcji na proces tworzenia osadów w estrach.

2. Degradacja paliwa w magazynowaniu

Stabilności paliwa jest kluczową własnością w kontekście jego przechowywania oraz wpływu na prawidłowe działanie silnika, w którym jest ono spalane i jest zależna od zawartości oraz budowy związków wchodzących w jego skład. Szybkość zachodzenia degradacji paliw w magazynowaniu zależy od czasu i warunków jego przechowywania. Stabilność magazynowa odnosi się do warunków długotrwałego przechowywania w niskich temperaturach, natomiast stabilność termooksydacyjna do warunków krótkotrwałego oddziaływania wysokiej temperatury i ciśnienia przy przepływie paliwa w systemie recyrkulacji w silniku. Stabilność paliwa zazwyczaj definiowana jest poprzez jego barwę, zawartość rozpuszczalnych żywic i nierozpuszczalnych osadów oraz jego skłonność do wchodzenia w reakcję z tlenem.

Barwa ma istotne znaczenie i to nie tylko z punktu widzenia marketingu. Paliwo spełniające wymagania w stosunku do jego barwy zazwyczaj nie charakteryzuje się skłonnością do tworzenia osadów oraz żywic i odwrotnie wypadaniu osadów i żywic w paliwie zazwyczaj towarzyszy zmiana jego barwy. Zawartość osadów i żywic w paliwie wiąże się bezpośrednio z prawidłowym działaniem układu doprowadzającego paliwo do silnika, problemami z przetaczaniem oraz filtracją. Za najważniejsze reakcje związane z wypadaniem osadów wskazywane są reakcje typu kwas-zasada, reakcje polimeryzacji oraz obecność w układzie związków nienasyconych. Jedynie zawartość wiązań nienasyconych w cząsteczkach paliw naftowych i estrów jest wspólna dla obu i będzie sprzyjać wchodzeniu w reakcje utleniania i przyspieszać proces ich starzenia.

Problem formowania osadów w FAME nie jest efektem jedynie zachodzących reakcji utleniania. Powstawanie osadów na filtrach i w zbiornikach magazynowych z FAME jest determinowane różnymi przyczynami. Na osady składają się produkty procesów utleniania i polimeryzacji w postaci mineralnego czarno-brązowego osadu żywic na filtrach oraz osady, których wypadanie jest indukowane warunkami temperaturowymi panującymi w zbiorniku magazynowym. W skład tych ostatnich wchodzi monoacyloglicerole, nazywane powszechnie monoglicerydami, pochodzące z niekompletnego procesu technologicznego oraz glikozydy steroli powstałe na skutek krystalizacji, związane z pochodzeniem FAME. Pozostałe składniki osadów w FAME to nieorganiczne substancje w postaci produktów korozji i pyłu pochodzącego z systemu logistycznego oraz biologiczne zanieczyszczenia w postaci biało-żółtego osadu na filtrach czyli grzyby i bakterie [1,7,10].

3. Produkty utleniania i destrukcji chemicznej estrów

Estry metylowe kwasów tłuszczowych w przeciwieństwie do paliw naftowych, których skład jest bardzo różnorodny, są związkami jedynie kilkunastu kwasów. Wchodzeniu estrów w reakcje z tlenem sprzyja obecność i ilość wiązań nienasyconych w cząsteczkach kwasów tłuszczowych, a produktami tych reakcji są osady. Skłonność do starzenia FAME wynika bezpośrednio z stosunku zawartości związków nienasyconych zawierających pomiędzy atomami węgla wiązania podwójne do zawartości związków nasyconych zawierających jedynie pojedyncze wiązania. Poprawa stabilności FAME następuje na skutek wzrostu zawartości związków nasyconych, natomiast duża zawartość związków nienasyconych powoduje zmniejszenie stabilności. Wartość liczby jodowej oznaczana metodą PN-EN 14111 jest miernikiem stopnia nienasycenia związków FAME zawierających podwójne wiązania pomiędzy atomami węgla. Z tego powodu ogranicza się ich ilość poprzez wyznaczenie dopuszczalnej wartości liczby jodowej wynoszącej maksymalnie 120 g jodu /100g próbki.

Samoutlenianie nienasyconych wiązań w FAME przebiega z różną szybkością zależną od liczby i położenia wiązań podwójnych. Nienasycone cząsteczki estrów zawierają atom węgla, który sąsiaduje z podwójnym wiązaniem i jest szczególnie podatny na procesy utleniania.

Proces utleniania rozpoczyna się od ekstrakcji atomu wodoru połączonego z tym atomem węgla. Następnie po usunięciu atomu wodoru reakcja z tlenem przebiega gwałtownie prowadząc do utworzenia wodoronadtlenków allilowych. Kolejne reakcje pociągają za sobą izomeryzacje i następujące kolejno reakcje łańcuchowe prowadzące do tworzenia kolejnych produktów utleniania takich jak aldehydy (R-CHO), alkohole (R-OH) i kwasy karboksylowe (R-COOH) [3].

W związku z samoutlenianiem wiązań nienasyconych w estrach, wymagania jakościowe dla FAME zalecają oznaczanie poziomu zawartości estru metylowego kwasu linolenowego metodą PN-EN 14103, który zawiera, aż sześć atomów węgla przyłączonych do wiązań podwójnych. Wymagania te uwzględniają również oznaczanie poziomu zawartości pozostałych estrów zawierających powyżej czterech wiązań podwójnych w cząsteczce. Na rys.1 przedstawiono graficznie cząsteczkę estru metylowego kwasu linolenowego.

Rys. 1. Cząsteczka estru metylowego kwasu linolenowego

Na stabilność oksydacyjną wpływa również orientacja wiązania podwójnego pomiędzy atomami węgla. Konfiguracja trans jest bardziej stabilna niż konfiguracja cis, chociaż naturalne oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce charakteryzują się dominującą konfiguracją cis. Jednym ze sposobów poprawy stabilności FAME jest jego produkcja z mieszanego surowca składającego się z dwóch składników o różnych naturalnych poziomach stabilności. Inną metodą poprawy stabilności wyprodukowanych estrów jest zastosowanie dodatków uszlachetniających w postaci syntetycznych antyutleniaczy, co może znacząco zwiększać stabilność i wzmacniać własności przeciwutleniające. Co prawda oleje roślinne i tłuszcze zawierają naturalne antyoksydanty, niemniej jednak niektóre rodzaje pośrednich technologii produkcji FAME jak wybielanie, odświeżanie lub destylacja mogą je usuwać, powodując zmniejszenie naturalnej odporności na utlenianie. Przegląd stosowanych antyutleniaczy naturalnych i syntetycznych wskazuje, że te pierwsze są bardzo wrażliwe na techniki produkcji FAME [4].

Do badania odporności na utlenianie estrów wykorzystuje się metodę PN-EN 14112 pozwalającą na wyznaczenia okresu indukcyjnego, będącego miarą skłonności estrów do wchodzenia w reakcję z tlenem. W wymaganych warunkach tego badania próbka estrów utlenia się, na skutek czego powstają lotne związki (zdysocjowane lotne kwasy karboksylowe), które są następnie zbierane w zdemineralizowanej wodzie w naczyniu absorpcyjnym i wykrywane z dużą dokładnością poprzez pomiar przewodności. Utlenianie próbki prowadzone jest powietrzem atmosferycznym w temperaturze 110°C.

Okres indukcyjny w tym badaniu jest punktem załamania na krzywej przewodności względem czasu trwania testu, liczonego od początku testu do chwili uzyskania zdecydowanego wzrostu przewodnictwa roztworu wodnego, po zaadsorbowaniu kwaśnych produktów utleniania. Warunkiem spełnienia wymagania tego testu jest uzyskanie minimum 8 godzinnego czasu do wystąpienia punktu załamania na krzywej.

Dostęp światła i wzrost temperatury są czynnikami intensyfikującymi przebieg procesów utleniania. Ochrona poprzez ograniczenie dostępu tlenu do estrów może zmniejszać niekorzystne zjawiska związane z procesami starzenia. Komercyjnie realizuje się to poprzez wykorzystanie azotu w miejsce powietrza np. podczas przechowywania FAME w szczelnie zamkniętych beczkach. W celu monitorowania procesów starzeniowych FAME w magazynowaniu i ewentualnemu zapobieganiu jego skutkom należy okresowo wykonywać badanie w zakresie stabilności. W praktyce eksploatacyjnej zaleca się, aby FAME nie był magazynowany dłużej niż kilka miesięcy, jeśli nie został dodany antyutleniacz. Przechowywanie mieszanek FAME z olejem napędowym będzie spowalniać procesy starzenia, ale ich nie zatrzyma.

4. Produkty wytrącania składników estrów po wpływie niskiej temperatury

Estry charakteryzują się skłonnością do zamarzania i żelowania w niskich temperaturach, dlatego powstawanie osadów w FAME może zachodzić na skutek nieodpowiednich temperaturowych warunków przechowywania. Nadmierny niekontrolowany spadek temperatury w zbiorniku, powoduje tworzenie się kryształków, które następnie opadają w postaci osadu na jego dno. Zjawisko to w wielu przypadkach generuje problemy z ich przechowywaniem oraz jest niebezpieczne w eksploatacji, ponieważ wydzielone stałe cząstki mogą zatykać filtry aparatury wtryskowej silnika, być powodem wzrostu jego gęstości i powodować trudności w jego przepompowywaniu. Z tego powodu w magazynowaniu FAME niezmiennie istotne są własności takie jak temperatura mętnienia i płynięcia, które charakteryzują jego stan skupienia w niskich temperaturach. Temperatura płynięcia jest zazwyczaj tylko kilka stopni niższa niż temperatura mętnienia, więc gdy estry zaczynają mętnieć, żelowanie przebiega gwałtownie, nawet już przy kilkustopniowym spadku temperatury.

Niektóre związki zawarte w FAME, które są lub wydają się być rozpuszczalne w temperaturze pokojowej, po schłodzeniu do temperatury powyżej temperatury mętnienia lub przechowywane przez dłuższy okres czasu w temperaturze pokojowej wytrącają się z roztworu. Powodem formowania się kryształków powstających na skutek spadku temperatury są żelujące cząsteczki estrów oraz pozostawione śladowe stężenia drobnych składników, których źródłem może być proces produkcji i roślinny charakter surowca. W ich skład wchodzi nasyczone monoglicerydy i wolne glikozydy steroli, które charakteryzują się wysokimi temperaturami topnienia i małą rozpuszczalnością w niskich temperaturach [2].

Z tego względu cząsteczki zamrożonych estrów w podwyższonej temperaturze rozpuszczają się, natomiast cząsteczki monoglicerydów i glikozydów steroli niekoniecznie.

Nieprawidłowo prowadzony proces produkcji FAME, czyli niekompletny przebieg reakcji chemicznych i procesu oczyszczania, może prowadzić do zwiększonej pozostałości nieprzereagowanych składników takich jak monoglicerydy, a w konsekwencji do tworzenia osadów. Technologia produkcji FAME opiera się na estryfikacji tłuszczów przebiegającej w następujących po sobie reakcjach. W pierwszym etapie triglicerydy przechodzą do diglicerydów, a te z kolei w drugim etapie do monoglicerydów. Następnie monoglicerydy w końcowym etapie przechodzą w estry kwasów tłuszczowych. Kolejność tych reakcji ulega zmianie w zależności od warunków procesu. Wpływ na reakcję estryfikacji ma przede wszystkim stosunek molowy glicerydów do alkoholu, rodzaj katalizatorów, temperatura i czas reakcji, zawartości wolnych kwasów tłuszczowych oraz wody w olejach roślinnych lub tłuszczach zwierzęcych. Zasadowe katalizatory są skuteczniejsze od katalizatorów kwasowych i enzymów, a wyższe temperatury przyspieszają przebieg reakcji i skracają jej czas trwania. Reakcja estryfikacji, o której jest mowa, na początku, przez krótki okres czasu jest powolna, następnie przebiega szybko, aby ponownie zwolnić [5].

Osady śladowych stężeń drobnych składników zaobserwowano w FAME wyprodukowanym na bazie oleju z fasoli sojowej, nasion bawełny i tłuszczu drobiowym po przechowywaniu w niższej temperaturze [7]. Masa osadów w mieszkankach FAME opartych na oleju z nasion bawełny i tłuszczu drobiowym była mniejsza w porównaniu do surowca, jakim była fasola sojowa. Obserwowano szybkość tworzenia się osadów w czystych estrach i ich mieszkankach z olejem napędowym. Osady tworzące się w niskiej temperaturze przechowywania zależą od rodzaju surowca i zawartości FAME w oleju napędowym. Efekt powstawania większej ilości osadów był bardziej wyraźny w niskiej temperaturze niż w temperaturze pokojowej. W estrach wyprodukowanych z oleju fasoli sojowej głównym powodem tworzenia się osadów są glikozydy steroli, natomiast wyprodukowanym z tłuszczu drobiowego spowodowane są przez monoglicerydy. Natomiast osady powstałe w FAME opartym na oleju z nasion bawełny tworzą się zarówno na skutek glikozydów steroli jak i monoglicerydów. Nasylenie wiązań w triglicerydach wpływa na własności niskotemperaturowe. Bardziej nasycone wiązania w biodieslu z tłuszczu drobiowego i oleju nasion bawełny powodowały wyższe wartości temperatury mętnienia i płynięcia w porównaniu do FAME opartego na oleju z fasoli sojowej.

Nierozpuszczalne osady w FAME, które zidentyfikowano w postaci glikozydów steroli nie są jego głównymi składnikami. Glikozydy steroli występują w roślinach, a ich cząsteczki składają się z części sterolowej i cukrowej. Kampesterol, stigmasterol, sitosterol, brassicasterol a także dihydrositosterol może występować jako reszta sterolowa, natomiast resztą cukrową może być glikoza, ksyloza a także arabinoza. Na rys. 2 przedstawiono przykładowe wzory strukturalne monoglicerydów i glikozydu sterolu.

Rys.2. Przykładowe wzory strukturalne cząsteczek nierozpuszczalnych osadów

Amerykańskie Stowarzyszenie Badań i Materiałów (ASTM - American Society for Testing and Materials) ze względu na obecność monoglicerydów i glikozydów steroli w estrach przyjęło nowy test zimnej filtracji charakteryzujący jego własności niskotemperaturowe tzw. „Cold Soak Filterability Test” (CSFT). Metoda ta zapewnia przyspieszony sposób oceny obecności monoglicerydów i glikozydów steroli w FAME i ich skłonność do tworzenia osadów na skutek spadku temperatury. Próbkę w ilości 300 ml jest chłodzona w temperaturze $4,5^{\circ}\text{C}$ (40°F) przez 16 godzin w celu wytracenia osadów. Następnie jest podgrzewana do 25°C (77°F) w celu rozpuszczenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Pozostałe nierozpuszczalne osady w postaci monoglicerydów i glikozydów steroli sączy się na sączku pod ciśnieniem $70\div 85$ kPa mierząc czas filtrowania. Spełnienie wymagań jakościowych zachodzi przy uzyskaniu czasu przefiltrowania poniżej 360 sekund [11].

W publikacji [6] autorzy przedstawili wpływ zawartości monoglicerydów, glikozydów steroli, mydeł i wody w FAME na wyniki testu zimnej filtracji CSFT i temperatury mętnienia. Negatywny wpływ na wartość temperatury mętnienia wykazały monoglicerydy oraz połączenie wody i mydeł z monoglicerydami. Glikozydy steroli nie oddziaływały na temperaturę mętnienia, natomiast w połączeniu z mydlami wykazywały dużą wrażliwość na CSFT. Monoglicerydy spowodowały nieznaczne pogorszenie wyniku CSFT.

Badania potwierdziły negatywny wpływ wody na CSFT oraz pewne interakcje pomiędzy wodą i pozostałymi składnikami. Wpływ wody na wyniki badań pozwala na formowanie wytycznych, co do sposobu postępowania na etapie produkcji i przechowywania FAME.

Przedstawione doświadczenia potwierdzają, że spadek temperatury w zbiorniku z estrami może indukować wypadanie i sedymentację osadów na jego dnie. Z tego względu również najnowsze wymagania jakościowe normy PN-EN 14214 dla FAME stosowanego jako komponent oleju napędowego, wprowadzają szereg dodatkowych zapisów będących pierwszymi działaniami w kierunku rozwiązania problemu wytrącania się osadów zaobserwowanych na rynku w okresach zimowych. Norma informuje, że prowadzone są prace w celu obniżenia zanieczyszczeń takich jak glikozydy steroli, opracowywane są wytyczne dotyczące monoacylogliceroli (monoglicerydów) i przewidziano również próbę eksploatacyjną w postaci testu zimnej filtracji. W wymaganiach zależnych od warunków klimatycznych, w zakresie właściwości niskotemperaturowych umieszczono zapisy wartości granicznych dla temperatury mętnienia, temperatury zablokowania zimnego filtra oraz zawartości monoacylogliceroli. Przedstawiono również model korelacji do oszacowania przybliżonej zawartości nasyconych monoacylogliceroli w FAME na podstawie wyników badań temperatury mętnienia, całkowitej zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych i całkowitej zawartości monoacylogliceroli. Podano również maksymalną zalecaną zawartość nasyconych monoacylogliceroli w oleju napędowym w zależności od sugerowanego rejonu. Wprowadzono Gatunek 1 dla destylowanych estrów, które zawierają na tyle mało monoacylogliceroli, że ryzyko ich wytrącenia w niskich temperaturach, w postaci nasyconych związków, jest minimalne. Natomiast nie zezwolono na klasyfikowanie mieszanek destylowanego FAME z innymi produktami FAME jako destylowane FAME. W wymaganiach ogólnych obniżono również graniczną zawartość monoacylogliceroli z 0,8%(m/m) do 0,7%(m/m) oraz dla stabilności oksydacyjnej zwiększono wymaganie z minimum 6 godzin do 8 godzin. Wszystkie te działania mają na celu normatywne uszczegółowienie wymagań i ich granicznych wartości, które pozwolą na lepszą kontrolę jakości FAME, w kontekście problemów z powstawaniem osadów.

5. Produkty degradacji biologicznej i materiałowej w estrach

W skład pozostałych osadów powstających podczas magazynowania estrów mogą wchodzić produkty korozji, nieorganiczne substancje w postaci piasku i pyłu, pochodzącego z systemu logistycznego oraz biologiczne zanieczyszczenia.

FAME jest biodegradowalny, co stanowi jego korzystną cechę ze względu na ochronę środowiska. Cecha ta może jednak sprzyjać rozwojowi flory bakteryjnej w czasie składowania, szczególnie w obecności wody. Beztlenowe grzyby, bakterie i drożdże wzrastają na powierzchni faz paliwo-woda, a ich aktywność metaboliczna prowadzi m.in. do tworzenia kwasu mlekowego i siarkowodoru.

Kwasy organiczne powstałe na skutek obecności bakterii będą sprzyjać korozji zbiorników paliwowych powodując powstawanie dodatkowych osadów na ich powierzchni. Aktywność życiowa mikroorganizmów w paliwie związana jest z obecnością wody, stężeniem rozpuszczonego tlenu, optymalnym dla rozwoju zakresem temperatury, obojętnym lub słabo alkalicznym odczynem środowiska wodnego, obecnością w paliwie odpowiednich związków, stosowaniem niektórych typów dodatków uszlachetniających szczególnie tych, które zawierają azot. W celu eliminacji zanieczyszczenia mikrobiologicznego zalecane jest stosowanie biocydów w produkcji FAME.

Podatność na zanieczyszczenie mikrobiologiczne badano dla oleju napędowego i oleju napędowego zawierającego FAME z pomocą grzybów odizolowanych z skażonych systemów paliwowych. Potwierdzono, że dodatek FAME do oleju napędowego zwiększa biodegradowalność takiej mieszanki i skłonność do zanieczyszczeń mikrobiologicznych [1].

Procesy korozji zbiorników zachodzą nie tylko na skutek obecności wody i skażenia mikrobiologicznego, ale również na skutek nieodpowiedniego doboru materiału, z którego są one wykonane. Powstawanie osadów może być determinowane bezpośrednim kontaktem z niekompatybilnym materiałem konstrukcyjnym zbiornika magazynowego w stosunku do produktu, który jest w nim przechowywany. Niektóre metale działają jak katalizatory na proces utleniania. Do niekompatybilnych z estrami materiałów zaliczamy te, które zawierają miedź (np. mosiądz, brąz) lub materiały z galwanizowanymi, z wykorzystaniem ołowiu, cyny lub cynku powierzchniami jak również polipropylen lub polietylen. Mosiądz, brąz, miedź, ołów, cyna i cynk mogą przyspieszyć utlenianie i sprzyjać powstawaniu rozpuszczalnych osadów, żeli i soli. W związku z tym do budowy zbiorników magazynowych FAME dopuszczone są materiały takie jak aluminium, stal nierdzewna i węglowa, fluorowany polietylen, fluorowany polipropylen oraz większość włókien szklanych. W kontakcie materiałów polimerowych z cieczą istotne są zjawiska związane z dyfuzją jej cząsteczek do wnętrza polimeru i wypłukiwaniem z niego różnych składników. Elastomery takie jak gumy nitylowa lub naturalna, z których wykonane są przewody paliwowe i uszczelki oraz polipropylen i winyl mogą ulegać zmiękczeniu i degradacji w kontakcie z FAME [8,9].

Powstawanie osadów może być również determinowane brakiem staranności w utrzymaniu czystości zbiornika i bezpośrednim kontaktem FAME z zanieczyszczoną jego powierzchnią. Większość zaprojektowanych zbiorników do przechowywania oleju napędowego nadaje się również do magazynowania FAME dlatego w procesie dystrybucji zbiorniki te są najczęściej wykorzystywane do tego celu. Estrы są dobrym rozpuszczalnikiem, dlatego przechowywane w niedostatecznie starannie oczyszczonych zbiornikach, po uprzednio przechowywanym oleju napędowym, będą najczęściej rozpuszczały osady powstałe wcześniej na ściankach zbiornika, powodując wzrost zanieczyszczenia w FAME.

W celu uniknięcia przedostania się tych osadów do FAME, należy dokładnie wyczyścić zbiorniki po oleju napędowym, przed jego powtórным napełnieniem estrami.

6. Podsumowanie

Problemy związane z przechowywaniem FAME i powstawaniem osadów wynikają z różnych przyczyn, dlatego ich ograniczanie powinno zostać oparte na wdrożeniu kilku przebiegających jednocześnie działań zapobiegawczych. Dotyczą one eliminacji niepożądanych zjawisk i ich skutków, połączonych z jednoczesnym dobrym gospodarowaniem i regularną kontrolą zbiorników i filtrów. W produkcji FAME należy stosować przeciwutleniacze, zachować wysoki poziom obrotu produktem i krótki okresu przechowywania w celu spowolnienia procesów utlenienia i polimeryzacji. W kontroli pochodzenia FAME powinno się sprawdzać warunki produkcji i optymalizację procesu technologicznego. W eksploatacji i magazynowaniu prowadzić monitoring temperatury oraz ilości FAME w zbiorniku oraz wykonywać filtrację w celu usunięcia glicerydów i glikozydów steroli. Należy również prowadzić postępowanie zapobiegawczo-naprawcze, polegające na eliminowaniu biologicznego zanieczyszczenia poprzez stosowanie biocydów i unikanie zawodnienia. Do budowy infrastruktury magazynowo-logistycznej należy stosować materiały kompatybilne z FAME.

7. Literatura

- [16] Bucker F., Santestevan N. A., Roesch L.F., Rodrigo J. Seminotti Jacques R. J. S., Maria do Carmo Ruaro Peralba, Flávio Anastácio de Oliveira Camargo, Bento F.M.: Impact of FAME on biodeterioration of stored Brazilian diesel oil. *International Biodeterioration & Biodegradation* 65, 172-178, 2011
- [17] Dunn R.O.: Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel. *Progress in Energy and Combustion Science* 35, 481-489, 2006.
- [18] Hoekman S.K., Broch A., Robbins C., Cenicerros E.: Investigation of biodiesel Chemistry, Carbon Footprint and Regional Fuel Quality. Desert Research Institute Reno, NV 89512, CRC Project No. AVFL-17a, 2011.
- [19] Jain S., Sharma M.P.: Stability of biodiesel and its blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 667-678, 2010
- [20] Ma F., Hanna M. A.: Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70, 1-15, 1999.
- [21] Pfalzgraf L., Lee I, Foster J, Poppe G: Effect of minor components in soy biodiesel on cloud point and filterability. Issue of AOCS INFORM Magazine. Building biodiesel - a guide to renewable resources (No. 4), 17-21, 2007
- [22] Tang H., Salley S.O., Ng K.Y. S.: Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends. Department of Chemical Engineering and Materials Science, Wayne State University, United States, 2008.
- [23] The National Renewable Energy Laboratory: FAME Handling and Use Guidelines., Fourth edition, NREL/TP-540-43672, 2009.

- [24] Tyson K.S.: Biodiesel Handling and Use Guidelines. A National Laboratory of the U.S. Department of Energy, The National Renewable Energy Laboratory, 2001.
- [25] Van der Sluijs Groep: FAME typicals and PQ issues. UPEI Workshop – Biofuels and Independents, 2008.
- [26] Van Gerpen J.: Cold Soak Filtration Test. Biodiesel TechNotes are published by the National Biodiesel Education Program at the University of Idaho, Issue TN #19, 2015.
- [27] PN-EN 14103:2012 Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów -- Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) -- Oznaczanie zawartości estrów i estru metylowego kwasu linolenowego
- [28] PN-EN 14111:2004 Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów - Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) - Oznaczanie liczby jodowej.
- [29] PN-EN 14112:2004 Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów - Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) - Oznaczanie stabilności oksydacyjnej (test przyspieszonego utleniania).
- [30] PN-EN 14214+A1:2014-04: Ciekłe przetwory naftowe - Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do użytku w silnikach samochodowych o zapłonie samoczynnym (Diesla) i zastosowań grzewczych – Wymagania i metody badań.

mgr Jadwiga Głąb – absolwentka Chemii Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Od 1996 do 2011 kierownik Pracowni Paliw w Centralnym Laboratorium Naftowym, a następnie w Instytucie Paliw i Energii Odnawialnej. Od 2011 roku starszy specjalista badawczo-techniczny Zakładu Materiałów Pędnych i Smarów w Instytucie Technicznym Wojsk Lotniczych o specjalności paliwa, biopaliwa i biokomponenty.