MECHANIKA
CZASOPISMO TECHNICZNE
TECHNICAL TRANSACTIONS
MECHANICS
WYDAWNICTWO POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ
5-M/2012
ZESZYT 10
ROK 109
ISSUE 10
YEAR 109

GRZEGORZ WCISŁO*, MACIEJ STRZELCZYK**

OKREŚLENIE WPŁYWU RODZAJU UŻYTEGO OLEJU RZEPAKOWEGO DO PRODUKCJI BIOPALIW NA SKŁAD FRAKCYJNY RME

DETERMINATION OF THE EFFECT OF THE USED TYPE OF RAPESEED OIL FOR BIOFUELS PRODUCTION ON FRACTIONAL COMPOSITION OF RME

Streszczenie

Przeprowadzone badania pokazały, że niezależnie od rodzaju zastosowanego oleju rzepakowego do produkcji RME (czy będzie to olej nieużyty lub zużyty) zakresy temperatur destylacji były podobne. Niewielkie różnice zanotowano jedynie dla temperatur końca destylacji. RME wyprodukowane z zużytego oleju rzepakowego potrzebowało wyższych temperatur do odparowania całej objętości biopaliwa. Może to świadczyć o mniejszej czystości RME uzyskanego ze zużytego oleju. W takim biopaliwie może znajdować się więcej mało lotnych mono- i diglicerydów lub innych związków, które np. pozostały w oleju po procesie smażenia frytek. Przy czym nie chodzi tu o cząstki stałe, ponieważ te zostały oddzielone od oleju podczas filtracji.

Słowa kluczowe: silnik wysokoprężny, biopaliwo, RME, skład frakcyjny, temperatury destylacji

Abstract

The study showed that regardless of type of rapeseed oil to RME production, whether it is oil unused or used, the distillation temperature ranges were similar. Minor differences were noted only in the temperature of final distillation. RME produced from rapeseed oil used higher temperatures needed to vaporize the entire volume of biofuels. It may show that RME derived from used oil is less pure. This biofuel may contain more less volatile mono-and di-glycerides or other compounds which eg remained in the oil after the process of frying French fries. But it is worth stressing that it doesnt concern solid particles, because they have been separated from the oil during filtration.

Keywords: diesel, biodiesel, RME, fractional composition, temperature distillation

* Dr inż. Grzegorz Wcisło, mgr inż. Maciej Strzelczyk (doktorant), Katedra Energetyki i Automatyzacji Procesów Rolniczych, Wydział Inżynierii Produkcji i Energetyki, Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie.

1. Wstęp

W Polsce zgodnie z Ustawą o biokomponentach i paliwach ciekłych (przyjętą przez Sejm RP w dniu 25 sierpnia 2006 r.) biopaliwa legalnie można produkować i wprowadzać do obrotu od pierwszego stycznia roku 2007. Do tej pory w całym kraju zostało uruchomionych 10 dużych instalacji do produkcji biopaliw FAME (RME), których łączne zdolności produkcyjne szacuje się nawet na 1 mln t estrów rocznie. Przy czym krajowe zapotrzebowanie roczne na olej napędowy wynosi około 7,5 mln t na rok. Stosowanie dodatku paliwowego w postaci 6% (v/v) biokomponentu wymaga wyprodukowania ok. 450 tys. t estrów rocznie.

W ostatnim okresie obserwuje się duże zainteresowanie osób prywatnych, w tym rolników oraz firm i instytucji dysponujących flotą pojazdów, możliwością produkcji biopaliw do własnych celów. W myśl obowiązującego w Polsce prawa można legalnie produkować biopaliwa na własne cele. Do grupy szczególnie uprzywilejowanych należą rolnicy, ponieważ mogą oni sami produkować surowieć do wytwarzania biopaliw na własne cele, co w sposób znaczący ograniczy koszty produkcji tego nośnika energii.

Z uwagi, iż począwszy od roku 2008 ceny surowców pochodzenia rolniczego zaczęły rosnąć, poszukuje się dodatkowych źródeł olejów i tłuszczów do produkcji biopaliw typu FAME. Szczególnie ciekawe wydają się być zużyte oleje posmażalnicze. Uważa się, że lepiej wykorzystać zużyte, posmażalnicze oleje roślinne na cele paliwowe niż produkować z nich paszę dla zwierząt. Jednak zastosowanie oleju lub tłuszczu posmażalniczego może prowadzić do uzyskania gorszej jakości FAME oraz dodatkowo wymagać zastosowania do ich wytworzenia większej ilości substratów (alkoholu i katalizatora) w stosunku do czystych (nieużytych) olejów roślinnych lub tłuszczów zwierzęcych.

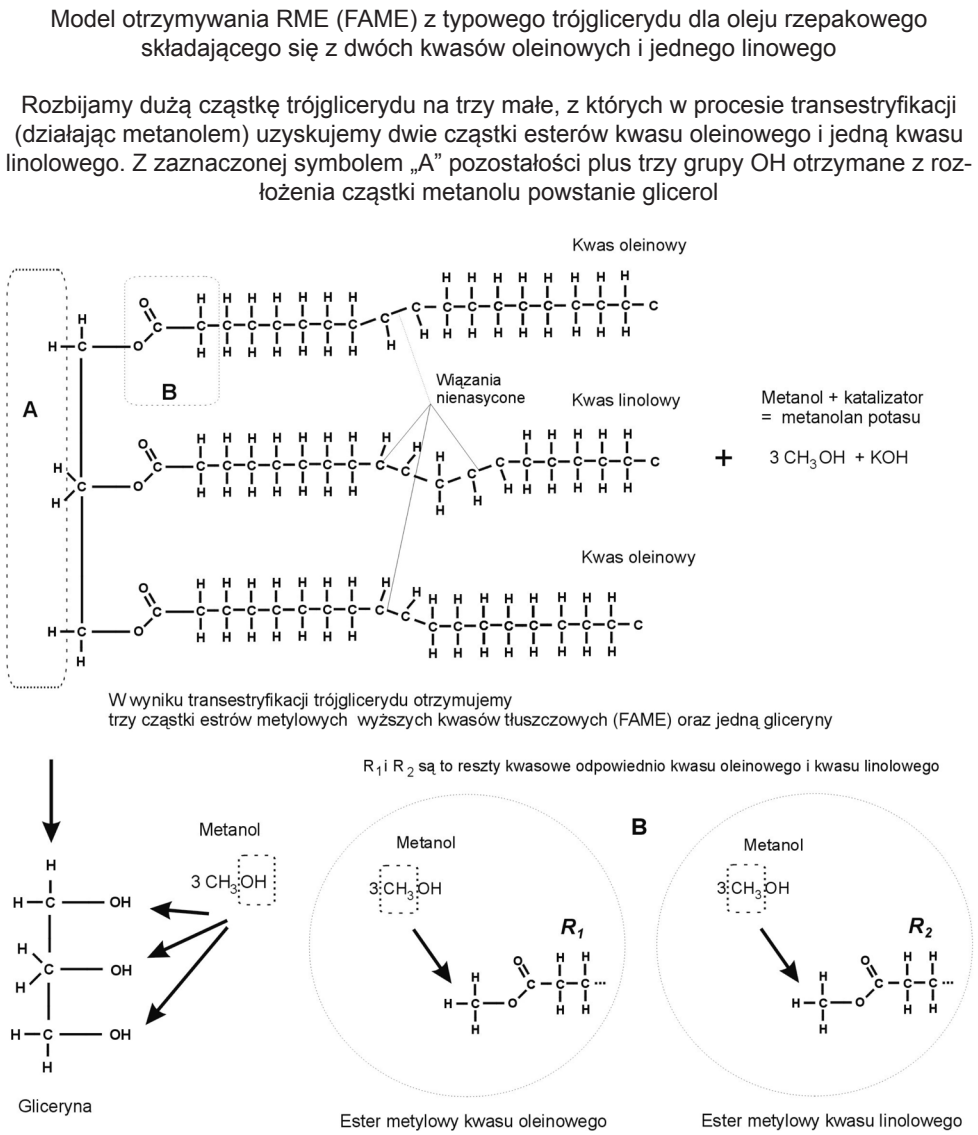
Biodiesel RME otrzymuje się w procesie transestryfikacji. Parametry takiego biopaliwa odbiegają nieco od odpowiednich dla oleju napędowego, niemniej jednak, jeżeli proces transestryfikacji jest prowadzony prawidłowo, to otrzymane biopaliwo może być stosowane jako dodatek w postaci biokomponentu do oleju napędowego lub używane jako samoistne 100% paliwo. Biodiesel B100 FAME charakteryzuje się lepszymi następującymi parametrami w stosunku do oleju napędowego: wyższą liczbą cetanowa, lepszymi własnościami smarnymi, wyższą temperaturą zapłonu, czy małą zawartością siarki [3, 4].

Jednym z podstawowych parametrów służących do oceny przydatności biopaliwa FAME do zasilania silników ZS jest skład frakcyjny, dlatego temat ten został podjęty przez autorów niniejszej publikacji. Celem prezentowanych w dalszej części własnych badań było określenie i porównanie składu frakcyjnego dwóch biopaliw RME, przy czym jedno zostało wyprodukowane z czystego oleju rzepakowego, a drugie z tego samego oleju, lecz używanego do smażenia frytek w restauracji przez okres jednego tygodnia. Olej podczas smażenia był podgrzewany do temperatury 190°C.

2. Wytworzenie biopaliw RME w procesie transestryfikacji z olejów czystego i zużytego, po smażeniu frytek

Do obliczenia optymalnej (stechiometrycznej) ilości substratów potrzebnych do przeprowadzenia procesu transestryfikacji stosuje się modele uproszczone [5]. Tymczasem autorzy przedmiotowej pracy do wyznaczenia odpowiedniej ilości substratów potrzebnych do wytworzenia RME wykorzystali model opracowany przez jednego z współautorów, który

pozwala w sposób optymalny określić niezbędne do transestryfikacji ilości alkoholu metylowego oraz katalizatora (rys. 1) [7]. W prezentowanych badaniach do transestryfikacji olejów rzepakowych zastosowano proporcję, gdzie na każdy 1dm^3 oleju stosowano mieszaninę powstałą z rozpuszczenia 7,5 g KOH w 0,15 dm^3 CH_3OH. Transestryfikację prowadzono jednoetapowo, przy temperaturze początku procesu wynoszącej 50°C. Do procesu transestryfikacji użyto alkoholu metylowego CH_3OH cz.d.a. o masie molowej 32,04 g/mol i jako katalizatora wodorotlenku potasu KOH cz.d.a. o masie molowej 56,11 g/mol.



Rys. 1. Model transestryfikacji oleju rzepakowego

Fig. 1. Diagram of rapeseed oil transesterification

Uzyskane biopaliwa po oddzieleniu frakcji glicerynowej zostały poddane procesowi neutralizacji do pH 7–8. Neutralizacji dokonywano poprzez kilkukrotne przemywanie wodą zakwaszoną o stężeniu 1% (v/v) kwasu octowego, a następnie RME osuszano silikażelem. Próbki do badań pobierano ręcznie przy zachowaniu wszystkich procedur wynikających z zaleceń normy EN ISO 3170. Zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego RME określono zgodnie z normami EN 14103 oraz EN ISO 5508 (z użyciem wzorca wewnętrznego – ester metylowy kwasu heptadekanowego) z użyciem chromatografu gazowego firmy THERMO Scientific, typ GC Ultra. Integrację chromatografu ustawiono tak, aby były uwzględnione piki począwszy od estru metylowego kwasu mirystynowego C_{14}, aż do piku estru metylowego kwasu lignocerowego C_{24} i nerwonowego $C_{24:1}$. Na podstawie otrzymanych danych wyznaczono ze wzoru 1 zawartość estrów C

$$C = \frac{\left(\sum A\right) - A_{\mathrm{EI}}}{A_{\mathrm{EI}}} \times \frac{C_{\mathrm{EI}} \times V_{\mathrm{EI}}}{m} \times 100\% \tag{1}$$

gdzie:

- ΣA – całkowita powierzchnia pików estrów metylowych od C_{14} do $C_{24:1}$,
- A_{EI} – powierzchnia piku odpowiadająca estrowi metylowemu kwasu heptadekanowego,
- C_{EI} – stężenie użytego roztworu estru metylowego kwasu heptadekanowego; w miligramach na mililitr,
- V_{EI} – objętość użytego roztworu estru matylowego kwasu heptadekanowego; w mililitrach,
- m – masa próbki, w miligramach.

Użyte w dalszych badaniach próbki RME spełnią wymogi jakościowe stawiane w normie EN-14214 dla biopaliw roślinnych ze względu na minimalną ilość estrów w FAME. Wymieniona norma określa, że w FAME powinno zawierać się co najmniej 96,5 (v/v) estrów.

3. Określenie wpływu rodzaju użytego do produkcji biopaliw oleju na skład frakcyjny Biodiesla RME

Bardzo ważnym parametrem paliw i biopaliw służącym ocenie własności eksploatacyjnych jest skład frakcyjny. Wymieniony parametr określa się na podstawie temperatur destylacji. Temperatura zapłonu paliwa w silniku w dużej mierze zależy od temperatury początku destylacji oraz od ilości paliwa odparowanego w początkowym okresie destylacji. Im większa zawartość lekkich frakcji, tym lepsze własności samozapłonowe, a więc i rozruch silnika następuje łagodniej [8, 9].

Oleje rzepakowe charakteryzują się gorszymi własnościami destylacyjnymi, a co za tym idzie rozruchowymi od RME [1, 2, 7].

Ze względu na poprawność rozruchu oraz spalania bardzo ważnym jest wyznaczenie pięciu punktów. Mianowicie temperatury początku destylacji, temperatury, do której oddestyluje 10 (v/v) paliwa, temperatury odparowania 65% (v/v) paliwa, temperatury, do której oddestyluje 95% (v/v) paliwa oraz temperatury końca destylacji. Badania określające skład frakcyjny biopaliw RME uzyskanych z oleju rzepakowego czystego oraz zużytego wykonano w Laboratorium biopaliw Małopolskiego Centrum Odnawialnych Źródeł Energii

„BioEnergia” na stanowisku wyposażonym w aparat do oznaczania składu paliw i biopaliw metodą destylacji normalnej (rys. 2).

Rys. 2. Stanowisko badawcze – aparat do oznaczania składu paliw i biopaliw metodą destylacji normalnej

Fig. 2. The test stand – apparatus for determining the composition of the fuel and biofuel by normal distillation method

4. Wyniki badań

W tabeli 1 zestawiono wyniki badań określających własności destylacyjne przedmiotowych Biodiesli B100 RME. Dla porównania w ww. tabeli zamieszczono wyniki badań temperatur destylacji Biodiesla B100 RME pochodzącego ze stacji paliw sieci „BLISKA” należącej do koncernu PKN ORLEN oraz oleju napędowego ekodiesel pochodzącego ze stacji paliw koncernu PKN ORLEN.

W tabeli 2 zestawiono wartości najistotniejszych punktów krzywej destylacji Biodiesli RME uzyskanych z obydwu olei rzepakowych, a więc temperaturę początku i końca destylacji oraz ilość procent (v/v) oddestylowanych paliw do temperatury 250 i 350°C.

Tabela 1

Porównanie temperatur destylacji dwóch wyprodukowanych Biodiesli RME oraz Biodiesla RME ze stacji paliw „BLISKA" i oleju napędowego

% [v/v] oddestylowania	Biodiesel RME z oleju czystego	Biodiesel RME z oleju zużytego	Biodiesel RME „BLISKA"*	ON*
0	305,4	304,1	304,3	178,1
5	311,2	310,3	310,4	192,4
10	319,6	319,1	319,0	202,3
15	332,2	331,5	334,5	216,1
20	340,1	339,3	339,2	222,5
25	344,3	343,5	345,7	234,9
30	349,5	348,4	347,8	241,2
35	351,3	350,7	349,0	248,5
40	355,6	353,4	351,6	255,9
45	358,3	356,1	352,9	263,7
50	360,3	359,4	356,9	270,9
55	361,8	360,1	358,6	279,5
60	363,2	362,4	360,0	287,6
65	365,7	364,1	361,4	295,4
70	366,9	367,4	362,7	305,7
75	367,6	369,8	363,9	313,8
80	368,2	370,3	365,1	320,9
85	370,1	372,2	368,5	329,7
90	373,6	376,6	370,7	340,7
95	376,3	381,3	372,6	347,9
100	386,0	392,0	389,8	363,0
Do danej temperatury destylowało % (v/v)				
	250°C–0% 350°C–35%	250°C–0% 350°C–35%	250°C–0% 350°C–44%	250°C–36,0% 350°C– 4%
Odchylenie standardowe	21,47768	22,87165	20,91938	53,3878
R^2 do ON	0,905407	0,938848	0,906079	1

* wyniki badań G. Wcisło, *Przetwarzanie biomasy na cele energetyczne*.

Tabela 2

Charakterystyczne punkty krzywej destylacji biopaliw RME oraz oleju napędowego

paliwo	początek destylacji [°C]	koniec destylacji [°C]	do 250°C destyluje v/v [%]	do 350°C destyluje v/v [%]
Biodiesel RME z oleju czystego	305,4	386,0	0	35
Biodiesel RME z oleju zużytego	304,1	392,0	0	35
B100 RME ze stacji sieci „BLISKA”	304,3	389,8	0	43,8
Olej napędowy	171,1	363,0	36,0	94,2

5. Wnioski

Przeprowadzone badania pokazały, że niezależnie od rodzaju zastosowanego oleju rzepakowego do produkcji RME, czy będzie to olej nieużyty (świeży) lub zużyty, zakresy temperatur destylacji były podobne. Początek destylacji obydwu RME następował w temperaturze około 305°C. Do temperatury 350°C destylowało po około 35% (v/v) RME. Niewielkie różnice zanotowano dla w temperatur końca destylacji. RME uzyskane ze świeżego oleju rzepakowego całkowicie oddestylowało do temperatury 386°C, natomiast RME uzyskane ze zużytego oleju rzepakowego odparowało do temperatury 392,0°C. Może to świadczyć o mniejszej czystości RME uzyskanego ze zużytego oleju. W takim biopaliwie może znajdować się więcej mało lotnych mono- i diglicerydów lub innych związków, które np. pozostały w oleju po procesie smażenia frytek. Przy czym nie chodzi tu o cząstki stałe, ponieważ te zostały oddzielone od oleju podczas filtracji.

Po porównaniu uzyskanych wyników badań dla obydwu wytworzonych RME z takim samym rodzajem biopaliwa pochodzącego ze stacji paliw sieci „BLISKA” okazało się, że wszystkie paliwa charakteryzują się praktycznie identycznym początkiem destylacji. Zwraca jedynie uwagę różnica w ilości oddestylowanego RME do temperatury 350°C, ponieważ biopaliwa ze stacji sieci „BLISKA” odparowało o około 9% (v/v) więcej niż wyprodukowanych podczas badań własnych RME. Temperatura końca destylacji wyprodukowanego z nieużytego oleju rzepakowego RME była niemal identyczna z uzyskaną dla RME ze stacji „BLISKA”.

Obydwa wyprodukowane RME nie spełniają wymogów normy EN 14214 dla biopaliw roślinnych typu FAME ze względu na temperaturę końca destylacji. Zgodnie z założeniami ww. normy do temperatury 360°C musi odparować całość biopaliwa.

Prezentowane w tej publikacji wyniki stanowią część szerszych badań wykonanych w ramach pracy doktorskiej mgr. inż. Macieja Strzelczyka prowadzonych pod kierunkiem dra inż. Grzegorza Wcisło.

Literatura

[1] Cisek J., Mruk A., Hlavňa V., *The properties of a HDV Diesel engine fuelled by crude rapeseed oil*. Teka Komisji Motoryzacji i Energetyki Rolnictwa, Vol. XI, 2011, 29-39.

[2] Cisek J., Mruk A. *Właściwości silnika ZS zasilanego naturalnym olejem rzepakowym*, Zeszyty Naukowe Instytutu Pojazdów Politechniki Warszawskiej z serii Mechanika Ekologia Bezpieczeństwo Mechatronika, Vol. 1(87)/2012, 2012, 5-16.

[3] Jakóbiec J., Ambrozik A., *Procesy starzenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego*, Inżynieria Rolnicza 5 (114), s. 85-90. 2009.

[4] Uzdowski M., *Możliwości wykorzystania mieszanin paliw tradycyjnych i alternatywnych do zasilania silników ZS*, Motrol, Vol. 8A, 2006, 280-285.

[5] Tys J. i in., *Technologiczne i ekonomiczne uwarunkowania produkcji biopaliwa z rzepaku*, Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie, 2003.

[6] Wcisło G., *Testing AFME and RME biofuels for composition of fatty acids*, Teka Komisji Motoryzacji i Energetyki Rolnictwa, Vol. XI C, 393-399.

[7] Wcisło G. *Utilization of used oils and fat for manufacturing FAME biofuels*, Teka Komisji Motoryzacji i Energetyki Rolnictwa, 2010, Vol. X, 2010, 509-516.

[8] Wcisło G. *Przetwarzanie biomasy na cele energetyczne*. Praca zbiorowa pod redakcją Frączek J., Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja, Kraków 2010, 85-146.

[9] Szlachta Z., *Zasilanie silników wysokoprężnych paliwami rzepakowymi*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności WKŁ, Warszawa 2002.

[10] Biodiesel 2006, Handling and Use Guidelines. U.S. Department of Energy, Third Edition, September 2006.

[11] Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o biokomponentach i biopaliwach ciekłych.

[12] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach Dz.U. 2001 Nr 62 poz. 628.