

ELŻBIETA SKRZYŃSKA*, AGNIESZKA WILK**

PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI ESTRÓW OTRZYMANÝCH Z NISKOCZĄSTECZKOWYCH ALKOHOLI ORAZ OLEJU RZEPAKOWEGO

ESTERS OF LIGHT ALCOHOLS AND RAPESEED OIL – COMPARISON OF THE PROPERTIES

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki doświadczalne z syntezy estrów metylowych, etylowych, propylowych oraz butylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego. Zanalizowano skład chemiczny otrzymanych paliw oraz przeprowadzono wiele badań, określających ich podstawowe właściwości reologiczne i fizykochemiczne. Wyniki odniesiono do wymogów stawianych biopaliwom estrowym oraz porównano je z parametrami tradycyjnego mineralnego oleju napędowego.

Słowa kluczowe: estry oleju rzepakowego, estry alkoholi C1-C4, biodiesel

Abstract

The paper show the experimental results of the methyl, ethyl, propyl and butyl rapeseed oil fatty acid esters. Chemical composition of obtained fuels was analyzed. Also, a number of tests were done in order to determine most basic, rheological and physicochemical properties of the fuels. The results were compared with the Standard Specification for biodiesel fuel, and with properties of traditional, mineral oil based fuel.

Keywords: rapeseed oil esters, esters of C1-C4 alcohols, biodiesel

* Dr inż. Elżbieta Skrzyńska, Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

** Agnieszka Wilk, studentka, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Mówiąc o biopaliwach, najczęściej mamy na myśli biopaliwa I generacji, które mogą być stosowane w stanie czystym w odpowiednio przystosowanych silnikach lub wchodzić w skład mieszanki wraz z olejem napędowym lub benzyną. Należy wśród nich wymienić: bioetanol, biodiesel – rozumiany przede wszystkim jako estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych otrzymywanych z olejów roślinnych (FAME), ale również nieprzetworzony olej roślinny, MTBE oraz ETBE czy estry etylowe kwasów tłuszczowych (FAEE) [1, 2]. Ponieważ większość z nich produkowana jest z roślin jadalnych lub jadalnych przystosowanych (np. olej bezerukowy do produkcji biodiesla), ich intensywna promocja w krajach UE, w tym w Polsce w ramach realizacji Narodowych Celów Wskaźnikowych [3], przyczynia się do zaogniania dysput typu „żywność kontra paliwa”. Pomimo że paliwa kolejnych generacji pozyskiwane są z surowców niekonsumpcyjnych (np. paliwa II generacji to: bioetanol, BTL, DME oraz SNG z lignocelulozy lub biomasy, a także biodiesel z tłuszczu odpadowych [2, 4] bądź biopaliwa III generacji otrzymywane ze zgazowania odpadów lignocelulozowych [4] lub alg [5]), w większości przypadków ich produkcja nie weszła jeszcze w fazę opłacalności. Do wyjątków należą osiągnięcia firmy Solazyme w produkcji biopaliw z alg [6]. Obecnie wykorzystanie paliw kolejnych generacji ogranicza się głównie do elektroenergetyki, podczas gdy na rynku krajów UE wciąż dominuje biodiesel – ponad 80% objętości ogólnej produkcji [2].

Spośród biopaliw estrowych wymienia się najczęściej pochodne metylowe kwasów tłuszczowych, które z powodzeniem zostały wdrożone do produkcji. W Polsce głównymi producentami są: Rafineria Trzebinia S.A., J&S S.A., oraz Polskie Młyny S.A. w Górkach z mocą produkcyjną powyżej 100 tys. ton rocznie; Lotos Czechowice S.A., Polskie Estry, Brasco S.A., Elstar Oils S.A, oraz Skotan z mocą produkcyjną 100 tys. ton rocznie, a także mniejsi producenci, jak: Petroestry sp. z o.o., DosChem, Solvent Dwory sp.z o.o., STW czy Biopal Estry, produkujący do 50 tys. ton paliwa rocznie [7]. Znacznie rzadziej spotyka się doniesienia o możliwości wykorzystania estrów etylowych (FAEE) [8, 9, 10], natomiast o estrach wyższych alkoholi nie mówi się niemal wcale. Do nielicznych wyjątków należy artykuł Szałajko i Fiszer [9], w którym autorki omawiają możliwości zastosowania olejów roślinnych jako substytutów ropy naftowej. Porównują tam m.in. wybrane właściwości estrów oleju sojowego i lekkich alkoholi C1, C2 oraz C4 (tabela 1).

W przypadku estrów metylowych i etylowych wyższych kwasów tłuszczowych traktuje się je jako samoistne paliwo bądź jako domieszkę do paliwa mineralnego. Szczegółowe wytyczne co do wymagań jakościowych oraz metod badania biokomponentów ciekłych regulowane są odpowiednimi rozporządzeniami ministra [11, 12].

Porównanie wybranych właściwości estrów lekkich alkoholi i oleju sojowego oraz ON [9]

Parametr	Estry kwasów tłuszczowych oleju roślinnego			Mineralny olej napędowy
	metylowe	etylowe	butylowe	
Lepkość w 40°C (mm ² /s)	4,08	4,41	5,24	2,39
Liczba cetanowa	46,2	48,2	51,7	45,8
Wartość opałowa (MJ/kg)	39,8	40,0	40,7	45,2
T _{oddestyl.} 50% obj. (°C)	336	336	352	258
T _{oddestyl.} 90% obj. (°C)	342	344	364	296
Temperatura zapłonu (°C)	171	174	185	92
Temp. krzepnięcia (°C)	-1	-4	-7	-23
Zawartość siarki (% mas.)	0,01	0,01	0,01	0,25

2. Część badawcza

2.1. Otrzymanie estrów oleju rzepakowego

Estry niskocząsteczkowych alkoholi C1-C4 oraz oleju rzepakowego otrzymano metodą homogenicznej transestryfikacji zasadowej, każdorazowo stosując znaczny nadmiar alkoholu 2,57 mol/100 g oleju oraz KOH (Chempur) jako katalizator w ilości 1,8–3,6% mas. oleju. Jako surowiec tłuszczowy wzięto mieszaninę oleju rzepakowego surowego oraz olejów rafinowanych o czystości spożywczej: „Olej uniwersalny” Aro, „Oleo” ZT Kruszwica S.A. Wszystkie alkohole, tj. metanol, etanol, n-propanol oraz n-butanol (POCh), przed użyciem osuszono oraz przedestylowano, stosując metodykę opisaną poniżej. Temperaturę procesu zmieniano w zależności od użytego alkoholu, stosując zasadę: kilka stopni poniżej temperatury wrzenia alkoholu, natomiast czas transestryfikacji oscylował w przedziale 1–4 godz. zwiększając się proporcjonalnie do długości łańcucha alkoholu. Szczegółowe dane co do składu oraz parametrów procesów zestawiono w tabeli 2.

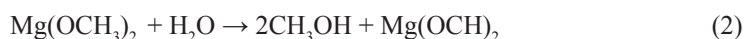
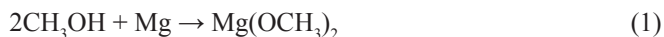
Po procesie nadmiar alkoholu oddestylowano na wyparce obrotowej, fazę glicerynową oddzielono w rozdzielaczu, a otrzymane estry kilkakrotnie przemywano wodą do uzyskania neutralnego pH (brak odczynu wobec fenoloftaleiny). Na koniec estry osuszono sącząc kilkakrotnie przez bibułę filtracyjną.

Skład surowców oraz parametry transestryfikacji oleju rzepakowego niskocząsteczkowymi alkoholami C1-C4

	Estry metylowe (FAME)	Estry etylowe (FAEE)	Estry propylowe (FAPE)	Estry butylowe (FABE)
Olej rzepakowy (g)	150	100	100	98,1
Alkohol masa (g)	metanol 123,7	etanol 118,6	propanol 232,1	butanol 254,9
KOH (g)	2,7	1,8	3,6	3,5
Temp. procesu	62°C	73°C	91°C	112°C
Czas procesu	1 h	2 h	4 h	4 h

2.2. Odwadnianie alkoholi

Osuszanie alkoholi o czystości technicznej przeprowadzono zgodnie z metodyką zaproponowaną w literaturze dla metanolu i etanolu [13]. Do 50 cm³ bezwodnego alkoholu wprowadzono 5 g wiórków magnezowych oraz 0,5 g jodu. Zawiesinę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną do zaniku zabarwienia jodu, a następnie dodano 900 cm³ alkoholu technicznego z kolejną porcją jodu. Całość utrzymywano w stanie wrzenia przez godzinę. Po tym czasie osuszony alkohol oddestylowano, odrzucając początkowe i końcowe 5 cm³. Poniżej na przykładzie metanolu przedstawiono reakcje zachodzące w czasie ogrzewania mieszaniny:



2.3. Analiza składu estrów

Zgodnie z obowiązującymi normami [14], zawartość procentową poszczególnych estrów metylowych kwasów tłuszczowych oznacza się metodą chromatograficzną. Do badań użyto chromatograf gazowy Shimadzu GC-17A wyposażony w detektor FID, dozownik typu split/splitless, a także kolumnę kapilarną DB-WAX (60 m, 0,32 mm, 0,5 μm). Jako gaz nośny użyto hel (99,999% Linde Gaz) o przepływie 1,6 cm³/min. Każdorazowo na kolumnę dozowano 0,4 μl mieszaniny estrów rozcieńczonych heksanem (frakcja nafty, POCh) w stosunku objętościowym 1:1. Analizę jakościową i ilościową wykonano, opierając się na czasach retencji oraz krzywych roztworów wzorcowych o znanym stężeniu. Typowa analiza w programowalnym reżimie temperatur trwała 30–45 min.

2.4. Analiza zawartości alkoholi w estrach

Zawartość procentową (% obj.) alkoholi w zsyntezowanych estrach oleju rzepakowego określano chromatograficznie (Shimadzu GC-17A z kolumną DB-WAX), rozcieńczając próbki otrzymanych estrów eterem etylowym (POCH) w stosunku objętościowym 1:1. Analizę prowadzono z programowalnym narostem temperatur od 80 do 270°C, opierając się na znajomości krzywych kalibracji dla roztworów alkoholi C1-C4 w eterze etylowym.

2.5. Gęstość

Pomiar gęstości otrzymanych estrów wykonano metodą piknometryczną zgodnie z obowiązującymi normami PN-ISO [15, 16]. W obliczeniach posłużono się wzorem (3) oraz tablicową wartością gęstości wody (g/cm^3) w temperaturze pomiaru T (°C). Na tej podstawie, stosując wzór (4), obliczono również gęstość estrów w temperaturze 15°C.

$$\rho_{\text{estru}(T)} = \frac{m_{\text{estru}}}{m_{\text{wody}}} \cdot \rho_{\text{wody}(T)} \quad (3)$$

$$\rho_{15\text{C}} = \rho_{\text{estru}(T)} + 0,723 \times (T - 15) \cdot 10^{-3} \quad (4)$$

2.6. Lepkość

Dla otrzymanych estrów określono zmianę lepkości dynamicznej wraz ze wzrostem temperatury. Do oznaczeń prowadzonych zgodnie z normą [17] użyto szklanych wiskozymetrów kapilarnych Ubbelohde'a o stałych c_{kapilary} równych 0,00903 oraz 0,03004 mm^2/s^2 , umieszczonych w termostatowanych łaźniach wodnych i olejowych o temperaturze z zakresu 18–100°C. Wartość lepkości dynamicznej ($\nu_{\text{estru}(T)}$, mm^2/s) obliczono ze wzoru (5):

$$\nu_{\text{estru}(T)} = c_{\text{kapilary}} \cdot t \quad (5)$$

gdzie t oznacza średnią arytmetyczną z co najmniej dwóch pomiarów czasu przepływu cieczy przez wzorcowaną część kapilary (s).

2.7. Temperatura mętnienia i krzepnięcia (zestalenia)

Pomiar wykonano zgodnie z normą [18], stosując tzw. metodę probówkową. Jako temperaturę mętnienia przyjęto najwyższą temperaturę, w której obserwowano wyraźne zmętnienie badanej próbki, natomiast jako temperaturę krzepnięcia przyjęto temperaturę, w której po nachyleniu probówki z badanym estrem o 45° położenie jego menisku nie zmieniło się w ciągu 1 minuty.

2.8. Destylacja prosta

Destylację normalną wykonano, opierając się na normie [19], którą zmodyfikowano w celu zmniejszenia ilości zużywanej próbki do 10 cm³. Destylację przeprowadzono w kolbie o pojemności 50 cm³ ustawionej na czaszy grzewczej oraz zaopatrzonej w termometr i chłodnicę prostą. Skroplone składniki były odbierane do 10 cm³ cylindra miarowego, zapisując temperatury towarzyszące kolejnym porcjom destylatu.

2.9. Liczba kwasowa (LK), zmydlania (LZ) i estrowa (LE)

Liczbę kwasową i zmydlania oznaczono na podstawie zmodyfikowanych norm [20,21]. Bezpośrednio do erlenmajerki ze szlifem odważano porcję estrów o masie (m_{pr}) ok. 2,5 g, którą rozpuszczano w 15 cm³ mieszaniny etanolu i toluenu (1:1 obj.). Próbkę miareczkowano alkoholowym roztworem KOH wobec fenoloftaleiny. Za punkt końcowy uznawano moment, gdy dodanie jednej kropli titranta powodowało wyraźną zmianę barwy, utrzymującej się przez minimum 15 sekund (V_1). Następnie do roztworu dodano nadmiar alkoholowego roztworu wodorotlenku potasu, tak aby jego objętość sumarycznie wynosiła 15 cm³. Całość ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 60 minut, a następnie miareczkowano na gorąco wodnym roztworem HCl do zaniku różowego zabarwienia (V_2). Równoległe wykonano ślepą próbę (V_1^o , V_2^o). Wartości liczb charakterystycznych w przeliczeniu na mg_{KOH}/g_{estru} obliczano ze wzorów (6–8):

$$LK = \frac{56,1 \times (V_1 - V_1^o) \cdot c_{KOH}}{m_{pr}} \quad (6)$$

$$LZ = \frac{56,1 \times (V_2^o - V_2) \cdot c_{HCl}}{m_{pr}}, \quad (7)$$

$$LE = LZ - LK, \quad (8)$$

gdzie c_{KOH} oraz c_{HCl} odpowiadają stężeniom molowym użytych titrantów.

2.10. Liczba jodowa

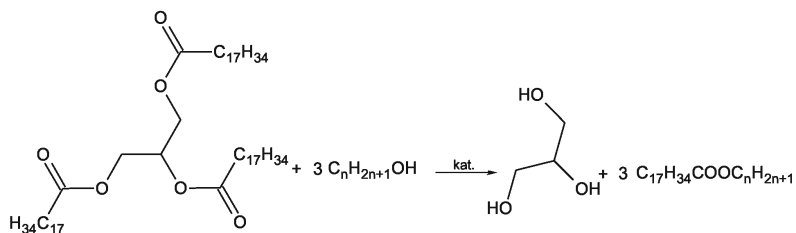
Oznaczenie prowadzono metodą Margoschea, opierając się na normie [22]. Próbkę estru (m_{pr}) ok. 0,5 g rozpuszczono w 10 cm³ etanolu, a następnie dodano 10 cm³ 0,2 M alkoholowego roztworu jodu oraz 50 cm³ wody destylowanej. Kolbę zatkało szklanym korkiem i pozostawiono w ciemności na 5 minut. Miareczkowanie prowadzono do mlecznej barwy roztworu 0,1 M roztworem tiosiarczanem sodu (V , $c_{Na_2S_2O_3}$) wobec skrobi, którą dodawano pod koniec miareczkowania. Równoległe wykonano ślepą próbę (V^o). Wartość liczby jodowej wyrażonej jako g I₂/100g tłuszczu obliczono ze wzoru (9):

$$LJ = \frac{12,692 \cdot (V^o - V) \cdot c_{Na_2S_2O_3}}{m_{pr}} \quad (9)$$

3. Wyniki i ich omówienie

3.1. Otrzymanie estrów oleju rzepakowego

Zgodnie ze stechiometrią reakcji alkoholizy triglicerydów (rys. 1), z każdego kilograma surowca tłuszczowego powinno się otrzymać tyle samo masy estrów metylowych kwasów tłuszczowych oraz ubocznie, ok. 0,1 kg gliceryny.



Rys. 1. Schemat reakcji alkoholizy oleju roślinnego na przykładzie trioleinianu gliceryny

Fig. 1. Scheme of vegetable oil alcoholysis using glycerol trioleate as an example

W rzeczywistości, pomimo znacznego nadmiaru alkoholu, intensywnego mieszania, wydłużonego czasu reakcji oraz podwyższonej temperatury nie osiągnięto całkowitego przereagowania triglicerydów. Na stosunkowo niską wydajność (tabela 3) złożyły się również straty produktu na kolejnych etapach syntezy, zwłaszcza podczas przemywania surowego estru wodą w celu eliminacji niepożądanych mydeł potasowych oraz podczas sączenia przez bibułę.

Tabela 3

Wydajność transestryfikacji oleju rzepakowego niskocząsteczkowymi alkoholami C1-C4

	FAME	FAEE	FAPE	FABE
Masa surowych estrów (g)	136,5	84,9	232,7**	183,4***
Masa estrów (g)	105,1	82,8	76,2	23,9
Masa alkoholu (g)	87,9	95,4	137,7	–
Masa fazy glicerynowej (g)	39,4	35,3	99,9	–
Straty (g)	44	6,9	21,9	–
Wydajność* teoretyczna (%)	100,5	105,2	110,0	114,7
Wydajność* rzeczywista (%)	70,1	77,5	72,2	54,9

* wydajność rozumiana jako stosunek masy otrzymanego estru do masy wyjściowego tłuszczu.

** brak rozdziału faz, masa po oddestylowaniu części alkoholu.

*** masa pozostała po procesie w skutek pękniętej kolby.

W przypadku otrzymywania estrów metylowych i etylowych rozdział frakcji estrowej od glicerynowej zachodził dość łatwo, a przemywanie surowych estrów alkoholi C1 oraz C2 nie nastęrczało zbytnich trudności. Zupełnie inaczej zachowywały się produkty transestryfikacji alkoholem propylowym i butylowym, których przy obranym składzie reagentów nie sposób było oddzielić od fazy glicerynowej od estrowej. Rozdział frakcji FAPE zaobserwowano dopiero po oddestylowaniu części nieprzereagowanego alkoholu, natomiast dla FAFE ze względu na dalszy brak rozdziału faz glicerynę oraz powstałe mydła potasowe kwasów tłuszczowych oddzielono na etapie przemywania.

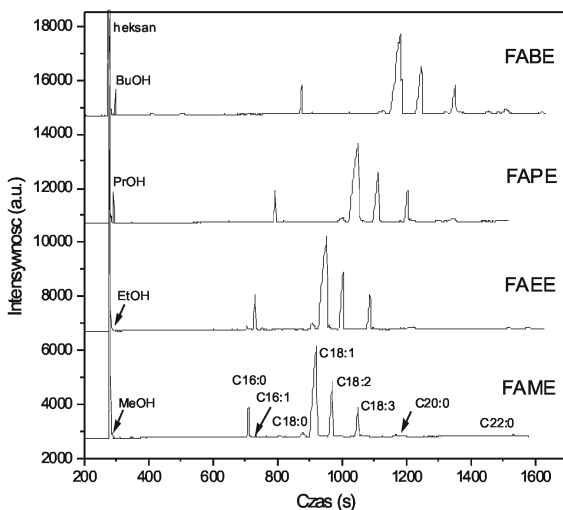
Charakterystyczna dla otrzymanych estrów była barwa, zmieniająca się od ciemnożółtej i żółtej dla odpowiednio FAME i FAEE, poprzez jasnożółtą dla FAPE, aż do bardzo jasnej, żółto-zielonej dla estrów butylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego. Zapach wszystkich estrów był swoisty, tłuszczowy.

3.2. Analiza składu produktów

Chromatografia gazowa jest techniką pozwalającą na jakościową oraz ilościową analizę składu paliw estrowych. Wprawdzie metoda ta sprawdza się zarówno w przypadku analizy estrów metylowych, jak i estrów wyższych alkoholi, jednak znormalizowaniu uległy jedynie procedury stosowane dla FAME [14]. Jak podaje Farmakopea [23], tę samą metodę poleca się do oznaczania średniej zawartości poszczególnych reszt kwasowych w surowcu tłuszczowym, po uprzednim przeprowadzeniu derywatywacji, tj. metanolizy triglicerydów.

Rysunek 2 prezentuje chromatogramy otrzymane dla zsyntezowanych estrów oleju rzepakowego.

Stosując jednakową procedurę analityczną dla wszystkich estrów oleju rzepakowego, można zaobserwować wyraźne przesunięcie pików należących do cięższych estrów w stronę dłuższych czasów retencji. Pomimo tego dla każdego z estrów osobno zależności pomiędzy



Rys. 2. Chromatogramy estrów alkoholi C1-C4 oleju rzepakowego

Fig. 2. Chromatograms of C1-C1 rapeseed oil esters

odpowiednimi polami powierzchni pików pozostawały takie same, co jest równoznaczne z identyczną zawartością poszczególnych estrów kwasów tłuszczowych w otrzymanych paliwach. Na zaprezentowanych chromatogramach wyraźnie widać również obecność alkoholi w produktach. Ze względu na małe różnice w czasach retencji pomiędzy rozpuszczalnikiem (heksanem) a alkoholami, przeprowadzono dodatkową analizę w niższych temperaturach, stosując jako rozpuszczalnik eter etylowy. Na tej podstawie określono objętościową zawartość alkoholi w finalnych produktach. Wyniki obu analiz zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Skład finalnych estrów oleju rzepakowego i alkoholi C1-C4

		FAME	FAEE	FAPE	FABE
Zawartość alkoholu	(% obj.)	0,11	0,05	5,03	13,04
	(% mas.)	0,10	0,04	4,89	14,01
Reszty kwasów tłuszczowych – udział masowy w przeliczeniu na estry (% mas.)					
Mirystynowe	C14:0	0,1			
Palmitynowe	C16:0	5,2			
Oleopalmitynowe	C16:1	0,3			
Stearynowe	C18:0	2,2			
Oleinowe	C18:1	59,1			
Linolowe	C18:2	20,1			
Linolenowe	C18:3	9,8			
Arachidowy	C20:0	1,5			
Behenowy	C22:0	0,5			
pozostałe	–	1,1			

Znaczna zawartość alkoholi C3 oraz C4 w produktach była wynikiem niedostatecznego oddestylowania wymienionych w fazie otrzymanej z przemywania surowych estrów wodą. Oznacza to, iż jedynie estry metylowe i etylowe spełniają wymogi normy, czyli zawierają powyżej 96,5% mas. zawartości estru w biodieslu, a zawartość alkoholu nie przekracza 0,2% mas. [12]. Z kolei zawartość estrów kwasu linolenowego nie powinna przekraczać 12% masowych, a jak pokazano w tabeli 4, ich zawartość w zsintezowanych paliwach wynosi 9,8%.

Skład reszt kwasowych nie tylko determinuje właściwości biodiesla, ale także pozwala określić typ oleju użytego do badań. Zgodnie z literaturą [24] surowcem tłuszczowym o zbliżonym składzie kwasów tłuszczowych jest rzepak ozimy. Surowe oleje zawierają również znaczne ilości witamin, fitosteroli, białek, wilgoci i innych balastowych, które są w większości usuwane w trakcie rafinacji.

3.3. Podstawowe właściwości fizykochemiczne

Do jednych z najistotniejszych i najczęściej wymienianych właściwości reologicznych biopaliw rzepakowych należą: gęstość w 15°C oraz lepkość kinematyczna w 40°C. Równie istotne są właściwości paliwa w niskich oraz wysokich temperaturach, wyrażanych przez odpowiednio temperatury: mętnienia, krzepnięcia, blokady zimnego filtra, a także temperaturę zapłonu i przebieg krzywej destylacji [25]. Wszystkie odgrywają szczególną rolę podczas transportu paliwa dyszami do silnika i podczas samego procesu spalania, a także determinują ich użycie w niskich temperaturach otoczenia.

Wysokie gęstości olejów roślinnych i tłuszczu zwierzęcych są przyczyną, dla której nie stosuje się ich jako paliwa samoistne, lecz poddaje się dalszym przemianom. Wprawdzie zmniejszenie gęstości paliwa powoduje zmniejszenie mocy silnika, a tym samym zwiększenie zużycia paliwa oraz redukcję emisji związków toksycznych w spalinach, jednak z drugiej strony stosowanie paliw cięższych skutkuje powstawaniem większej ilości osadów w komorze spalania. Obecne wymagania norm europejskich dopuszczają do użytku oleje napędowe o gęstości w granicach 0,860–0,900 g/cm³ w 15°C [12]. Jak pokazano w tabeli 5, zmierzone wartości gęstości mieszczą się w podanym zakresie.

Tabela 5

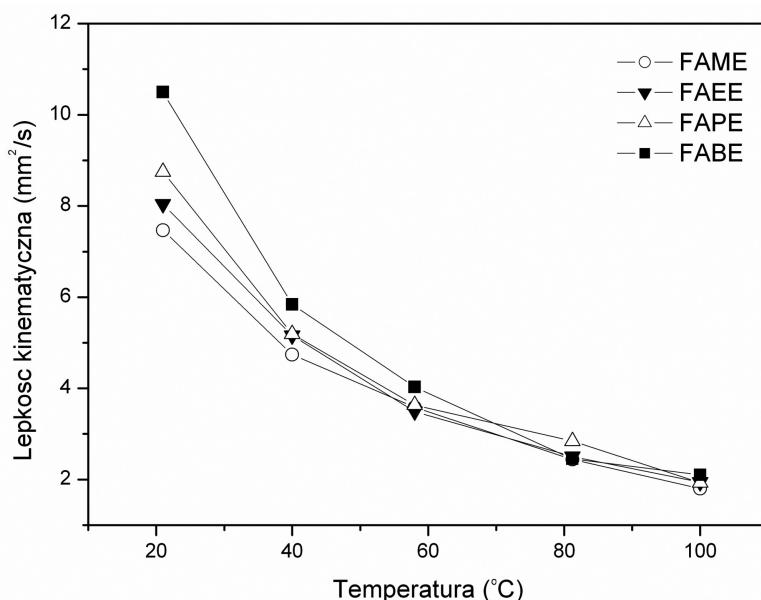
Właściwości estrów oleju rzepakowego i niskocząsteczkowych alkoholi C1-C4

	FAME	FAEE	FAPE	FABE
Gęstość w 25,5°C (g/cm ³)	0,8757	0,8713	0,8670	0,8669
Gęstość w 15°C (g/cm ³)	0,8833	0,8788	0,8746	0,8745
Lepkość w 40°C (mm ² /s)	4,74	5,16	5,19	5,84
Lepkość w 100°C (mm ² /s)	1,80	1,94	1,94	2,10
Destylacja – początek (°C)	298	278	250	238
Temp. oddest. 10% (°C)	320	314	316	312
Temp. oddest. 30% (°C)	330	325	332	324
Temperatura mętnienia (°C)	-1/-2	-7	-6	-8
Temperatura krzepnięcia (°C)	-16	-17	-20	-23

Równie istotna z punktu widzenia użytkowego jest zmiana lepkości paliwa w funkcji temperatury. To właśnie zbyt duża lepkość olejów roślinnych sięgająca 32–39 mm²/s [24] (37 mm²/s dla oleju rzepakowego [10]) powoduje, że stosowanie tłuszczu roślinnych bez ich przetworzenia (transestryfikacji) jest niemożliwe w większości silników. Dla porównania lepkość oleju napędowego w tych samych warunkach wynosi jedynie 2–2,28 mm²/s [24]. Wraz ze wzrostem lepkości rosną opory przepływu w układzie zasilania, następuje gorsze rozpylanie oraz mniejsze odparowywanie strumienia paliwa. W efekcie paliwo może się osadzać na ściankach komory spalania, tworząc nagary. Zgodnie z przyjętymi normami [12]

lepkość biodiesla w 40°C powinna się mieścić w przedziale od 3,5 do 5,0 mm²/s. Jak widać z danych w tabeli 5, jedynie estry metylowe spełniają ten warunek. W przypadku estrów C2-C4 konieczne byłoby wprowadzenie uszlachetniaczy. Innym rozwiązaniem stosowanym w przypadku użytkowania nieprzetworzonych olejów roślinnych jest wstępne ogrzanie paliwa przed podaniem do dysz rozpylających i komory spalania. Rozwiązanie to jednak pociąga za sobą konieczność zmian konstrukcyjnych w silniku. Jak pokazano na rysunku 3, wraz ze wzrostem temperatury znacząco zmniejsza się lepkość otrzymanych estrów oleju rzepakowego. W 60°C wszystkie mieszanki wykazują lepkość ≤ 4 mm²/s, natomiast powyżej 80°C wartości zrównują się, osiągając poziom ok. 2 mm²/s.

Do istotnych z punktu widzenia użytkowego właściwości należy również temperatura początku destylacji, która charakteryzuje rozruch silnika. Im temperatura ta jest niższa, tym



Rys. 3. Zależność między lepkością a temperaturą estrów alkoholi C1-C4 oleju rzepakowego

Fig. 3. Relation between viscosity and temperature for C1-C1 rapeseed oil esters

paliwo ma większą lotność, co ułatwia rozruch zimnego silnika. W przypadku oleju napędowego wartość ta wynosi ok. 160°C, natomiast dla estrów metylowych zazwyczaj mieści się ona w przedziale od 310 do 323°C [24]. Jak można zauważyć (tabela 5), dla wszystkich estrów odnotowano temperaturę początku destylacji poniżej 300°C. W przypadku FAPE oraz FABE za efekt ten w oczywisty sposób jest odpowiedzialna stosunkowo wysoka zawartość alkoholi w estrach. Jednak podobnie dzieje się w przypadku FAME oraz FAEE, zawierających poniżej 0,1% mas. alkoholi, czego dowiodły wyniki symulacji przeprowadzonych w programie ChemCad 6.0.1. Stwierdzono mianowicie, że zarówno dla laurynianu, jak i ole-

inianu metylu obecność zaledwie 0,01% mas. metanolu w estrze obniża ich temperaturę wrzenia z odpowiednio 260°C oraz 310°C do ok. 115–120°C. Jak można zauważyć, dla większych objętości oddestylowania (10 i 30% obj.) temperatury zrównują się do poziomu odpowiednio 312–320°C oraz 324–332°C.

Kolejną ważną grupą są właściwości niskotemperaturowe paliw, determinujące ich stosowalność w umiarkowanych warunkach klimatycznych. Zgodnie z literaturą [10, 24, 25] temperatura mętnienia (*cloud point*) estrów metylowych kwasów tłuszczowych wynosi ok. 0°C, natomiast temperatura krzepnięcia (zestalenia) mieści się w przedziale od –7 do –2°C. Czasami w literaturze podawana jest temperatura płynięcia estrów (*pour point*) która, zgodnie z normą PN-ISO 3016 [26] jest o 3 stopnie wyższa od temperatury zestalenia i oznacza najniższą temperaturę, w jakiej paliwo wykazuje jeszcze właściwości płynu. Dla estrów metylowych oleju rzepakowego wartość ta wynosi ok. –9/–8°C [10, 27], natomiast dla estrów etylowych –12°C [25]. Otrzymane wyniki temperatury mętnienia estrów metylowych są zbliżone do literaturowych [9, 10, 27], natomiast temperatury krzepnięcia są nieznacznie od nich niższe [10]. Warto zaznaczyć, że temperatura zestalenia estrów zdecydowanie malała wraz ze wzrostem masy molowej alkoholu użytego do estryfikacji. Tę samą tendencję odnotowano w literaturze dla estrów C1–C4 oleju sojowego [9, 10]. Dla porównania, temperatura krzepnięcia mineralnego oleju napędowego mieści się w przedziale od –34°C do –22°C [24].

Ostatnie z badanych właściwości estrów oleju rzepakowego i alkoholi C1–C4 były tzw. liczby charakterystyczne, tj. LK, LZ i LE oraz LJ. Liczby te informują odpowiednio o zawartości wolnych kwasów tłuszczowych w paliwie, średniej masie cząsteczkowej estrów oraz o ich podatności na autooksydację (zawartość wiązań nienasyconych). Jak pokazano w tabeli 6, liczba kwasowa FAME, FAEE oraz FAPE nie przekraczała 0,5, co jest warunkiem stawianym przez aktualne rozporządzenia dotyczące paliw estrowych [11]. Jedynie w przypadku estrów butylowych liczba miligramów KOH przypadająca na gram paliwa była wyższa i wynosiła 0,6 mg KOH/g. Znajomość liczby kwasowej pozwala ocenić jakość paliwa estrowego, jak bowiem wiadomo, w obecności wilgoci w trakcie przechowywania rośnie liczba wolnych kwasów tłuszczowych na skutek hydrolitycznego rozkładu estrów. W przypadku tłuszczów liczba ta pozwala określić jego przydatność jako surowiec dla transestryfikacji zasadowej, a także oszacować ilość powstających ubocznie mydeł.

Średnie masy molowe estrów obliczone na podstawie liczby zmydlania nie różniły się znacząco od tych obliczonych na podstawie liczby estrowej. Różnica pomiędzy wynikami była mniejsza od 0,1%. Znacznie większe różnice zaobserwowano w wynikach analizy liczby jodowej. Zgodnie z literaturą [9, 11, 25, 27] LJ dla estrów metylowych oleju rzepakowego wynosi od 98 do 120 g I₂/100 g, natomiast oznaczone wartości były 3–4-krotnie mniejsze. Wyjaśnieniem owej nieścisłości może być fakt przeprowadzenia analizy metodą Margoschea, podczas gdy normy zalecają metodę z odczynnikiem Wijsa. Dowodzi to braku zamienności obu wymienionych metod analitycznych. Dla porównania wyznaczono liczbę jodową dla FAME, korzystając z wzoru (10) oraz współczynników poprawkowych f_i zawartych w normie [28].

Tabela 6

Liczby charakterystyczne estrów oleju rzepakowego i niskocząsteczkowych alkoholi C1-C4

	FAME	FAEE	FAPE	FABE	
LK (mg KOH/g)	0,18	0,21	0,21	0,60	
LZ (mg KOH/g)	179,4	165,1	161,2	158,0	
LE (mg KOH/g)	179,2	164,9	160,9	157,4	
Średnia masa molowa (g/mol)					
	obliczona z LZ	312,8	339,8	348,1	355,1
	obliczona z LE	313,1	340,2	348,6	356,4
LJ (g I ₂ /100g)	29,9	27,0	30,5	26,9	

$$LJ = \sum \% \text{ mas. estru} \cdot f_i \quad (8)$$

Dla wyznaczonej uprzednio chromatograficznie procentowej zawartości poszczególnych estrów metylowych kwasów tłuszczowych obliczono wartość LJ dla estrów metylowych oleju rzepakowego, która okazała się być równa 112,35 g I₂/100 g.

4. Wnioski

Porównanie wybranych właściwości estrów niskocząsteczkowych alkoholi C1-C4 oleju rzepakowego dowodzi, iż praktyczne zastosowanie w produkcji paliw do silników diesla mogą mieć tylko estry metylowe oraz etylowe. Wybór alkoholu może być podyktowany wyłącznie względami ekonomicznymi, bowiem właściwości fizykochemiczne obu mieszanek estrowych nie różnią się bardzo od siebie i spełniają większość surowych wymogów normy paliwowej. Do istotnych zalet należy również możliwość otrzymania stosunkowo czystego produktu z wysoką wydajnością. Krótki czas alkoholizy, łagodne warunki temperatury, oraz łatwość oddzielenia czystej fazy estrowej od pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej, to kolejne zalety procesu syntezy FAME oraz FAEE. W porównaniu z nimi otrzymanie estrów propylowych oraz butylowych wydaje się mało atrakcyjne, przede wszystkim ze względu na niską wydajność, trudności w oddzieleniu gliceryny od surowych estrów, a także wyższy koszt samych alkoholi. Pomimo dobrych właściwości niskotemperaturowych, estry te nie spełniają wymogów lepkościowych. Wobec powyższego konieczne byłoby stosowanie dodatków uszlachetniających, bądź używanie ich jako domieszki do paliwa mineralnego lub estrów lżejszych alkoholi C1-C2.

Literatura

- [1] *Biomasa i biopaliwa* (www.peakoil.pl/p/biopaliwa).
- [2] Sz w a c k a M., *Wiek XXI epoką energetyki zasobów odnawialnych* (www.chemiaibiznes.com.pl/artykuly/pokaz/11.html).
- [3] Obwieszczenie Ministra Gospodarki z dnia 18 lipca 2007 r. w sprawie ogłoszenia raportu dla Komisji Europejskiej dotyczącego wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych za 2006 r., M.P. 2007, nr 49, poz. 569.
- [4] Biernat K., *Nowe technologie wytwarzania biokomponentów i biopaliw pierwszej i drugiej generacji*, Międzynarodowa Konferencja „Jakość paliw w Polsce i Unii Europejskiej”, Warszawa, 5–6 września 2007.
- [5] Frąc M., Jezierska-Tys S., Tys J., *Algi – energia jutra (biomasa, biodiesel)*, Acta Agrophysica, Nr 13(3), 2009, 627.
- [6] Solazyme Inc., (www.solazyme.com/content/technology).
- [7] Zakrzewski T., *Zwiększenie udziału biopaliw transportowych w rynku*, Raport KIB 2007 (www.kib.pl).
- [8] Żmudzińska-Żurek B., Kożuch B., Rakoczy J., *Badanie reakcji transestryfikacji triglicerydów oleju rzepakowego bioetanolem*, Nafta-Gaz, Nr 4, 2009, 338.
- [9] Szalajko U., Fiszer S., *Oleje roślinne jako substytuty surowców naftowych do produkcji paliw silnikowych*, Przemysł Chemiczny, T. 79, nr 8, 2000, 261.
- [10] Knothe G., Van Gerpen J., Krahl J., *The biodiesel handbook*, AOCS Press, 2005.
- [11] Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 19 października 2005 r. w sprawie wymagań jakościowych dla biokomponentów oraz metod badań jakości biokomponentów, Dz.U., Nr 216, poz. 1845.
- [12] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 22 stycznia 2009 r. w sprawie wymagań jakościowych dla biopaliw ciekłych, Dz.U., Nr 18, poz. 98.
- [13] Furniss B.S., Hannaford A.J., Smith P.W.G., Tatchell A.R., *Vogel's textbook of practical organic chemistry. Fifth edition*, Longman Group UK Limited, 1989, 401.
- [14] PN-EN ISO 5508:1996 Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.
- [15] PN-EN ISO 3838:2000 Ropa naftowa i ciekłe lub stałe przetwory naftowe. Oznaczanie gęstości lub gęstości względnej.
- [16] PN-EN ISO 3675:2004 Ropa naftowa i ciekłe przetwory naftowe – laboratoryjne oznaczanie gęstości – metoda z areometrem.
- [17] PN-EN ISO 3104:2005 Oznaczanie lepkości kinematycznej i obliczanie lepkości dynamicznej.
- [18] PN-55/C-04016 probówkowa, Temperatura krzepnięcia metodą probówkową.
- [19] PN/C-97055 Produkty węglpochodne – destylacja normalna.
- [20] PN-85/C-04066 Oznaczanie liczby kwasowej i zasadowej oraz kwasowości metodą miareczkowania wobec wskaźników.
- [21] PN-83/C-04043 Przetwory naftowe – oznaczanie liczby zmydlenia.
- [22] PN-82/C-04068 Przetwory naftowe – oznaczanie liczby jodowej.

- [23] European Farmakopea 5.0., praca zbiorowa pod redakcją Kristensen H.G., 2003, (<http://lib.njutcm.edu.cn/yaodian/ep/EP5.0/index.html>).
- [24] Matyschok H., *Odnawialne oparte na olejach roślinnych alternatywne paliwa dla silników wysokoprężnych*, Chemik, Nr 3, 2001, 59.
- [25] Demirbas A., *Biodiesel. A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*, Springer 2008.
- [26] PN ISO 3016 Temperatura płynięcia.
- [27] Jakóbiec J., Ambrozik A., *Wybrane właściwości fizykochemiczne i użytkowe estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego jako paliwa silnikowego*, Inżynieria Rolnicza Nr 9, 2008, 107.
- [28] PN EN 14111:2004 Oznaczanie liczby jodowej.