

## WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I UŻYTKOWE ESTRÓW METYLOWYCH KWAŚÓW TŁUSZCZOWYCH OLEJU RZEPAKOWEGO JAKO PALIWA SILNIKOWEGO

Janusz Jakóbiec

*Instytut Nafty i Gazu w Krakowie*

Andrzej Ambrozik

*Katedra Maszyn Ciepłych, Politechnika Świętokrzyska w Kielcach*

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono informacje dotyczące wymagań jakościowych i metod badań estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego jako paliwa do silników o zapłonie samoczynnym. Podkreślono zasadnicze różnice we właściwościach fizykochemicznych i użytkowych FAME w stosunku do oleju napędowego. Zamieszczono wyniki badań laboratoryjnych procesów starzeniowych FAME w określonych warunkach i czasu przechowywania oraz właściwości użytkowe w tym podatność na rozkład mikrobiologiczny i właściwości niskotemperaturowe.

**Słowa kluczowe:** biopaliwa RME, cechy fizyko-chemiczne

### Wstęp

Problemy związane ze stosowaniem estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego FAME (Fatty Methyl Esters) jako paliwa lub komponentu oleju napędowego wskazują, że w ciągu kilkunastu lat doświadczeń krajów takich jak: Austria, Francja, Niemcy, Włochy, Czechy czy Szwecja nie wszystkie zjawiska i procesy zachodzące w tych produktach pochodzenia roślinnego zostały dokładnie poznane [Wellguth 2001]. Doświadczenia tych państw pokazały, że w początkowej fazie produkcji więcej niż połowa próbek FAME pochodzących z różnych agrorafinerii wykazały odchylenia w stosunku do wartości określonych normą EN 14214:2003. Europejskie wymagania jakościowe uwzględniają również metody badań tego typu produktu jako paliwa do silników o zapłonie samoczynnym opracowane w oparciu o długoletnie doświadczenia krajów europejskich w formie normy EN 14214:2003 na ten produkt. Odpowiednik w Polsce to PN-EN 14214:2004 Paliwa do pojazdów samochodowych – estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla) – Wymagania i metody badań.

### Wymagania jakościowe estrów metyloowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego jako paliwa silnikowego

Jednym z istotnych kryteriów oceny jakości estrów metyloowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego jako paliwa silnikowego to określenie całkowitej zawartości gliceryny i zawartości wolnej gliceryny oraz mono – di – i trójglicerydów.

W tabeli 1 przedstawiono wymagania różnych specyfikacji FAME w zakresie wartości granicznych glicerydów, gliceryny wolnej i całkowitej oraz zawartości estrów metyloowych kwasów tłuszczowych.

Oznaczone zawartości wolnego i ogólnego glicerolu oraz mono-, di-i trigliceroli w estrze metyloowym kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego produkcji krajowej Rafinerii Trzebinia S.A. zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 1. Zestawienie wymagań różnych specyfikacji dla estrów metyloowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego FAME\*)

Table 1. The list of requirements specified in various specifications for fatty acid methyl esters (FAME) of rape-seed oil

Specyfikacja Wymagania	pr EN 14213 październik 2002	pr EN 14214 październik 2002	ASTM D 6751-02	STN 656530-2001	WTWT MPS-015 (luty 2002)	PMP01-01 (2001 r.) Specyfikacja Caterpillar
kraj	UE		USA	Słowacja	Polska	USA
Zawartość glicerydów, [% (m/m)]						
– monoglicerydy	maks. 0,8	maks. 0,8	–	maks. 0,8	–	maks. 0,8
– diglicerydy	maks. 0,2	maks. 0,2	–	maks. 0,4	–	maks. 0,2
– triglicerydy	maks. 0,2	maks. 0,2	–	maks. 0,4	–	maks. 0,2
Gliceryna wolna, [% (m/m)]	maks. 0,02	maks. 0,02	maks. 0,02	brak danych	maks. 0,02	maks. 0,02
Gliceryna całkowita, [% (m/m)]	–	maks. 0,25	maks. 0,24	brak danych	maks. 0,25	maks. 1,2
Zawartość estrów metyloowych kwasów tłuszczowych, [% (m/m)]	min. 96,5	min. 96,5	–	brak danych	min. 96,5	min. 98,0
Zawartość estru metyloowego kwasu linolenowego, [% (m/m)]	–	maks. 12,0	–	brak danych	–	–

\* – ASTM D 6751-02 Standard Specification for (B100) blend stock for distillate fuels

WTWT-MPS-015 Materiały pędne i smary. Paliwo do silników Diesla. Estry metyloowe kwasów tłuszczowych (FAME), luty 2002

PMP01-01 Caterpillar position of the use of biodiesel fuel, March 2001

FAME – Fatty Acid Methyl Ester (estry metyloowe kwasów tłuszczowych), pojęcie top obejmuje również RME

RME – Repressed Metyl Ester (estry metyloowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego)

## Wybrane właściwości fizykochemiczne...

Tabela 2. Oznaczenia zawartości wolnego i ogólnego glicerolu oraz mono-, di- i triacylogliceroli w estrze metylowym kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego

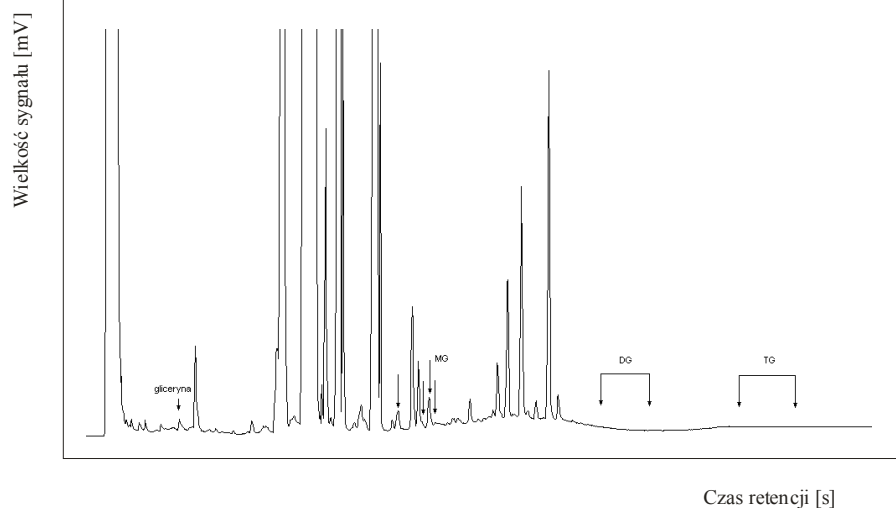
Table 2. Determinations of the content of free and total glycerol and mono-, di- and triglycerols in fatty acid methyl ester of rape-seed oil

Nr próbki	Lp.	Badane właściwości	Jedn.	Wynik pomiaru wraz z niepewnością	Metoda badania wg.
11	1.	Zawartość monoacylogliceroli	%(m/m)	< 0,03	PN-EN 14105
	2.	Zawartość diacylogliceroli	%(m/m)	< 0,03	PN-EN 14105
	3.	Zawartość triacylogliceroli	%(m/m)	< 0,03	PN-EN 14105
	4.	Zawartość wolnego glicerolu	%(m/m)	< 0,005	PN-EN 14105
	5.	Zawartość ogólnego glicerolu	%(m/m)	–	PN-EN 14105
	6.	Zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych	%(m/m)	99,91	PN-EN ISO 5509 PN-EN ISO 5508*)
	7.	Liczba jodowa	g J <sub>2</sub> /100g	97,1±3,6	PN-EN ISO 14111
	8.	Zawartość wody	%(m/m)	0,298±0,027	PN-EN ISO 12937
	9.	Zawartość związków fosforu	µg/g	15,0±2,1	PN-EN 14107

\* – czystość estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego wyznaczono poprzez odjęcie sumarycznej zawartości glicerydów i gliceryny od oznaczonych zawartości wydzielonych estrów.

Estry przygotowano w warunkach laboratoryjnych zgodnie z normą PN-E-ISO 5509, natomiast analizę w oparciu o metodę opisaną w normie PN-EN ISO 5508

Natomiast na rys.1 przedstawiono chromatograf oznaczenia zawartości wolnego i ogólnego glicerolu oraz mono-, di- i triacylogliceroli w estrze metylowym kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego wspomnianego producenta [Jakóbiec 2005].



Rys. 1. Chromatogram oznaczenia zawartości wolnego i ogólnego glicerolu oraz mono-, di- i triacylogliceroli w estrze metylowym kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego

Fig. 1. Chromatogram showing determination of the content of free and total glycerol and mono-, di- and triacyloglycerols in fatty acid methyl ester of rape-seed oil

Wysoka zawartość wolnej gliceryny w FAME, może stwarzać problemy podczas magazynowania w zbiorniku paliwowym pojazdu rolniczego ze względu na tendencję gliceryny do wytrącania osadów. Wysoki poziom całkowitej zawartości gliceryny może prowadzić do zanieczyszczenia końcówek wtryskiwaczy, tworzenia osadów na denku tłoków i komorach spalania silnika [Wiślicki i in.1994]. Produkcja i stosowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego w eksploatacji wymaga bieżącej kontroli procesu estryfikacji w celu określenia właściwości fizykochemicznych. Podstawowym warunkiem wysokiej jakości FAME jako paliwa silnikowego to możliwie wysoki poziom estryfikacji. Oznacza to, że estry nie powinny zawierać resztek alkoholu metylowego i nieprzepracowanych cząsteczek oleju rzepakowego. Pozostałość alkoholu może być powodem niesprawności układu paliwa w silniku pojazdu samochodowego lub maszyny rolniczej, natomiast resztki olejowe sprzyjają odkładaniu się osadów w końcówkach wtryskiwaczy lub komorach spalania.

### Wybrane właściwości fizykochemiczne estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego

Poziom właściwości fizykochemicznych i użytkowych FAME jest wynikiem jakości wprowadzonego surowca – oleju rzepakowego, jego wstępnej rafinacji, procesu estryfikacji jak też sposobu oczyszczenia produktu finalnego [Jakóbiec 2005; Waynick 1994; Piazza, Foglia 2001]. Pod względem chemicznym FAME są mieszaniną estrów metylowych kwasów tłuszczowych o prostym łańcuchu węglowym, najczęściej od 12 do 22 atomów węgla w cząsteczce, nasycone lub nienasycone, o jednym lub większej ilości wiązań podwójnych. Odmienna ich budowa chemiczna oraz inny skład frakcyjny stanowią podstawowe różnice pomiędzy tym produktem a olejem napędowym. Ponadto różnice dotyczące lepkości, masy molowej, CFPP (temperatura zablokowania zimnego filtra), zawartość siarki, wartości opałowej, temperatury zapłonu i zawartości tlenu. Różnice te mają zasadniczy wpływ na zachowanie się FAME zarówno w komorze spalania silnika, jak i warunkach magazynowania. Należy również podkreślić, że niektóre parametry są bardzo zbliżone lub niewiele różnią się od wymagań oleju napędowego, a niektóre nawet lepsze, np.; bardzo małe zawartości siarki, czy wyższa temperatura zapłonu.

Oznaczone właściwości fizykochemiczne i użytkowe FAME pochodzące z przemysłowej produkcji Rafinerii Trzebinia S.A. wg normy EN 14214:2004 zamieszczono w tab. 3 [Waynick 1994]

Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego  
Table 3. Physical and chemical properties of fatty acid methyl esters of rape-seed oil

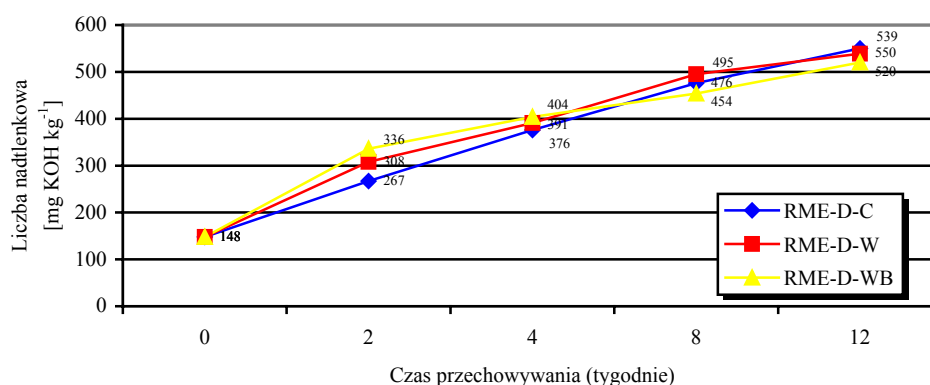
Lp.	Właściwość	Jednostka	Wynik pomiaru	Specyfikacja PN-EN 14214:2004	Metoda badania
1.	Gęstość w temperaturze 15°C (metoda cyfrowa)	kg·m <sup>-3</sup>	919,3	900–930	PN-EN ISO 12185
2.	Temperatura zapłonu	°C	81	n.n.n 220	EN 22719
3.	Wartość opałowa	kJ·kg <sup>-1</sup>	38264		DIN 51900-3
4.	Lepkość kinematyczna w temp. 40°C	m·s <sup>-2</sup>	32,48	38	PN-EN 3104

## Wybrane właściwości fizykochemiczne...

Lp.	Właściwość	Jednostka	Wynik pomiaru	Specyfikacja PN-EN 14214:2004	Metoda badania
5.	Właściwości niskotemperaturowe		–		wiskozymetr rotacyjny
6.	Pozostałość po koksowaniu	% (m/m)	0,22	n.w.n 0,40	PN-EN ISO 10370
7.	Liczba jodowa	gJ·100g <sup>-1</sup>	114,8	120	DIN 53241-1 PN-EN 14111
8.	Zawartość siarki	mg·kg <sup>-1</sup>	6,5	20	ASTM D 5453-93
9.	Zawartość zanieczyszczeń stałych	mg·kg <sup>-1</sup>	–	25	PN-EN 12662
10.	Liczba kwasowa	mg KOH·g <sup>-1</sup>		2,0	EN ISO 660 PN-EN 14104
11.	Stabilność oksydacyjna w temperaturze 110°C	h	11,0	n.n.n. 5,0	PN-EN 14112
12.	Zawartość fosforu	mg·kg <sup>-1</sup>	8,70	15	ASTM D 3231-99 PN-EN 14107
13.	Zawartość popiołu	% (m/m)	0,01	0,01	EN ISO 6245 ISO 3987
14.	Zawartość wody	% (m/m)	316	0,075	PN-EN ISO12937
15.	Liczba cetanowa	–	~ 46,0	–	PN-EN ISO 5165
16.	Zawartość sodu	mg·kg <sup>-1</sup>	9,8	–	PN-EN 14108
17.	Zawartość potasu	mg·kg <sup>-1</sup>	50,6	–	PN-EN 14109
18.	Zawartość metali grupy II (Ca+Mg)	mg·kg <sup>-1</sup>	11,27	–	Pr EN 14538
19.	Temperatura mętnienia CP	°C	-2,0	–	PN-ISO 3015
20.	Temperatura płynięcia PP	°C	-8,0	–	PN-ISO 3016
21.	Temperatura zablokowania zimnego filtra, CFPP	°C	-10,0	–	PN-EN 116
22.	Skład frakcyjny:				PN-EN ISO 3405
	Początek destylacji	°C	331,9	–	
	5% destyluje do		334,8	–	
	10% destyluje do		335,1	–	
	20% destyluje do		335,6	–	
	30% destyluje do		335,8	–	
	40% destyluje do		336,6	–	
	50% destyluje do		337,2	–	
	60% destyluje do		338,0	–	
	70% destyluje do		339,1	–	
	80% destyluje do		341,2	–	
	90% destyluje do		351,2	–	
	95% destyluje do		354,0	–	
	Koniec destylacji		354,2	–	
	Przedestylowało	%(V/V)	96,3	–	
	Pozostałość + straty	%(V/V)	1,5+2,2	–	
	Zakres destylacji	°C	22,3	–	

### Proces degradacji estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego

W pracy zamieszczono własne wyniki badań estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego przechowywanego w niekorzystnych warunkach ocenianych okresowo po 2,4,8 i 12 tygodniach. Na rys.2 przedstawiono zależność liczby nadtlenowej od czasu i warunków przechowywania RME.



Rys. 2. Zależność liczby nadtlenkowej od czasu i warunków przechowywania estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego RME: RME – D: próbka wyjściowa estru metylowego kwasu tłuszczowego oleju rzepakowego; RME – D – C: starzone w podwyższonej temperaturze z dostępem tlenu z powietrza bez dodatkowych czynników przyspieszających proces starzenia; RME – D – W: starzone w podwyższonej temperaturze z dostępem tlenu z powietrza, starzone w obecności wody; RME – D – WB: starzone w podwyższonej temperaturze z dostępem tlenu z powietrza i obecności wody skażonej zawierającej mikroorganizmy

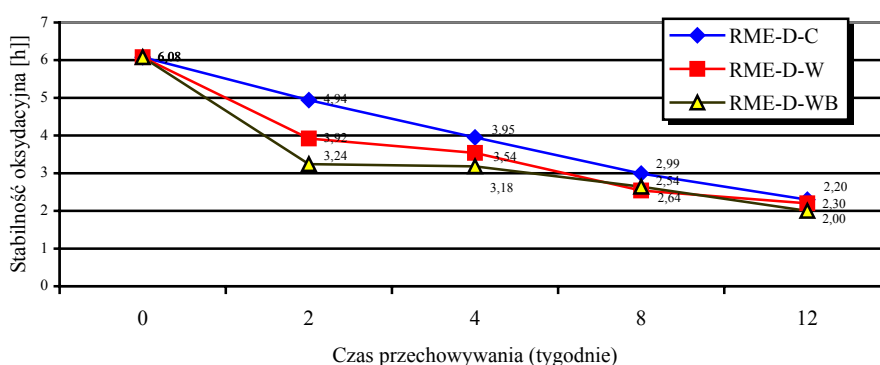
Fig. 2. Dependence of peroxide number on storage time and conditions for fatty acid methyl esters of rape-seed oil RME: RME – D: initial sample of fatty acid methyl ester of rape-seed oil; RME – D – C: aged at increased temperature with access of oxygen from air without any extra ageing process accelerators; RME – D – W: aged at increased temperature with access of oxygen from air; aged in presence of water; RME – D – WB: aged at increased temperature with access of oxygen from air and presence of contaminated water containing microorganisms

Dokonując analizy wyników badań stwierdzono że:

- warunki symulowanego starzenia w jakich przechowywano estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego RME – D, poprzez dodanie wody i wody skażonej mikrobiologicznie w ilości 0,25%(V/V), nie wpłynęły na przyspieszenie procesów degradacji estrów;
- wartości liczby nadtlenowej, kwasowej i jodowej RME – D nie różniły się znacząco, pomimo że warunki przechowywania estrów były różne;

- obserwowany wzrost lepkości kinematycznej w 2 i 4 tygodniu prowadzenia badań spowodowany był prawdopodobnie odparowaniem wody przez estry
- lepkość kinematyczna próbek RME – D – W i RME – D – WB w 12 tygodniu starzenia jest porównywalna do próbki RME – D – C (starzona bez wody)

Ocenę stabilności oksydacyjnej badanych próbek estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego (RME – C, RME – D – W, i RME – D – WB) przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3 Zależność stabilności oksydacyjnej od czasu i warunków przechowywania RME–D wg PN–EN 14112

Fig. 3. Dependence of oxidation stability on RME–D storage time and conditions according to the PN–EN 14112

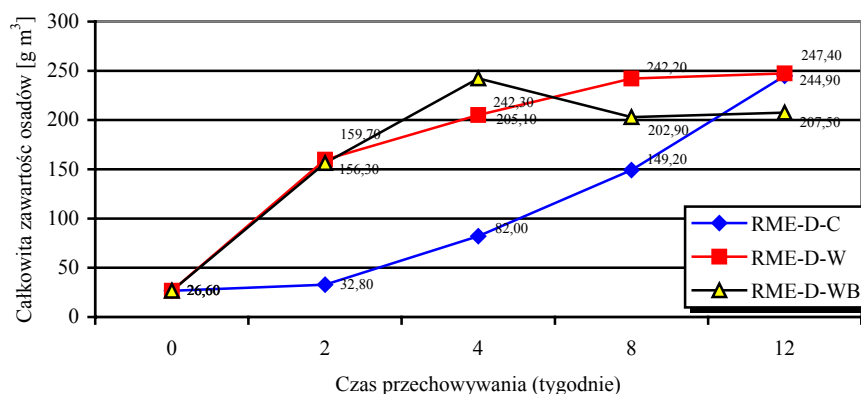
Czynniki wpływające na stabilność paliw silnikowych w tym estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego można podzielić na dwie kategorie:

- czynniki zewnętrzne to podwyższona temperatura, obecność powietrza i tlenu, dostęp światła oraz obecność metali katalizujących proces utleniania
- czynniki wewnętrzne to podatność na utlenianie związane ze składem chemicznym, jakością surowca i procesem produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego

Uzyskane wyniki badań pozwalają na stwierdzenie że:

- próbki nieinhibitowane RME – D przechowywane w niekorzystnych warunkach tracą swoją stabilność oksydacyjną ocenianą wg z PN – EN 14112
- najszybciej proces oksydacji zachodzi w próbkach przechowywanych w obecności wody i bakterii a następnie wody RME – D – W i bez jej udziału RME – D
- po 12 tygodniowym przechowywaniu okres indukcji wszystkich badanych próbek starzonych RME – D utrzymywał się na tym samym poziomie, tj. 2 godz.

Badania laboratoryjne obejmowały również ocenę odporności estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego na utlenianie wg PN – ISO 12205. Wyniki badań przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Wpływ warunków i czasu przechowywania RME-D na ilość osadów oznaczoną zgodnie z PN ISO 12205

Fig. 4. The impact of RME-D storage conditions and time on buildup volume determined according to the PN ISO 12205

Wyniki badań odporności na utlenianie wg PN-ISO 12205 estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego w obecności wody i wody z mikroorganizmami pozwalają na stwierdzenie:

- ilość powstających osadów wzrasta znacząco w początkowym okresie przechowywania (0-8 tygodni)
- po 12 tygodniach całkowita ilość powstałych osadów niezależnie od ich warunków przechowywania, była podobna i wynosiła ok. 200g·m<sup>-3</sup>.

## Podsumowanie

Produkcja estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego jako paliwo do silników o zapłonie samoczynnym wymaga użycia specjalnych procedur związanych z ich produkcją oraz nowelizacji metod badań w zakresie oceny użytkowej.

Brak stabilności właściwości fizykochemicznych i użytkowych FAME w okresie produkcji i eksploatacji w odniesieniu do paliw węglowodorowych stanowi jeden z najpoważniejszych problemów badawczych. Procesy starzenia tego produktu przebiegają zdecydowanie szybciej w stosunku do oleju napędowego. Najistotniejszymi problemami dotyczącymi eksploatacji FAME jako paliwa silnikowego lub komponentu oleju napędowego to: trwałość w czasie magazynowania, wymagane właściwości niskotemperaturowe i podatność na rozkład mikrobiologiczny. W praktyce eksploatacyjnej właściwości niskotemperaturowe FAME są zdecydowanie gorsze niż oleju napędowego, które można polepszyć poprzez dobór odpowiedniej jakości depresatora.



## Bibliografia

- Wellguth G.** 2001. Performance of Vegetable Oils and their monoesters as fuels for Diesel engines; SAE Transactions No 83. s. 158.
- Jakóbiec J.** 2005. Raport z badań laboratoryjnych paliw silnikowych rzepakowych Nr 71/BE/05/ITN. Maszynopis.
- Wiślicki B., Ciszek Z., Zdrodowska B., Jędrzejowski G.** 1994. Badania i eksploatacja polskich paliw silnikowych. EKODIESEL. Wyd. SGGW. Warszawa. s. 22-24.
- Waynick J.A.** 1994. Evaluation of commercial stability additives In middle distillate fuels: 5<sup>th</sup> International Conference on Stability and Handling of Liquid fuels; Rotterdam. s. 3-7.
- Piazza G.I., Foglia T.a.** 2001. Rapeseed oil for oleochemical usage; Eur. I. Liquid Sci. Technol. No 10. s. 12.
- EN 14214. 2003 Automotive fuels – Fatty Acid – Requirements and test methods.

## SELECTED PHYSICAL, CHEMICAL AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF FATTY ACID METHYL ESTERS OF RAPE-SEED OIL AS THE ENGINE FUEL

**Abstract.** The paper presents information concerning qualitative requirements and test methods for fatty acid methyl esters of rape-seed oil being the fuel for self-ignition engines. The authors emphasised essential differences in physical, chemical and functional properties of the FAME compared to diesel oil. The work contains the results of laboratory tests concerning the FAME ageing processes in certain conditions and storage time, and functional properties including susceptibility to microbiological decomposition and low temperature properties.

**Key words:** RME biofuels, physical and chemical properties

### Adres do korespondencji:

Andrzej Ambroziak  
Katedra Maszyn Ciepłych  
Politechnika Świętokrzyska  
Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7  
25-314 Kielce