

PROCESY STARZENIA ESTRÓW METYLOWYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH OLEJU RZEPAKOWEGO

Janusz Jakóbiec

Katedra Technologii Paliw, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Andrzej Ambrozik

Katedra Maszyn Ciepłych, Politechnika Świętokrzyska

Streszczenie: W pracy zamieszczono informacje dotyczące wpływu czynników kształtujących proces starzenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego i ocenę zachodzących zmian podczas symulowanych warunków przechowywania. Istotnym zagadnieniem badawczym FAME to ocena właściwości użytkowych w tym podatność na rozkład mikrobiologiczny i właściwości niskotemperaturowe oraz działanie korodujące.

Słowa kluczowe: biopaliwa RME, cechy fizyko-chemiczne biopaliw, destrukcja biopaliw

Wstęp

Ochrona środowiska naturalnego staje się w ostatnich latach podstawowym kryterium wyznaczającym kierunki rozwoju motoryzacji. Gwałtowny wzrost liczby eksploatowanych pojazdów rolniczych w ostatnim dziesięcioleciu wyznaczył potrzebę minimalizacji negatywnych skutków oddziaływania silników spalinowych na środowisko. Dla spełnienia wymagań norm i przepisów ochrony środowiska nie wystarczają już pojedyncze środki – niezbędne są rozwiązania kompleksowe, w tym udział nowych paliw bardziej przyjaznych dla środowiska. Do niedawna wysoka cena paliw ropopochodnych i systematyczny wzrost efektu cieplarnianego wywołanego zwiększoną emisją CO₂ wymusiła potrzebę poszukiwania paliw alternatywnych bardziej przyjaznych dla środowiska naturalnego. Duże nadzieje wiąże się z paliwami pochodzenia roślinnego, w tym biopaliw i benzyn etanolowych.

Ocena właściwości fizykochemicznych estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego

Zastosowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego do napędu pojazdów rolniczych stanowi jeden z najważniejszych problemów badawczych, wynikających z braku spełnienia wymagań jakościowych w odniesieniu do paliw węglowodorowych [Jakóbiec 2003]. Zawartość nieprzereagowanych w trakcie procesu produkcji FAME kwasów, metanolu a także metali pochodzących z katalizatorów oraz wolnego glicerolu, wpływa na zwiększoną jego podatność do degradacji. Metanol, wolne kwasy tłuszczowe czy wolny glicerol przyczyniają się do korozji stopów aluminium i cynku w kontakcie z paliwem [Koenig 1997]. Obecne w FAME związki nienasycone o wiązańach wielokrotnych są mało stabilne, ulegają utlenianiu i są skłonne do polimeryzacji, w wyniku, czego oprócz problemów z przechowywaniem, w trakcie spalania tego paliwa w silniku wytwarzają się spolimeryzowane osady na elementach układu wtryskowego i komorach spalania silnika.

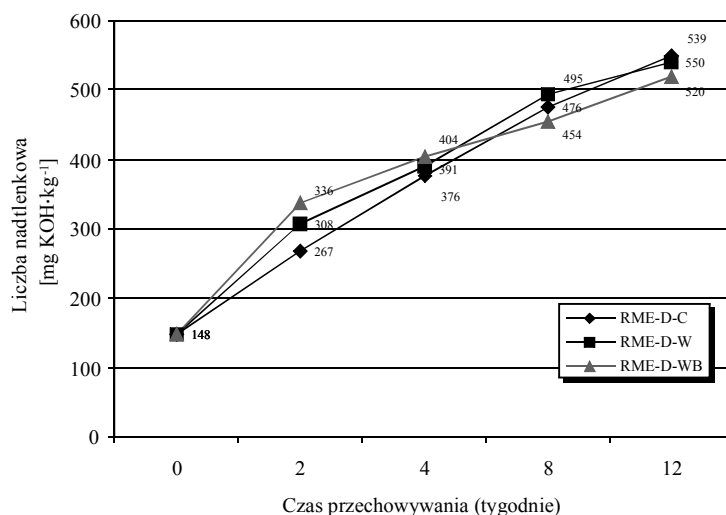
Tabela 1. Ocena zmian zachodzących podczas symulowanych warunków przechowywania estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego RME
 Table 1. The assessment of changes taking place during simulated storage conditions for rape-seed oil fatty acid methyl esters RME

Właściwość	Jedn.	Badana próbka													
		RM E-D	RME-D-C					RME-D-W (w obecności wody)				RME-D-WB (w obecności wody zawierającej mikroorganizmy)			
0	2	4	8	12	2	4	8	12	2	4	8	12			
Wynik															
Liczba kwasowa (wg PN-EN 14104)	mg KOH·g ⁻¹	0,36	0,36	0,36	0,36	0,37	0,36	0,36	0,36	0,37	0,36	0,37	0,37	0,37	
Liczba nadtlenkowa (PN-88/C-04288.10)	mg/kg	148	267	376	476	550	308	391	495	539	336	404	454	520	
Liczba jodowa (PN-EN 14111)	g jodu·100g ⁻¹	111,0	111,5	112,4	115,5	106,7	110,0	113,7	113,8	109,7	109,4	110,6	111,6	107,4	
Lepkość kinematyczna (PN-EN ISO 3104)	mm·s ⁻²	4,495	4,568	4,595	4,660	4,676	4,617	4,576	4,596	4,662	4,616	4,580	4,578	4,668	
Stabilność oksydacyjna w temperaturze 110°C (wg PN-EN 14112)	h	6,08	4,94	3,95	2,99	2,30	3,92	3,54	2,54	2,20	3,24	3,18	2,64	2,00	
Odporność na utlenianie (PN ISO 12205)															
Całkowita zawartość osadów	g·m ⁻³	26,6	32,8	82,0	149,2	244,9	159,7	205,1	242,2	247,4	156,3	242,3	202,9	207,5	

Procesy utleniania FAME w czasie przechowywania to reakcje o charakterze wolnorodnikowym, w wyniku, których następuje wzrost lepkości i liczby kwasowej, zmiany zapachu, barwy oraz obecności osadów. Drugorzędowymi produktami reakcji utleniania są aldehydy, alkohole alifatyczne oraz ester kwasu mrówkowego i kwas mrówkowy jak również kwasy tłuszczowe o krótszym łańcuchu węglowym niż w trój-glicerydach oleju roślinnego [Waaynicki 2005]. Procesy starzenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego przebiegają zdecydowanie szybciej w stosunku do zmian zachodzących w oleju napędowym [Jakóbiec, Ambrozik 2007]. Zależą one nie tylko od jakości surowca, ale także

od wyboru technologii produkcji tego paliwa oraz sposobu oczyszczania oleju rzepakowego [Jakóbiec i in. 2008]. Proces produkcji FAME i określenie właściwości fizykochemicznych i użytkowych wymaga użycia specjalnych procedur oraz metod badań różniących się w stosunku do paliw ropopochodnych. Odmienne przebiegi procesów starzenia FAME sprawia, że klasyczne metody oceny skłonności paliw do utleniania, wykorzystywane od wielu lat w badaniach olejów napędowych nie odzwierciedlają tych procesów w paliwach estrowych. W tabeli 1. zamieszczono wyniki badań odporności na utlenianie wybranych właściwości fizykochemicznych estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego w trakcie 12 – tygodniowego przechowywania w temperaturze $+25^{\circ}\text{C}$ z dostępem powietrza [Baranik 2002].

Na rys. 1. przedstawiono zależność liczby nadtlenowej od czasu i warunków przechowywania estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego.



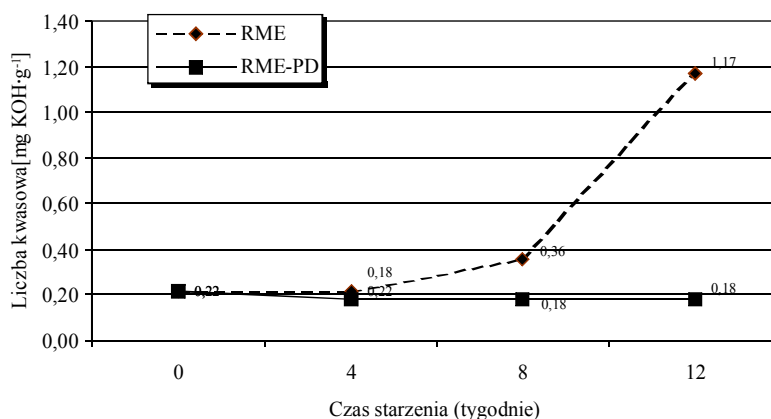
- * RME – D – C: starzone w podwyższonej temperaturze z dostępem tlenu z powietrza bez dodatkowych czynników przyspieszających proces starzenia
- * RME – D – W: starzone w podwyższonej temperaturze z dostępem tlenu z powietrza, starzone w obecności wody
- * RME – D – WB: starzone w podwyższonej temperaturze z dostępem tlenu z powietrza i obecności wody skażonej zawierającej mikroorganizmy
- * RME – D – C: aged at increased temperature with access of oxygen from the air without any extra agents accelerating the ageing process
- * RME – D – W: aged at increased temperature with access of oxygen from the air, aged in presence of water
- * RME – D – WB: aged at increased temperature with access of oxygen from the air and presence of contaminated water containing microorganisms

Rys. 1. Zależność liczby nadtlenkowej od czasu i warunków przechowywania estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego RME

Fig. 1. Relationship between peroxide value and storage time and conditions for rape-seed oil fatty acid methyl esters RME

Symulowane warunki przechowywania potwierdzają szybką degradację FAME przechowywanego w niekorzystnych warunkach. Wyraźne pogorszenie właściwości FAME uwidacznia się w oznaczeniu stabilności oksydacyjnej w 110°C (wymagania dla FAME wg PN-EN 14214). Pogarsza się odporność na utlenianie (wymagania wg normy ASTM D6751-07b Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels), Następuje wzrost liczby nadtlenowej, co nie zawsze znajduje odzwierciedlenie we wzroście liczby kwasowej i lepkości kinematycznej podawanej często w literaturze jako wyznacznik degradacji paliwa [6].

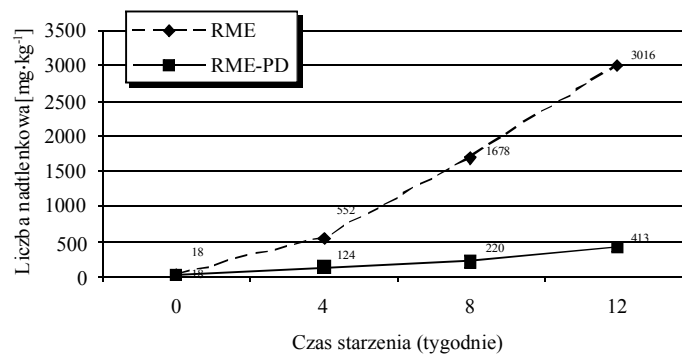
Według Prankla [Prankl 2004] optymalne warunki przechowywania estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego: to pojemnik z utwardzonego polietyleny, temperatura +4°C, i brak dostępu powietrza. Zależność liczby kwasowej estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego RME nieinhibowanego (bez dodatku przeciwutleniającego) i inhibowanego RME – PD (z dodatkiem uszlachetniającym) w trakcie długotrwałego przechowywania przedstawiono na rys. 2. Należy podkreślić, że badania symulacyjne dotyczące 12-tygodniowego przechowywania estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego odpowiadają modelowym warunkom rocznego ich przechowywania.



Rys. 2. Zmiana wartości liczby kwasowej w trakcie przechowywania inhibitowanych RME - PD i nieuszlachetnionych RME

Fig. 2. Change in the acid value during storage of inhibited RME – PD and non-purified RME

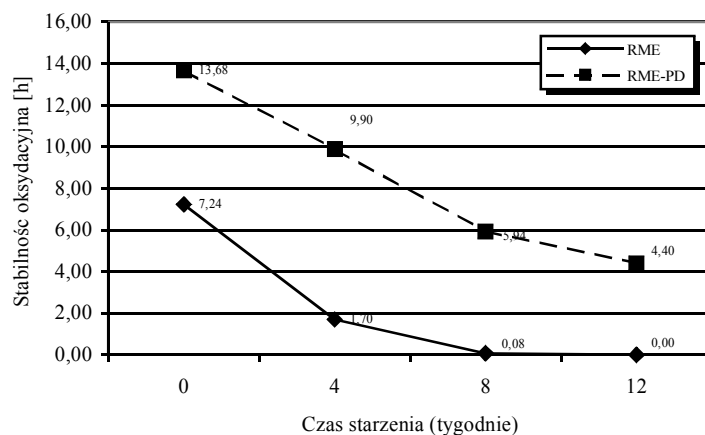
Wartość liczby kwasowej w estrze metylowym kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego RME – PD uszlachetnionego inhibitorem utleniania w okresie 12 tygodni przechowywania nie zmieniła się, natomiast RME nieuszlachetnionego po 8 tygodniach gwałtownie wzrosła. Podobną sytuację zaobserwowano w przypadku oznaczenia liczby nadtlenkowej (rys. 3).



Rys. 3. Zmiana wartości liczby nadtlenkowej w trakcie przechowywania inhibitowanych RME – PD i nieuszlachetnionych RME

Fig. 3. Change in the peroxide value during storage of inhibited RME – PD and non-purified RME

Otrzymane wyniki wzrastającej wartości liczby kwasowej i nadtlenkowej świadczą o tym, że reakcja utleniania estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego nie osiągnęła etapu „terminacji”, pozostając ciągle w fazie reakcji propagacji procesów utleniania. Przeprowadzono również badania przedmiotowych estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego (RME i RME – PD) w zakresie oceny stabilności oksydacyjnej wg PN – EN 14214.



Rys. 4. Stabilność oksydacyjna w trakcie przechowywania uszlachetnionych RME – PD i nieuszlachetnionych RME według PN-EN 14112

Fig. 3. Oxidation stability during storage of purified RME-PD and non-purified RME according to the PN-EN 14112

Uzyskane wyniki badań stabilności oksydacyjnej pozwalają na stwierdzenie, że estry RME bez dodatku utleniającego, nie spełniają wymagań normy PN-EN 14112 już po czasie około jednego tygodnia przechowywania, co odpowiada miesięcowi przechowywania paliwa w warunkach rzeczywistych. Natomiast inhibitowane estry RME – PD spełniają wymagania stabilności oksydacyjnej przedmiotowej normy, w okresie ośmiu tygodni trwania testu, co przekłada się ośmiu miesiącom przechowywania paliwa w warunkach rzeczywistych.

Podsumowanie

Estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego jako paliwa lub biokomponent oleju napędowego spełniające wymagania, specyfikacji przedmiotowych norm, nie gwarantują stabilności parametrów fizykochemicznych i właściwości użytkowych w dłuższym okresie przechowywania.

Najistotniejszymi problemami dotyczącymi eksploatacji pojazdów rolniczych napędzanych biopaliwem to: trwałość w czasie magazynowania (procesy starzeniowe), wymagane właściwości niskotemperaturowe i podatność na rozkład mikrobiologiczny. Zapewnienie wymaganych właściwości użytkowych FAME lub ich mieszanin z olejem napędowym wymaga użycia wielofunkcyjnego pakietu dodatków uszlachetniających. Produkcja estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego wymaga opracowania specjalnych procedur oraz wprowadzenia nowelizacji metod badań w zakresie oceny użytkowej.

Bibliografia

- Baranik M.** 2002. Ocena wpływu długortwałego przechowywania olejów napędowych z estrami metylowymi kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego na właściwości paliwa; Dokumentacja ITN Nr 3837/2002. s. 29-43.
- Jakóbiec J.** 2003. Estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego jako komponent olejów napędowych; II Międzynarodowa Konferencja Naukowo – Techniczna „BIOPALIWA” 2003 Uprawy – technologia – zastosowanie. SGGW – Warszawa. s. 22-31.
- Jakóbiec J; Ambrozik A.** 2007. Badania FAME w zakresie oceny właściwości fizykochemicznych i użytkowych; III Konferencja Naukowa EKOENERGIA 2007, Akademia Rolnicza w Lublinie, Instytut Agrofizyki PAN – Lublin – Krasnobród. s. 77-81.
- Jakóbiec J; Baranik M; Duda A.** 2008. Wysoka jakość estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego to promocja transportu samochodowego; Archiwum Motoryzacji Nr 1. s. 3-18.
- Koenig J.W.J.** 1997. Biodiesel, an Environmental Blessing or a biodegradation. Headache for Long Term Storage 6th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels, Vancouver 12-17 October. s. 18-25.
- Prankl H., Schindlbauer H.** 1999. Oxidation Stability of FAME; Proceedings of the International Conference “Biomass for Energy and Industry” Wurzburg, Germany. s. 8-15.
- Prankl H.** 2004. Review on Biodiesel Standarization World – Wide, IEA Bioenergy Task 39, Subtask “Biodiesel”, Wieselburg. s. 8-14.
- Waaynicki J.A.** 2005. Characterization of biodiesel oxidation products CRS Projekt No AVFL-2b Task 1 Results. s. 16-26.
- Setting National Fuel Quality Standards – Paper 6 – National standard for Biodiesel – Discussion paper – Environment Austria – March 2003. s. 21-27.

AGEING PROCESSES OF RAPE-SEED OIL FATTY ACID METHYL ESTERS

Abstract. The paper contains information concerning the impact of factors determining ageing process of fatty acid methyl esters from rape-seed oil and the assessment of changes taking place during simulated storage conditions. The evaluation of functional properties including the susceptibility to microbiological decomposition and low-temperature properties and corrosive action are the key issues in the research of FAME.

Key words: RME biofuels, physical and chemical characteristics of biofuels, decomposition of biofuels

Adres do korespondencji:

Janusz Jakóbiec; e-mail: jjakobiec@agh.edu.pl
Katedra Technologii Paliw
Akademia Górniczo-Hutnicza
al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków