

ZASTOSOWANIE CHROMATOGRAFII GAZOWEJ DO OCENY ROLNICZYCH BIOPALIW TYPU RME I CSME ZE WZGLĘDU NA UKŁAD ESTRÓW KWASÓW TŁUSZCZOWYCH

Grzegorz Wcisło

Katedra Energetyki i Automatykacji Procesów Rolniczych, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

Streszczenie. W pracy zaprezentowano wyniki badań dotyczących oceny biopaliw rolniczych RME i CSME ze względu na układ estrów kwasów tłuszczowych. Badania wykazały, że biopaliwa RME nie są produkowane z najkorzystniejszych z punktu widzenia paliw odmian rzepaku. Z tego powodu charakteryzują się niższą wartością opałową oraz dodatkowo wymagają użycia większej ilości antyutleniaczy. Biopaliwo CSME uzyskane z oleju lnianki różni się znacznie ze względu na skład kwasów tłuszczowych od RME. Zawiera więcej kwasu linolowego, a mniej oleinowego. Taka sytuacja powoduje, że Biodiesel CSME nie spełnia wymagań normy EN 14214, co z kolei ogranicza jego dystrybucję w stacjach paliw.

Słowa kluczowe: biopaliwo, Biodiesel RME i CSME, kwasy tłuszczowe, chromatograf gazowy

Wstęp

Zgodnie z obowiązującą w Polsce od 1 stycznia 2007 roku ustawą o biokomponentach i biopaliwach ciekłych (Dz.U.06.169.1199 z 25 września 2006 r.) rolnicy mogą produkować na własne cele biopaliwa. Ustawodawca stwarza możliwość produkowania przez rolników biopaliw typu Biodiesel FAME na specjalnych warunkach w ciągu roku w przeliczeniu na każdy hektar areалу gospodarstwa do 100 dm³. Obecnie poszukuje się alternatywnych roślin oleistych dla rzepaku. Taką rośliną jest lnianka, czasem nazywana również rydzem. Olej pozyskany z lnianki różni się pod względem zawartości poszczególnych kwasów tłuszczowych w stosunku do oleju rzepakowego. Z przeprowadzonych badań wynika, że charakteryzuje się gorszymi własnościami destylacyjnymi niż RME [Wcisło 2009]. Wykorzystanie lnianki na cele paliwowe oraz inne może być wielką szansą dla polskiego rolnictwa. Brak kompleksowych badań w zakresie oceny własności fizykochemicznych CSEM i użytkowych ogranicza jego przydatność. Dlatego autor pracy podjął ten temat, a prezentowane wyniki są wycinkiem założonego zakresu badań. Badania własne autora upoważniają do stwierdzenia, że z jednego hektara uprawy lnianki można uzyskać około od 1000 do 2000 kg masy nasion, z których można pozyskać od około 400 do 800 dm³ oleju.

Cel i zakres badań

Celem badań było przeprowadzenie oceny właściwości fizyko-chemicznych biopaliw rolniczych typu RME i CSME ze względu na układ kwasów tłuszczowych. Biopaliwa roślinne składają się przede wszystkim z estrów kwasów tłuszczowych spośród, których zdecydowaną przewagę stanowi kwas oleinowy oraz kwasy linolowy i linolenowy. Udział tych kwasów wpływa na właściwości fizyko-chemiczne biopaliw. Oznaczenie estrów kwasów tłuszczowych w przedmiotowych biopaliwach przeprowadzono zgodnie z PN-EN 14103 oraz PN-EN ISO 5508 chromatografem gazowych.

Metodyka badań

Badaniem objęto biopaliwa własnej produkcji typu Biodiesel wytworzone z oleju rzepakowego RME i lnianki CSME. Biopaliwa wyprodukowano w reaktorze własnej konstrukcji GW-10 w Laboratorium Technologii i Oceny Właściwości Fizyko-Chemicznych Biopaliw Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie. Biopaliwo rzepakowe otrzymano z oleju odmiany Pomorzanin charakteryzującej się wysoką wydajnością tłoczonego oleju w przeliczeniu na powierzchnię uprawy [Wcisło 2004]. W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości fizyko-chemicznych biopaliw RME i CSME oraz handlowego biopaliwa B100 zakupionego w dystrybucji sieci „BLISKA” należącej koncernu PKN ORLEN S.A. W celu identyfikacji struktury estrów metylowych kwasów tłuszczowych w przedmiotowych biopaliwach przeprowadzono badania chromatograficzne. Uzyskane chromatogramy pozwoliły na określenie ilości i udziałów poszczególnych kwasów tłuszczowych. Począwszy od kwasu mirystynowego zawierającego czternaście atomów węgla w łańcuchu C14 do kwasu nerwonowego bazującego na dwudziestu czterech atomach węgla C24:1. Badania przeprowadzono zgodnie z PN-EN 14103 oraz PN-EN ISO 5508 przy użyciu wielokanałowego chromatografu gazowego firmy Thermo typ TRACE GC Ultra na Uniwersytecie Rolniczym im. H. Kołłątaja w Krakowie. Na rysunku 1 przedstawiono stanowisko badawcze do chromatografii gazowej. Szczegółowej ocenie wyników badań analitycznych objęto trzy podstawowe kwasy tłuszczowe, tj.: oleinowy, linolowy oraz linonenowy, decydujące o właściwościach fizyko-chemicznych biopaliw.

Charakterystyka głównych kwasów tłuszczowych

Oleje roślinne i tłuszcze składają się z monokarboksylowych kwasów tłuszczowych o nierozgałęzionych łańcuchach zawierających od 4 do 24 atomów węgla. Różnią się ilością i położeniem podwójnych wiązań. Najczęściej łączą się grupami karboksylowymi z gliceryną tworząc trójglicerydy. Właściwości fizyko-chemiczne olejów, a następnie biopaliw zależą w dużej mierze od ilości podwójnych wiązań. W strukturze oleju około 90% stanowią odpowiednio: kwas oleinowy, linolowy i linonenowy. Kwas oleinowy (kwas cis-oktadek-9-enowy) to jednonienasycony kwas karboksylowy o wzorze sumarycznym

$C_{17}H_{33}COOH$. Jest kwasem długo łańcuchowym o podstawie 18-węglowej z podwójnym wiązaniem umiejscowionym pomiędzy 9 a 10 atomem węgla. Masa molowa kwasu oleinowego wynosi 282g/mol, a temperatura topnienia 14°C. Kwas linolenowy to wielonienasycony kwas tłuszczowy zawierający w cząsteczce dwa podwójne wiązania o wzorze sumarycznym $C_{18}H_{30}O_2$ ($C_{17}H_{29}COOH$). Masa molowa kwasu oleinowego wynosi 278,4 g·mol⁻¹, temperatura wrzenia 184°C, a temperatura topnienia -11°C. Kwas linolowy to jeden z nienasyconych kwasów tłuszczowych zawierający w cząsteczce dwa podwójne wiązania o wzorze sumarycznym $C_{18}H_{32}O_2$ ($C_{17}H_{31}COOH$). Masa molowa kwasu oleinowego wynosi 280,4 g·mol⁻¹, temperatura wrzenia 230°C, a topnienia -5°C.

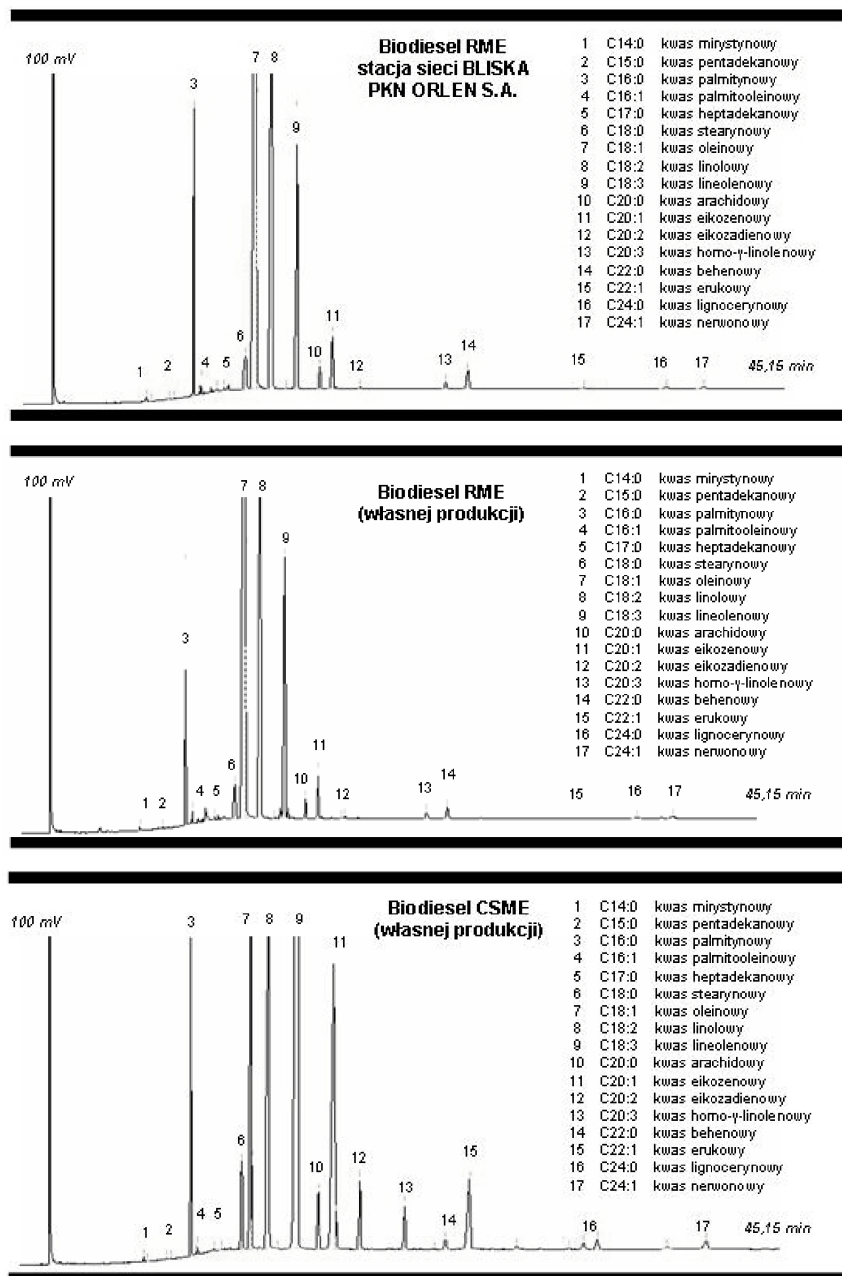


Rys. 1. Stanowisko badawcze wyposażone w wielokanałowy chromatograf gazowy firmy Thermo typ TRACE GC Ultra

Fig. 1. Test stand equipped with a multi-channel gas chromatograph from Thermo, TRACE GC Ultra type

Wyniki badań

Na rysunku 2 zaprezentowano chromatogramy uzyskane dla trzech biopaliw. Na pierwszym chromatogramie widzimy układ kwasów handlowego RME, następnie RME oraz CSME własnej produkcji.



Rys. 2. Chromatogramy biopaliw RME i CSME
 Fig. 2. Chromatograms of RME and CSME biofuels

W celu dokonania szczegółowej analizy zawartości poszczególnych kwasów tłuszczowych w przedmiotowych biopaliwach RME i CSME wyniki badań zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Porównanie ilości kwasów tłuszczowych w biopaliwach
Table 1. Comparison of the volume of fatty acids contained in biofuels

Nazwa i udział kwasu tłuszczowego % (m/m)	Uproszczony wzór chemiczny	Biodiesel RME własnej produkcji	Biodiesel RME ze stacji paliw BLISKA	Biodiesel CSME własnej produkcji
Kwas mirystynowy	C14:0	0,057	0,052	0,057
Kwas pentadekanowy	C15:0	0,049	0,023	0,023
Kwas palmitynowy	C16:0	4,501	4,486	5,186
Kwas palmitooleinowy	C16:1	0,251	0,265	0,145
Kwas heptadekanowy	C17:0	0,119	0,112	0,072
Kwas stearynowy	C18:0	1,820	1,808	2,343
Kwas oleinowy	C18:1	61,332	60,912	14,154
Kwas linolowy	C18:2	19,860	19,252	17,635
Kwas lineolenowy	C18:3	8,434	8,984	34,320
Kwas arachidowy	C20:0	0,611	0,646	1,926
Kwas eikozenowy	C20:1	1,542	1,721	14,166
Kwas eikozadienowy	C20:2	0,000	0,000	1,960
Kwas homo- γ -linolenowy	C20:3	0,000	0,000	1,456
Kwas behenowy	C22:0	0,330	0,365	0,402
Kwas erukowy	C22:1	0,573	0,909	3,535
Kwas lignocerynowy	C24:0	0,122	0,129	0,146
Kwas nerwonowy	C24:1	0,141	0,187	0,611
Stopień identyfikacji estrów metylowych kwasów tłuszczowych		$\Sigma = 99,74\%$ (m/m)	$\Sigma = 99,85\%$ (m/m)	$\Sigma = 98,12\%$ (m/m)

Źródło: badania własne autora

Omówienie wyników badań

Analizując dane zawarte w tabeli 1 widzimy, że badane biopaliwa charakteryzują się wysoką czystością. Oznacza to, że przy ich produkcji uzyskano wysoki stopień konwersji, czyli zamiany kwasów tłuszczowych w ich estry. Wyniki badań chromatograficznych biopaliw RME (handlowego i własnej produkcji) upoważniają do stwierdzenia, że w paliwach znajduje się powyżej 99,7% m/m estrów kwasów tłuszczowych. Dla biopaliwa CSME uzyskano minimalnie niższą zawartość estrów kwasów tłuszczowych w paliwie wynoszącą około 98% m/m. Należy podkreślić, że wszystkie biopaliwa spełniają wymagania normy PN EN 14214, która zakłada, że w FAME musi znajdować się co najmniej 96,5 m/m, estrów kwasów tłuszczowych. Pozostałą część stanowią głównie mono i di-glicerydy oraz pozostałości metanolu.

W celu porównania własności biopaliw rolniczych własnej produkcji RME oraz CSME z handlowym biopaliwem RME zakupionym w stacji sieci „BLISKA” PKN ORLEN S.A. należało porównać zawartość estrów najważniejszych kwasów. Należy pamiętać, że w UE podstawowym biopaliwem jest RME, dlatego ponad 90% estrów w FAME, to estry kwasu oleinowego, linolowego oraz linolenowego. Z tabeli 1 wynika, że zawartość głównych kwasów tłuszczowych w biopaliwie rolniczym RME i handlowym kształtuje się na zbliżonym poziomie w tym: kwasu oleinowego około 61%, linolowego ponad 19% oraz 8% linolenowego. Uzyskany układ kwasów to typowy dla biopaliw z oleju rzepaku produkowanych w Polsce. Niestety taki układ kwasów jest daleki od idealnego. Jak wynika z badań własnych [Wcisło 2004, 2007] oraz innych autorów [Jakóbiec 2006] znacznie lepszymi własnościami fizyko-chemicznymi cechuje się Biodiesel uzyskany z wysokooleinowych odmian rzepaku. Biodiesel taki cechuje się wyższym ciepłem spalania oraz wyższą wartością opałową. Przedstawicielem takich odmian może być rzepak o nazwie Kontakt. Odmiany wysokooleinowe zawierają mniej niepożądanych kwasów linolowego i linolenowego niż pozostałe odmiany. Jest to bardzo korzystne, ponieważ wymienione kwasy mają tendencję do szybkiego utleniania, co znacznie skraca okres przechowywania surowego RME i pogarsza jego jakość. Dlatego do handlowego RME zawierającego dużą ilość kwasów linolowego i linolenowego w celu zapewnienia odpowiedniej stabilności musimy dodawać więcej antyutleniaczy, co z kolei podnosi koszty produkcji biopaliwa.

W trosce o dobrą stabilność oksydacyjną FAME norma EN 14-214 (EN 14103) na biopaliwo roślinne typu Biodiesel określa górną zawartość estru linolowego na poziomie 12% m/m. Z tabeli 1 widzimy, że zawartość estrów tego kwasu w CSME wynosi ponad 34% m/m, co powoduje, że Biodiesel CSME uzyskany z oleju lnianki nie spełnia wymagań normy EN 14214. Z tego powodu biopaliwo CSME nie może być wprowadzane do dystrybucji na stacjach paliw. Wspomniane biopaliwo może być jednak produkowane i używane na własne cele przez rolników. Biodiesel CSME dodatkowo posiada estry kwasu eikozenowego C20:1, który jest również podobnie jak kwas oleinowy jednonienasyconym kwasem. Jego własności fizyko-chemiczne nie są jednak do końca rozeznane zwłaszcza w zakresie energetycznym. Gdyby zachowywał się tak jak kwas oleinowy, to mógłby wpłynąć na poprawę własności energetycznych i zniwelować część niekorzystnych cech CSME wynikających z nadmiernej zawartości kwasu linolenowego.

Wnioski

1. Wszystkie poddane badaniom biopaliwa ze względu na sumaryczną ilość estrów kwasów tłuszczowych w biopaliwie spełniły wymagania normy EN 14214.
2. Biodiesel własnej produkcji charakteryzował się podobnym układem estrów kwasów tłuszczowych jak RME handlowy, choć nie optymalnym.
3. Biopaliwo CSME posiada tylko około 14% m/m korzystnego kwasu oleinowego, natomiast RME posiadały około 61% m/m tego kwasu. Należy również podkreślić, że Biodiesel CSME charakteryzuje się dużą zawartością 34% m/m niekorzystnego kwasu

linolenowego. Taka sytuacja powoduje, że Biodiesel CSME uzyskany z oleju lnianki nie spełnia wymagań normy EN 14214 i nie będzie mógł być sprzedawany na ogólnodostępnych stacjach paliw. Biodiesel CSME dodatkowo posiada około 14% m/m estru kwasu eikozenowego C20:1, którego własności nie są wyczerpująco rozeznane. Tego kwasu nie posiadają biopaliwa RME.

4. Badania pokazały, że rolnicy są w stanie produkować biopaliwa, których najistotniejsze parametry fizyko-chemiczne nie różnią się istotnie od biopaliw handlowych.

Bibliografia

- Jakóbiec J.** 2006. Ocena produktów z oleju rzepakowego przeznaczonych na paliwa silnikowe. Rozprawa habilitacyjna. Kraków.
- Wcisło G.** 2004. Określenie zawartości oleju w nasionach rzepaku oraz wyznaczenie całkowitej ilości paliwa rzepakowego jakie można uzyskać z powierzchni uprawy. KOMOT-AUTO-PROGRES. Zakopane. s. 807-814.
- Wcisło G.** 2004. Wyznaczenie ciepła spalania oraz wartości opałowej olejów rzepakowych (paliw rzepakowych). Inżynieria Rolnicza 2 (57). Kraków. s. 323-332.
- Wcisło. G.** 2007. Determining the rapeseed oil influence on Biodiesel RME top heat volue. PTNSS KONGRES - 2007. Silniki Spalinowe. Development of Combustion Engines 2007-SC3. s. 201-206. WSP. ISSN 0138-0346.
- Wcisło G.** 2009. Determining rheological properties of CSME Biodiesel type biofuels. Combustion Engines 2009-SC1. s. 20-25.
- Wcisło.G.** 2009. An effect of the share of CSME and RME biocomponents on the cetane number and distillation temperatures of biofuels. Teka Komisji Motoryzacji i Energetyki Rolnictwa IX. Lublin. s. 385-394.
- Polska norma PN-EN 590:2006. Paliwa do pojazdów samochodowych - Oleje napędowe - Wymagania i metody badań.
- Polska norma PN-EN 14214. Paliwa do pojazdów samochodowych - Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla). Wymagania i metody badań.
- Polska norma PN-EN 14103. Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME). Oznaczenie zawartości estrów i estru metylowego kwasu linolenowego.
- Polska norma PN-EN ISO 3170. Ciekłe przetwory naftowe. Ręczne pobieranie próbek.

USING GAS CHROMATOGRAPHY TO EVALUATE THE RME AND CSME AGRICULTURAL BIOFUELS AS REGARDS CONTENT OF FATTY ACID ESTERS

Abstract. The paper presents results of the research concerning evaluation of the RME and CSME agricultural biofuels as regards content of fatty acid esters. The research has proven that the RME biofuels production is not based on the most favourable rape varieties from point of view of fuels. As a result, they are characterised by lower calorific value, and additionally they require more antioxidants to be used. The CSME biofuel obtained from Gold of Pleasure (*Camelina sativa L.*) oil differs considerably from RME as regards constitution of fatty acids. It contains more linoleic acid, and less oleic acid. As a result of this situation, the CSME biodiesel obtained from Gold of Pleasure oil fails to satisfy the EN 14214, which in turn restricts its distribution via petrol stations.

Key words: biofuel, RME and CSME biodiesel, fatty acids, gas chromatograph

Adres do korespondencji:

Grzegorz Wcisło; e-mail: Grzegorz.Wcislo@ur.krakow.pl
Katedra Energetyki i Automatykacji Procesów Rolniczych
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie
ul. Balicka 116B
30-149 Kraków