

Marta Baranik, Tomasz Łączek
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Właściwości niskotemperaturowe biopaliw zawierających estry metylowe kwasów tłuszczowych, pochodzących z przeróbki tłuszczów zwierzęcych

Wstęp

Ograniczona podaż i rosnące ceny olejów roślinnych wykorzystywanych do produkcji biopaliwa – estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME – zmuszają producentów do poszukiwania nowych źródeł surowców. Z tego powodu, w sferze zainteresowań wytwórców znalazły się odpadowe tłuszcze zwierzęce, smalec oraz zużyte oleje spożywcze. Za wprowadzaniem tych surowców przemawia również bardzo korzystny bilans emisji CO₂ wytwarzanych z nich biopaliw [5].

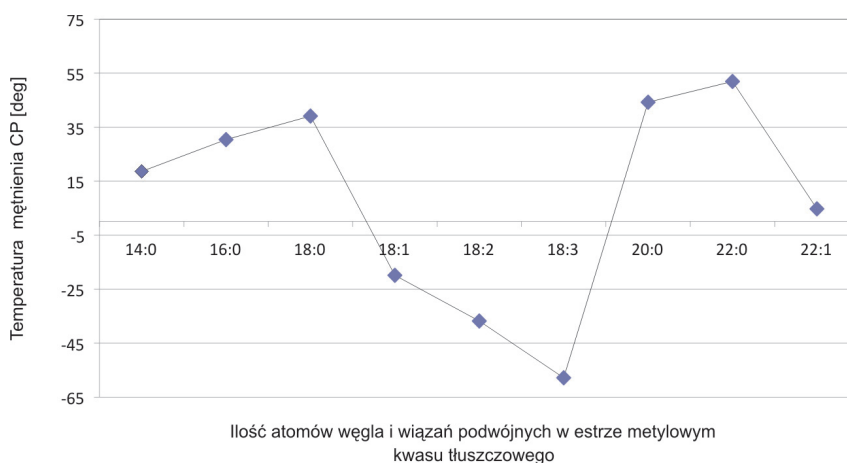
Na rynku biopaliw można spotkać estry metylowe wytworzone w całości ze zwierzęcych tłuszczów odpadowych, jak również mieszaniny estrów wytworzone z surowców różnego pochodzenia, w tym też roślinnego. Udział procentowy estrów pochodzących z innych surowców niż oleje roślinne może mieścić się w szerokich granicach. Wykorzystanie tych estrów jako komponentów biopaliw, tj. mieszanin z olejem napędowym, lekkim olejem opałowym, czy też jako czystych biopaliw – może stwarzać problemy podczas eksploatacji zasilanych nimi urządzeń. Najczęstszym z nich jest blokowanie filtrów paliwowych i odkładanie się osadów w zbiornikach paliwa, a także zmiana wyglądu paliwa; z klarownego na mętne. Nasilenie problemów związanych ze stosowaniem biopaliw obserwowane jest w okresach przejściowych od lata do jesieni i od zimy do wiosny, gdy zmieniają się warunki klimatyczne,

a wraz z nimi wymagania specyfikacji, ustalającej poziom właściwości niskotemperaturowych paliw.

FAME są mieszaną estrów metylowych kwasów tłuszczowych o wiązaniach nasyconych oraz jedno- i wielonienasyconych. Estry metylowe nasyconych kwasów tłuszczowych mają najgorsze właściwości niskotemperaturowe – pogarszają się one wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce (rysunek 1) [6].

Średnią zawartość poszczególnych estrów metylowych, determinujących właściwości fizykochemiczne (w tym również niskotemperaturowe), w zależności od zastosowanego surowca do ich produkcji przedstawiono w tabelicy 1.

Właściwości niskotemperaturowe estrów metylowych kwasów tłuszczowych pochodzących z oleju palmowego, łoju wołowego i tłuszczu wieprzowego są zdecydowanie



Rys. 1. Zależność temperatury mętnienia (CP) estrów metylowych kwasów tłuszczowych od długości łańcucha węglowego i ilości wiązań podwójnych [6]

Tablica 1. Skład kwasów tłuszczowych i właściwości niskotemperaturowe wybranych estrów metylowych pochodzących z różnych surowców

Liczba atomów węgla: wiązania podwójne karboksylowego	Jednostka	Surowiec użyty do produkcji estru							
		Olej rzepakowy [7]	Olej słonecznikowy [15]	Olej sojowy [17]	Zużyte oleje spożywcze [3]	Olej palmowy [15]	Łój wołowy [7]	Tłuszcz wieprzowy [17]	Tłuszcz drobiowy [8]
C ₁₂ : 0	[% (m/m)]	-	-	-	-	0,3	-	-	0,8
C ₁₄ : 0		-	0,1	-	1,1	1,4	3,0	-	0,2
C ₁₄ : 1		-	-	-	-	-	0,5	-	0,2
C ₁₆ : 0		4,5	6,0	14,1	8,8	46,1	26,0	27,5	24,6
C ₁₆ : 1		0,3	-	0,7	0,3	-	35,5	-	6,9
C ₁₈ : 0		1,8	5,9	5,6	3,7	3,7	27,5	20,1	6,2
C ₁₈ : 1		59,0	16,0	25,3	52,7	37,5	35,5	41,2	45,2
C ₁₈ : 2		21,0	71,4	48,7	24,8	11,0	4,0	5,1	12,6
C ₁₈ : 3		9,5	0,6	6,1	5,7	-	-	0,1	0,4
C ₂₀ : 0		0,5	-	-	0,6	-	0,3	-	0,1
C ₂₀ : 1		2,5	-	-	1,0	-	-	-	0,1
C ₂₂ : 0		0,3	-	-	0,5	-	-	-	0,1
C ₂₂ : 1		1,3	-	-	0,2	-	-	-	-
C ₂₄ : 0		0,1	-	-	-	-	-	-	-
Właściwości niskotemperaturowe		[°C]							
Temperatura mętnienia, CP	-3,0		-3,0 [12]	3,0	1,0 [12]	16,0	12 [8]	16,0	-5,0
Temperatura zablokowania zimnego filtra, CFPP	-10,0		-5,0 [12]	-3,0	-6,0 [12]	12,0	-	15,0	-5,0
Temperatura płynięcia, PP	-10,0		-4,0 [8]	-3,0	-	12,0	9 [12]	15,0	6,0

gorsze od estrów uzyskiwanych z pozostałych surowców. Zamieszczone w tablicy 1 właściwości niskotemperaturowe charakteryzują różne aspekty zachowania tych estrów, w odpowiedzi na obniżanie ich temperatury. Temperatura mętnienia (CP), oznaczana według PN ISO 3015, odpowiada początkowi krystalizacji, lecz nie zawsze mętne paliwo wyklucza możliwość użytkowania, ponieważ czynnikiem krytycznym w procesie zasilania paliwem jest blokowanie filtrów paliwa przez powstające w niskiej temperaturze kryształy. Zjawisko to modeluje laboratoryjne oznaczenie temperatury zablokowania zimnego filtra (CFPP), wykonywane zgodnie z metodyką PN-EN 116. Jeżeli wymiary kryształów będą wystarczająco małe, paliwo będzie przepływać przez filtr. Temperatura płynięcia (PP), określana zgodnie z PN ISO 3016, stanowi granicę, poniżej której

paliwo przestaje wypływać ze zbiornika pod wpływem siły grawitacji. Krytycznym parametrem jest CFPP i jedynie ten parametr definiuje wymagania dla właściwości niskotemperaturowych oleju napędowego w specyfikacji PN-EN 590. Zgodnie z tą specyfikacją, olej napędowy użytkowany na terenie Polski powinien charakteryzować się temperaturą CFPP nie wyższą niż:

- 0°C w okresie letnim,
- -10°C w okresach przejściowych,
- -20°C w okresie zimowym.

Do tej pory nie udało się opracować uniwersalnego testu laboratoryjnego, który adekwatnie określa najniższą temperaturę użytkowania paliwa i uwzględnia wszystkie aspekty procesów zachodzących podczas obniżania temperatury w warunkach rzeczywistych. Przyczyną tego stanu

rzeczy jest różnorodność składu paliw i zróżnicowanie przebiegu procesu obniżania temperatury. W zależności od połączenia tych czynników, zmienia się szybkość tworzenia kryształów i ich wzrostu, czyli przebieg procesów skutkujących blokowaniem filtrów paliwowych i osadzaniem się kryształów na dnie zbiornika paliwowego. Alternatywnym testem – w stosunku do CFPP – jest oznaczenie symulowanej temperatury zablokowania filtra SFPP (według IP 419), które od testu CFPP różni się stosowanym odmiennym układem filtra paliwa, liniowym chłodzeniem próbki oraz zmiennym podciśnieniem w trakcie zasysania próbki do pipety pomiarowej. Te warunki oznaczania SFPP powodują, że oznaczona symulowana temperatura zablokowania filtra jest bardziej zbliżona do rzeczywistej temperatury stosowania paliw i biopaliw w układach zasilania paliwem pojazdów.

Test, którego przeznaczeniem jest ocena zagrożenia osadzaniem kryształów składników paliwa na dnie zbiornika paliwowego (czyli sedymentacja), został opracowany przez firmę Aral [13]. Sposób przeprowadzenia tego testu zostanie opisany w dalszej części artykułu, gdzie omówiona zostanie skłonność biopaliw do sedymentacji. Wszystkie wspomniane testy zostały wykorzystane do oceny właściwości niskotemperaturowych badanych paliw, co pozwala na określenie relacji między tymi wynikami.

W Europie najczęściej stosowanym surowcem do produkcji FAME jest olej rzepakowy, dający estry o zadowalających właściwościach niskotemperaturowych.

Poprawa właściwości niskotemperaturowych estrów kwasów tłuszczowych stanowi przedmiot licznych badań. Jedną z metod poprawy właściwości niskotemperaturowych tych estrów polega na zastąpieniu metanolu alkoholami o wyższej liczbie atomów węgla (głównie C_2-C_4). W wyniku zastosowania alkoholi wyższych można uzyskać obniżenie temperatury płynięcia nawet o 10°C [10]. Innym sposobem poprawy właściwości niskotemperaturowych jest metoda „wymrażania” estrów długołańcuchowych [9, 11], w wyniku czego ilość estrów nasyconych kwasów tłuszczowych ulega zmniejszeniu, a temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP) obniża się o kilka stopni. Stosowana jest również ekstrakcja heksanem estrów o nasyconym łańcuchu węglowodorowym [9]. Interesującą metodą obniżenia temperatury CFPP jest tzw. ozonizacja estrów metylowych kwasów tłuszczowych [9]. Metoda ta nie obniża temperatury mętnienia, lecz powstające podczas tego procesu kryształy osiągają mniejsze rozmiary, co w rezultacie daje CFPP o ok. 4°C niższą niż FAME wyjściowego. Kolejnym sposobem zmiany właściwości niskotemperaturowych estrów kwasów tłuszczowych jest alkoksylacja łańcucha węglowodorowego estru [16]. Wy-

nikiem tego procesu jest obniżenie temperatury mętnienia (CP) do 4°C . Stosowane są również procesy katalityczne w wysokich temperaturach [18], w wyniku których temperatura mętnienia (CP) ulega obniżeniu, lecz powoduje to również niekorzystny wzrost lepkości kinematycznej.

Powszechnie stosowaną, efektywną metodą poprawy CFPP konwencjonalnych olejów napędowych i estrów metylowych kwasów tłuszczowych pochodzących z olejów roślinnych (oleju rzepakowego, sojowego czy słonecznikowego) jest stosowanie dodatków modyfikujących ich płynność – depresatorów. Stosowane komercyjnie depresatory przeznaczone do FAME zawierają alkilowe związki polimerowe lub surfaktanty. Depresatory dobrane w testach (uwzględniających: pochodzenie estru, warunki produkcji oraz kompatybilność ze stosowanymi innymi dodatkami uszlachetniającymi) efektywnie działają w bioestrach powstałych w wyniku transestryfikacji olejów rzepakowego, sojowego czy też słonecznikowego – obniżając temperaturę zablokowania zimnego filtra (CFPP) nawet o kilkanaście stopni (do temperatury minus 20°C i niższej) – umożliwiając stosowanie tych biopaliw w warunkach zimowych [12].

Estry powstałe w wyniku estryfikacji oleju palmowego, zużytych tłuszczów spożywczych, zwierzęcych i odpadowych są oporniejsze na działanie depresatorów. W tych estrach za efektywnie działający depresator uważa się dodatek obniżający temperaturę płynięcia (PP) o $3-6^\circ\text{C}$ [14].

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie oceny właściwości niskotemperaturowych estrów metylowych kwasów tłuszczowych pochodzących z przeróbki tłuszczów zwierzęcych (ZEM) w oparciu o przeprowadzone w INiG badania, których przedmiotem było:

- porównanie właściwości ZEM z właściwościami FAME pochodzącymi z oleju rzepakowego (RME),
- określenie wpływu dostępnych na rynku depresatorów na możliwości modyfikacji właściwości niskotemperaturowych RME i ZEM,
- zbadanie wpływu na właściwości niskotemperaturowe dodatku 5 i 20% (V/V) RME i ZEM do konwencjonalnego oleju napędowego, zawierającego jedynie depresator.

Właściwości biopaliw i paliw bazowych

Przedmiotem badań były trzy próbki estrów metylowych kwasów tłuszczowych (ZEM), pochodzących z przeróbki tłuszczów zwierzęcych. Próbki ZEM-1 i ZEM-3 były wytworzone ze smalcu wieprzowego, natomiast próbkę ZEM-2 stanowiła mieszanina estrów powstałych ze zużytych olejów spożywczych i tłuszczu zwierzęcych. Właściwości tych estrów porównano z właściwościami

estrów metylowych oleju rzepakowego (RME). Zawartość poszczególnych estrów metylowych (określona za pomocą analizy chromatograficznej) i właściwości niskotemperaturowe FAME podano w tabelicy 2.

W badaniach oceny właściwości biopaliw wykorzystano również konwencjonalny olej napędowy, zawierający

depresator w takiej ilości, by spełniał wymagania dla oleju napędowego gatunku F (według PN-EN 590 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Oleje napędowe – Wymagania i metody badań*) dla właściwości niskotemperaturowych, tj. temperaturę zablokowania zimnego filtra (CFPP) nie wyższą niż -20°C .

Tablica 2. Zawartość poszczególnych estrów metylowych kwasów tłuszczowych w FAME i ich właściwości niskotemperaturowe

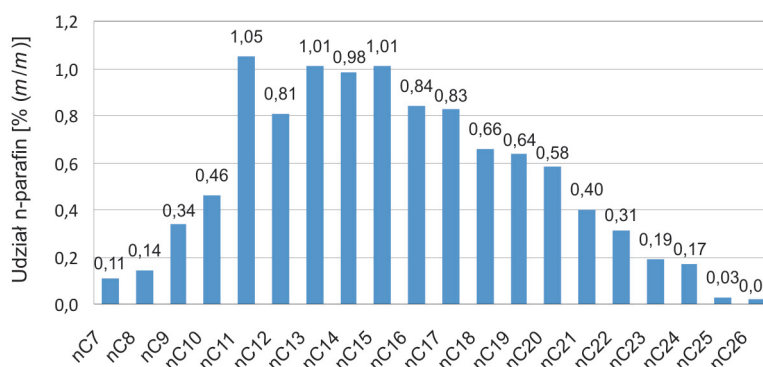
Estryfikowany kwas	Ilość atomów węgla i wiązań podwójnych	Zawartość estrów metylowych [% (m/m)]			
		RME	ZEM-1	ZEM-2	ZEM-3
Niezidentyfikowane	poniżej C ₁₂	-	-	0,1	0,1
Laurynowy	C ₁₂ : 0	-	-	0,4	0,1
Niezidentyfikowane	C ₁₂	-	-	0,1	0,1
Niezidentyfikowane	C ₁₄	-	0,2	-	-
Mirystynowy	C ₁₄ : 0	-	1,7	1,4	2,9
Oleomirystynowy	C ₁₄ : 1	-	0,1	0,2	0,6
Niezidentyfikowane	C ₁₄	-	0,1	0,2	0,7
Palmitynowy	C ₁₆ : 0	6,1	26,2	23,3	27,6
Oleopalmitynowy	C ₁₆ : 1	0,2	3,0	2,0	3,1
Niezidentyfikowane	C ₁₆	-	0,9	0,5	1,7
Stearolowy	C ₁₈ : 0	2,2	15,1	9,4	22,0
Oleinowy	C ₁₈ : 1	52,6	44,4	41,6	36,7
Linolowy	C ₁₈ : 2	25,0	6,2	17,7	1,9
Linolenowy	C ₁₈ : 3	8,3	0,4	1,1	0,1
Niezidentyfikowane	C ₁₈	-	0,2	0,5	1,5
Arachidowy	C ₂₀ : 0	0,5	0,7	0,2	0,2
Ejkozynowy	C ₂₀ : 1	1,4	0,8	0,5	0,4
Niezidentyfikowane	C ₂₀	0,1	-	0,4	0,1
Behenowy	C ₂₂ : 0	1,6	-	0,1	-
Erukowy	C ₂₂ : 1	1,6	-	-	-
Lignocerynowy	C ₂₄ : 0	0,2	-	-	-
Niezidentyfikowane	C ₂₄	0,1	-	0,1	0,4
Suma zawartości estrów metylowych kwasów tłuszczowych	-	98,4	95,7	97,7	90,9
<i>W tym: nasyconych</i>	-	10,6	43,7	34,8	52,8
- z jednym wiązaniem podwójnym	-	55,8	48,3	44,3	40,8
- z dwoma wiązaniami podwójnymi	-	25,0	6,2	17,7	1,9
- z trzema wiązaniami podwójnymi	-	8,3	0,4	1,1	0,1
- z wiązaniami wielokrotnymi	-	89,1	54,9	63,1	42,8
Właściwości niskotemperaturowe					
Temperatura mętnienia, CP [°C]		-2,3	14,9	7,7	18,3
Temperatura zablokowania zimnego filtra, CFPP [°C]		-10,0	10,0	5,0	13,0
Temperatura płynięcia, PP [°C]		-10,0	11,0	6,0	16,0
Symulowana temperatura zablokowania filtra, SFPP [°C]		-5,0	10,0	7,0	16,0

Właściwości niskotemperaturowe konwencjonalnych olejów napędowych determinują węglowodory nasycone o prostym łańcuchu węglowym (n-parafinowe), które krystalizują w pierwszej kolejności. Właściwości niskotemperaturowe wykorzystanego w badaniach oleju napędowego zimowego (ONz) przedstawiono w tablicy 3.

Rozkład węglowodorów n-parafinowych jest ważny z punktu widzenia użytkownika paliwa zimowego; im wyższy udział n-parafin zawierających powyżej 18 atomów węgla, tym paliwo jest bardziej podatne na działanie niskich temperatur. Udział węglowodorów n-parafinowych o danej długości łańcucha węglowego w oleju napędowym ONz przedstawiono na rysunku 2. Ilość węglowodorów C_{18} – C_{26} wynosi w nich 3,0% (m/m) – paliwo wykazuje niską skłonność do krystalizacji i towarzyszącej jej zazwyczaj sedymentacji.

Tablica 3. Właściwości niskotemperaturowe konwencjonalnego oleju napędowego ONz

Właściwości niskotemperaturowe	[°C]
Temperatura mętnienia, CP	-9,1
Temperatura zablokowania zimnego filtra, CFPP	-17
Temperatura płynięcia, PP	poniżej -36
Symulowana temperatura zablokowania filtra, SFPP	-15

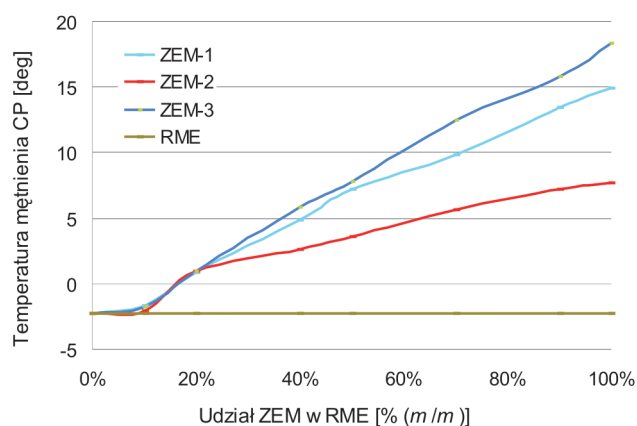


Rys. 2. Udział węglowodorów n-parafinowych o danej długości łańcucha węglowego w oleju napędowym ONz

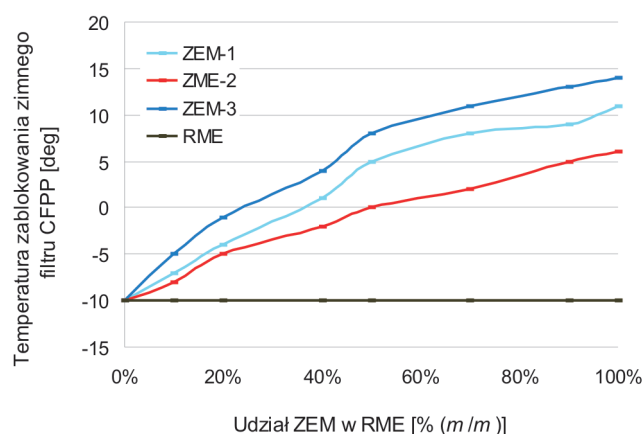
Poprawa właściwości niskotemperaturowych ZEM w wyniku mieszania z FAME

Jedną z metod poprawy właściwości niskotemperaturowych estrów metylowych kwasów tłuszczowych pochodzących z przeróbki tłuszczów zwierzęcych ZEM jest mieszanie tych estrów z estrami metylowymi kwasów tłuszczowych wytworzonymi z olejów roślinnych. Wpływ udziału ZEM na właściwości niskotemperaturowe estrów metylowych oleju rzepakowego przedstawiono na rysunkach 3, 4 i 5.

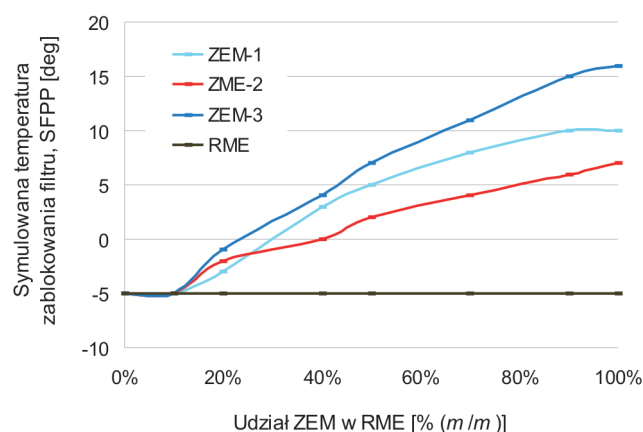
Analizując uzyskane wyniki parametrów niskotemperaturowych można zauważyć, że dodanie do 10% (m/m)



Rys. 3. Temperatura mętnienia (CP) mieszanin estrów RME i ZEM



Rys. 4. Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP) mieszanin estrów RME i ZEM



Rys. 5. Symulowana temperatura zablokowania filtra (SFPP) mieszanin estrów RME i ZEM

estrów metylowych kwasów tłuszczowych ZEM do RME nie wpływa na właściwości niskotemperaturowe RME. Większe stężenie ZEM w RME powoduje liniowe pogorszenie właściwości niskotemperaturowych.

Ocena podatności czystych ZEM na depresowanie

Poprawę właściwości niskotemperaturowych estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME można uzyskać poprzez stosowanie depresatorów. W przeprowadzonych badaniach wykorzystano depresatory przeznaczone do poprawy właściwości niskotemperaturowych olejów roślinnych i bioestrów, oparte na polimerycznych związkach alkilowych. Wykorzystano siedem depresatorów różnych firm. Depresowane próbki FAME przygotowano mieszając przez 1 h podgrzane do temperatury 65°C depresatory i estry. Biopaliwa pozostawiono w temperaturze pokojowej na 48 h, po czym wykonywano oznaczenia właściwości niskotemperaturowych.

W wyniku oceny skuteczności działania depresatorów stwierdzono, że:

- w przypadku estrów uzyskanych z tłuszczów zwierzęcych, żaden z badanych depresatorów nie zapewnia uzyskania CFPP na poziomie 0°C (czyli wymaganym specyfikacją PN-EN 14214 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla) – Wymagania i metody badań*) dla okresu letniego,
- w przypadku RME, jedynie trzy depresatory (z siedmiu badanych) pozwoliły na obniżenie temperatury CFPP do minus 20°C, przy dozowaniu 2000 mg/kg.

Podczas oznaczeń SFPP zwrócono uwagę na różnice wyników między oznaczeniami CFPP i SFPP dla danej próbki oraz na zjawiska obserwowane wyłącznie w przypadku oznaczeń SFPP:

- wynik oznaczenia SFPP jest zawsze wyższy niż wynik oznaczenia CFPP – średnio dla odpowiadających sobie oznaczeń różnica ta wynosi 3,6°C,
- w oznaczeniach SFPP, próbek depresowanych ZEM i nieuszlachetnionych, pojawia się efekt aspiracji (EA). O efekcie aspiracji mówimy, gdy w trakcie obniżania temperatury próbki, czemu towarzyszy wydłużenie czasu napełnienia pipe-

ty, prawidłowość ta zostaje nieoczekiwanie zakłócona i w ciągu kilku cykli obserwuje się skrócenie czasu napełniania pipety, a następnie jego wzrost – aż do osiągnięcia końcowego rezultatu 60 s.

Wyniki oznaczeń CFPP i SFPP, w przypadku paliw konwencjonalnych i RME, pozwalają określić racjonalne dozowanie depresatora, ponieważ po przekroczeniu pewnego poziomu dozowania następuje wzrost CFPP lub SFPP. W próbkach ZEM nie zaobserwowano efektu przedozowania depresatora w przedziale dozowania do 1% (m/m).

Dobór depresatorów dla dalszych badań przeprowadzono zgodnie z następującymi kryteriami:

- zdolność do obniżenia CFPP do poziomu wymaganego specyfikacją,
- poziom dozowania,
- pewność działania, określana jako minimalna liczba przypadków, w których obserwuje się brak efektu działania na ocenianym poziomie dozowania,
- uzyskanie temperatury CFPP minimum -20°C w przypadku RME.

Na tej podstawie do dalszych badań wybrano trzy depresatory, które zostały zbadane pod kątem możliwości ich zastosowania do poprawy właściwości niskotemperaturowych biopaliw będących mieszaninami oleju napędowego z ZEM i FAME.

Ocena podatności na depresowanie biopaliw będących mieszaninami oleju napędowego z ZEM i FAME

Jako komponent pochodzenia naftowego wykorzystano nieuszlachetniony olej napędowy zimowy (ONz) (tablica 3), do którego dodano depresator przeznaczony do konwencjonalnych olejów napędowych, w wyniku czego uzyskano obniżenie CFPP tego paliwa do -24°C (tablica 4). Depresowany ONz służył do sporządzania mieszanin z biokomponentami.

Badania podatności na depresowanie prowadzono dla

Tablica 4. Właściwości niskotemperaturowe konwencjonalnego oleju napędowego; bez i z depresatorem

Parametr niskotemperaturowy	Wyniki badań konwencjonalnego, zimowego oleju napędowego	
	Nieuszlachetniony ONz	Depresowany ONz
Temperatura mętnienia, CP [°C]	-9,1	-9,8
Temperatura zablokowania zimnego filtra, CFPP [°C]	-17,0	-24,0
Temperatura płynięcia, PP [°C]	poniżej -36,0	poniżej -42,0
Symulowana temperatura zablokowania filtra, SFPP [°C]	-15,0	-17,0

czystych biopaliw i mieszanin zimowego oleju napędowego zawierających następujące ilości biokomponentów:

- 5% (V/V) (B5),
- 20% (V/V) (B20).

Do badań wytypowano następujące biokomponenty (tablica 5):

- RME,
- ZEM-1,

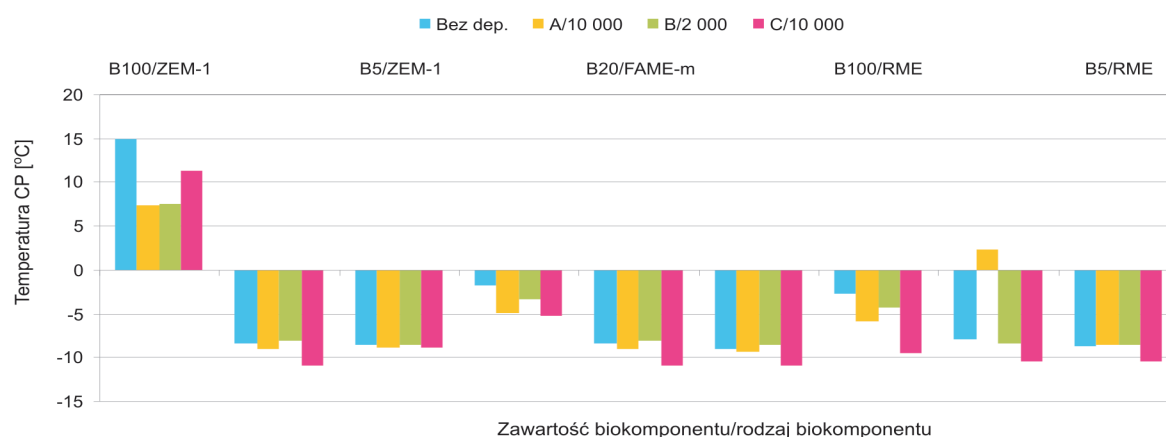
- FAME-m – składający się estrów: ZEM-1 w ilości 10% (m/m) i RME w ilości 90% (m/m). Skład ten jest wynikiem wcześniej przeprowadzonych badań, wykazujących, iż mieszanina o tym składzie nie zmienia właściwości niskotemperaturowych – zachowując właściwości RME.

W badaniach oceny podatności na depresowanie FAME wytypowano trzy najsukutechniej działające depresatory:

A, B i C, i przyjęto poziom dozowania na poziomie 10 000 mg/kg, natomiast niższe dozowanie – na poziomie 2000 mg/kg – zastosowano w przypadku depresatora B dla estrów RME i FAME-m.

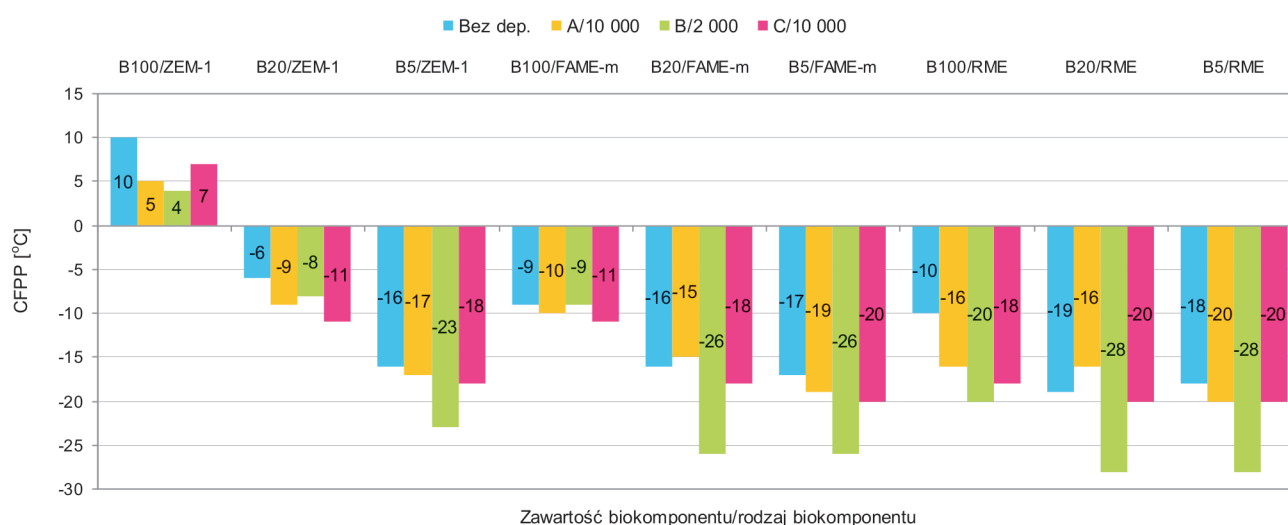
Tablica 5. Właściwości niskotemperaturowe biokomponentów

Parametr niskotemperaturowy	RME	ZEM-1	FAME-m
Temperatura mętnienia, CP [°C]	-2,3	14,9	-1,7
Temperatura zablokowania zimnego filtra, CFPP [°C]	-10,0	10,0	-9,0
Temperatura płynięcia, PP [°C]	-10,0	11,0	-7,0
Symulowana temperatura zablokowania filtra, SFPP [°C]	-5,0	10,0	-5,0



Rys. 6. Wpływ depresatorów A, B i C na temperaturę mętnienia biopaliw

(Dozowanie depresatorów A, B i C w biokomponentach wynosi 10 000 mg/kg, z wyjątkiem dozowania depresatora B w RME i FAME-m, które wynosi 2000 mg/kg)



Rys. 7. Wpływ depresatorów A, B i C na temperaturę zablokowania zimnego filtra (CFPP) biopaliw

(Dozowanie depresatorów A, B i C w biokomponentach wynosi 10 000 mg/kg, z wyjątkiem dozowania depresatora B w RME i FAME-m, które wynosi 2000 mg/kg)

Biopaliwa skomponowano mieszając oba komponenty mieszadłem magnetycznym w temperaturze pokojowej przez 15 minut. Uzyskane wyniki temperatury mętnienia (CP) i temperatury zablokowania zimnego filtra (CFPP) przedstawiono na rysunkach 6 i 7.

Wnioski, które można sformułować na podstawie danych zobrazowanych na rysunku 6 są następujące:

- depresatory B i C zapewniają klarowność wszystkich biopaliw (z wyjątkiem B100 – zawierającego ZEM-1) w okresie letnim i – w niektórych przypadkach – również w okresie przejściowym,
- depresator A zastosowany do paliwa B20 zawierającego RME powoduje podwyższenie jego CP. Potwierdza to wniosek o niekompatybilności depresatora A z depresatorem zastosowanym w oleju napędowym, sformułowany wcześniej na podstawie analizy wyników obniżenia CFPP biopaliw.

Na rysunku 7 przedstawiono porównanie działania poszczególnych depresatorów na CFPP czystego biopaliwa i jego mieszanin z ONz. Pierwszą grupę stanowią biopaliwa zawierające ZEM-1, następnie FAME-m i RME. Każda grupa zawiera wartości CFPP niedepresowanego biopaliwa i CFPP uzyskane po zastosowaniu danego depresatora na określonym poziomie dozowania. Porównując wynik danych dla mieszanin biokomponentów z wymaganiami dla letniego i zimowego oleju napędowego, można zauważyć szereg korzystnych zmian właściwości niskotemperaturowych badanych kompozycji:

- mieszanina zawierająca 20% (m/m) ZEM-1 (B20) – nawet bez depresatora spełnia wymagania specyfi-

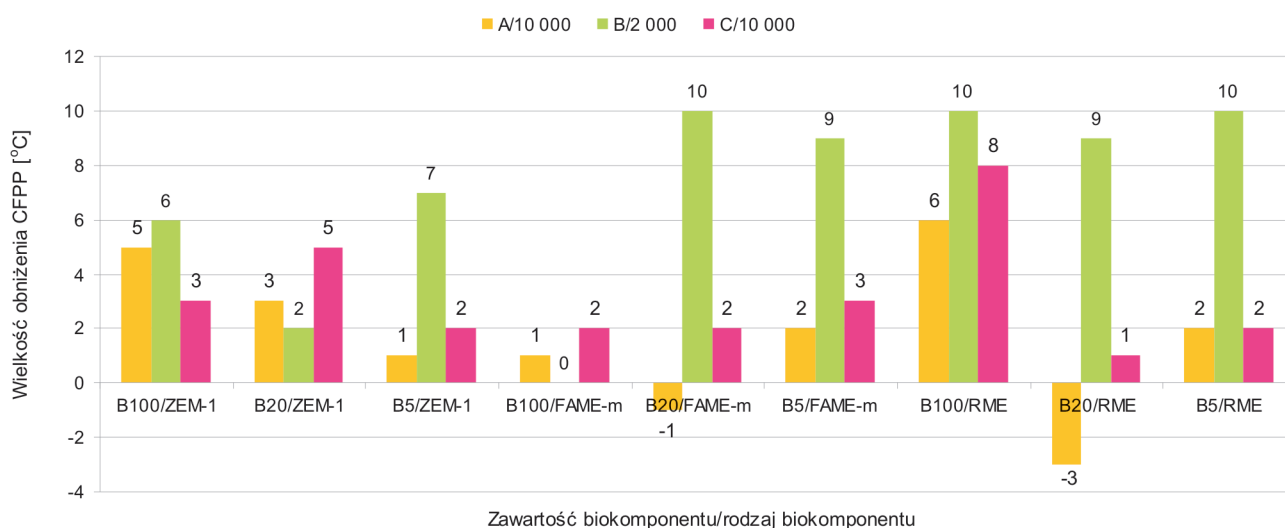
kacji dla okresu letniego; niedepresowane paliwo B5 zawierające ZEM-1 odpowiada wymaganiom okresu przejściowego, a depresowane paliwo B5 może być stosowane w okresie zimowym,

- czyste paliwo FAME-m, zawierające 10% (m/m) ZEM-1 i 90% (m/m) RME, niedepresowane, spełnia wymagania dla okresu letniego, przy czym obserwuje się niską wrażliwość tego paliwa na depresowanie, co nie pozwala spełnić wymagań dla okresu przejściowego. Niedepresowane paliwo B20 zawierające FAME-m spełnia wymagania dla okresu przejściowego, a depresowane – dla okresu zimowego. Nie obserwuje się istotnych różnic właściwości niskotemperaturowych między paliwami B20 i B5 zawierającymi FAME-m,
- niedepresowane paliwa B20 i B5 zawierające RME spełniają wymagania dla okresu przejściowego, a depresowane – dla okresu zimowego. Również w tym przypadku nie obserwuje się istotnych różnic właściwości niskotemperaturowych między paliwami B20 i B5.

Aby porównać działanie depresatorów A, B i C na omawiane biopaliwa, na rysunku 8 przedstawiono różnicę między CFPP paliw niedepresowanych i zawierających depresator.

Na podstawie różnicy między CFPP biopaliw i biopaliw depresowanych można dokonać wyboru najefektywniejszego depresatora. Analizując dane przedstawione na rysunku 8 można stwierdzić, że:

- depresator A należy wyeliminować, ponieważ w dwóch przypadkach powoduje on podwyższenie CFPP, zamiast jej obniżenia, co świadczy o braku kompatybilności



Rys. 8. Różnica między CFPP biopaliw i biopaliw depresowanych

(Dozowanie depresatorów A, B i C w biokomponentach wynosi 10 000 mg/kg, z wyjątkiem dozowania depresatora B w RME i FAME-m, które wynosi 2000 mg/kg)

tego depresatora z depresatorem zastosowanym w oleju napędowym,

- z pozostałych depresatorów, B działa silniej niż C (w większości przypadków przy 5-krotnie niższym dozowaniu), co stawia go na pierwszym miejscu wśród badanych dodatków,
- obniżenie CFPP poniżej poziomu CFPP oleju napędowego (wynoszącej -24°C), występujące w przypadku zastosowania depresatora B dla paliw B20 i B5 zawierających FAME-m i RME, mieści się w połączonym przedziale niepewności oznaczenia CFPP oleju napędowego i tych biopaliw; prawdopodobną przyczyną tej obserwacji może być również brak kompatybilności stosowanych dodatków.

Analizując wyniki oznaczeń właściwości niskotemperaturowych biopaliw, należy uwzględnić wyniki obydwu oznaczeń; zarówno CP jak i CFPP. Mimo że specyfikacja PN-EN 590 jako wyróżnik właściwości niskotemperaturowych uwzględnia wyłącznie CFPP, nie bez znaczenia jest również wartość CP, ponieważ parametr ten decyduje o wyglądzie paliwa w danej temperaturze. Jeżeli CP paliwa jest wyższa od temperatury jego użytkowania to paliwo jest mętne, co niekiedy widoczne jest podczas tankowania i skłania użytkownika do zgłoszenia reklamacji.

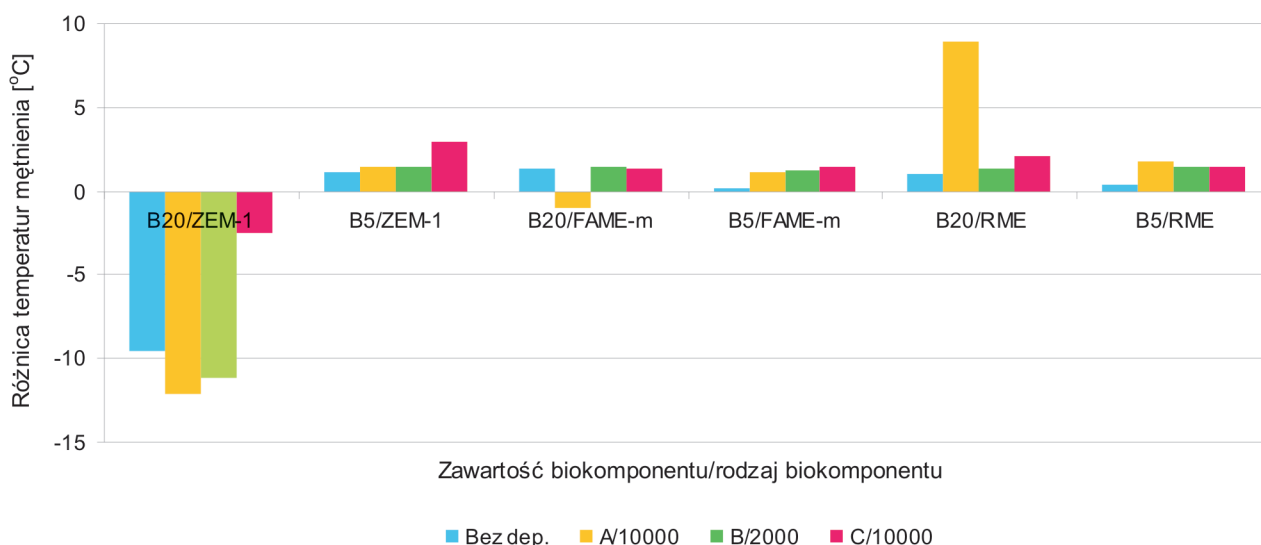
Po dwóch miesiącach wykonano powtórnie oznaczenia CFPP depresowanych biopaliw B5 i B20 zawierających estry ZEM; oznaczona CFPP nie różniła się od CFPP biopaliw niedepresowanych. Uzyskany wynik wskazuje na konieczność wyznaczenia czasu, w którym parametry niskotemperaturowe biopaliw zawierających estry uzyskane

z tłuszczów zwierzęcych zachowują wartości zgodne z specyfikacją, co wiąże się przede wszystkim z oszacowaniem ich dopuszczalnego okresu magazynowania.

Pogłębiona ocena właściwości niskotemperaturowych biopaliw – ocena skłonności do sedymentacji

Wykonując rutynowe oznaczenia niskotemperaturowe biopaliw – mieszanin z olejem napędowym, zwrócono uwagę na długo utrzymujące się zmętnienie próbek po wykonaniu oznaczeń niskotemperaturowych; zwłaszcza w próbkach biopaliw zawierających 5% (V/V) FAME.

Dla paliw B5 i B20 wykonano krótki test sedymentacyjny, stosowany dla paliw zimowych, odwzorowujący test opracowany przez firmę Aral [13], polegający na wolnym chłodzeniu zadanej objętości uszlachetnionych paliw – o znanych właściwościach niskotemperaturowych – w cylindrze pomiarowym o zdefiniowanej średnicy i kondycjonowaniu ich w temperaturze -13°C . Po zakończeniu testu, próbka dzielona jest (w temperaturze kondycjonowania) na dwie próbki: górną, stanowiącą 80% próbki wyjściowej i dolną, stanowiącą 20% tej próbki. W próbkach z warstwy dolnej i górnej oznaczane są właściwości niskotemperaturowe. Ocenie podlegają zmiany właściwości niskotemperaturowych próbek paliwa depresowanego przed jego schłodzeniem, w odniesieniu do właściwości paliwa po teście, pobranych z jego dolnej i górnej warstwy. W przypadku badania kilku depresatorów za najlepszy uważa się ten, dla którego obserwuje się najmniejszą różnicę między oznaczonymi temperaturami



Rys. 9. Różnice między CP oznaczoną zgodnie z metodą PN-EN 3015 i zmierzoną za pomocą aparatu MPP 5G2s

(Dozowanie depresatorów A, B i C w biokomponentach wynosi 10 000 mg/kg, z wyjątkiem dozowania depresatora B w RME i FAME-m, które wynosi 2000 mg/kg)

Tablica 6. Skłonność do sedymentacji biopaliw. Temperatura prowadzenia testu: -13°C [13]

Próbka	ONz dep.	B5				B20						
		ZEM-1	FAME-m	RME	ZEM-2	ZEM-1	FAME-m	RME	ZEM-2			
Biokomponent	-											
Ilość depresatora B w biopaliwie [mg/kg]	-	10 000	2 000	2 000	-	10 000	2 000	2 000	10 000	2 000	2 000	-
Właściwości niskotemperaturowe paliw i biopaliw przed testem												
Temperatura mętnienia, CP [°C]	-9,8	-8,6	-9,3	-8,5	-9,1	-2,0	-8,0	-8,3	-2,0	-8,0	-8,3	-2,0
Temperatura zablokowania zimnego filtra, CFPP [°C]	-24,0	-23,0	-19,0	-26,0	-20,0	-8,0	-28,0	-28,0	-8,0	-28,0	-28,0	-10,0
Symulowana temperatura zablokowania filtra, SFPP [°C]	-17,0	-7,0	-8,0	-14,0	-5,0	-8,0	-9,0	-16,0	-8,0	-9,0	-16,0	-7,0
Właściwości niskotemperaturowe paliw i biopaliw po teście - warstwa dolna												
Temperatura mętnienia, CP [°C]	-9,0	-3,2	-1,8	-7,8	2,5	4,8	-3,2	-7,8	4,8	-3,2	-7,8	6,3
Temperatura zablokowania zimnego filtra, CFPP [°C]	-23,0	-17,0	-9,0	-19,0	-18,0	-14,0	-15,0	-18,0	-14,0	-15,0	-18,0	-6,0
Symulowana temperatura zablokowania filtra, SFPP [°C]	-16,0	-2,0 EA(2,0)	-3,0	-12,0	-4,0 EA(1,0)	-2,0	-4,0	-14,0	-2,0	-4,0	-14,0	-4,0 EA(2)
Różnica pomiędzy oznaczonymi właściwościami niskotemperaturowymi próbki wyjściowej i po teście, pobranej z dna cylindra												
Δ CP [°C]	0,8	5,4	7,5	0,7	11,6	6,8	4,8	0,5	6,8	4,8	0,5	8,3
Δ CFPP [°C]	1,0	6,0	10,0	7,0	2,0	-6,0	13,0	10,0	-6,0	13,0	10,0	4,0
Δ SFPP [°C]	1,0	5,0	5,0	2,0	1,0	6,0	5,0	2,0	6,0	5,0	2,0	3,0
EA – efekt aspiracji												

próbki paliwa wyjściowego i próbkami pobranymi z jego dolnej i górnej warstwy.

Dzięki uprzejmości Firmy Inkom, która do badań udostępniła automatyczny aparat MPP 5G2s, pozwalający z próbki 0,5 ml wykonać m.in. oznaczenia temperatury mętnienia, wykonano zmodyfikowany, krótki test sedymentacji z próbki 20 ml (w oryginalnym teście firmy Aral do wykonania oznaczenia wymagane jest 500 ml paliwa).

Podczas oceny wyników uzyskanych za pomocą aparatu MPP 5G2s zwrócono uwagę na różnice oznaczeń CP paliwa przed testem – zmierzonej tym aparatem oraz według metody PN-EN 3015. Różnice te przedstawiono na rysunku 9.

W przypadku oznaczeń wykonanych dla paliwa B20 zawierającego ZEM-1 z depresatorami A, B oraz bez depresatora, a także dla paliwa B20 zawierającego RME z depresatorem A, różnice te ponad dwukrotnie przekroczyły wielkość niepewności oznaczenia CP według metody PN-EN 3015 – czego nie udało się wyjaśnić. W pozostałych przypadkach występuje zgodność oznaczeń CP wykonanej obydwojema metodami.

Uzyskane w modyfikowanym teście sedymentacyjnym dla depresatora C wyniki oceny stabilności temperatury mętnienia (CP) są bardzo dobre; mniej skutecznie wpływa ten depresator na obniżenie temperatury zablokowania zimnego filtra (CFPP), dlatego do badań w krótkim teście sedymentacyjnym firmy Aral wytypowano biopaliwa depresowane depresatorem B, który skutecznie obniża temperaturę zablokowania zimnego filtra (CFPP) biopaliw.

Krótki test sedymentacyjny prowadzono zgodnie z zaleceniami [13]; ocenie poddano jedynie warstwę dolną paliw i biopaliw. Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 6.

Zachowanie paliwa w warunkach rzeczywistych najlepiej przedstawiają wyniki oznaczenia symulowanej temperatury zablokowania filtra (SFPP) – wyniki te przedstawione w tablicy 6, dyskwalifikują

biopaliwa z udziałem ZEM do stosowania w warunkach, gdy temperatura otoczenia spada poniżej ich temperatury mętnienia (CP).

Na fotografiach 1 i 2 przedstawiono próbki biopaliw B5 z udziałem FAME-m i ZEM-2 z dna cylindra; po wykonaniu krótkiego testu sedymentacji próbki przechowywane były w temperaturze pokojowej (ok. 20°C).



Fot. 1. Paliwo B5 zawierające depresowane FAME-m



Fot. 2. Paliwo B5 zawierające niedepresowane ZEM-2

Mętność paliw i wytrącone osady znikają, gdy paliwo zostanie przesączone lub podgrzane do temperatury 40°C.

Gdy paliwo lub biopaliwo z udziałem ZEM zostanie schłodzone do temperatury niższej niż jego temperatura

mętnienia (CP), pojawią się w nim osady (przypuszczalnie zawiesiny stałych estrów nasyconych kwasów tłuszczowych obecnych w ZEM), a jeżeli nie zostanie ono podgrzane do temperatury ok. 40°C to wówczas wytrącone kryształy z pewnością zablokują filtry paliwa.

Zjawisko takie bywa obserwowane na stacjach magazynowych, a osady na filtrach często są opisywane iż wyglądają „jak rozmoczona chusteczka higieniczna”.

W biopaliwach może również pojawić się osad koloru białego [1, 2, 4], który wytrąca się z paliwa i nie rozpuszcza w podwyższonych temperaturach.

Wyniki

Uzyskane wyniki oceny właściwości niskotemperaturowych biopaliw skomponowanych z udziałem estrów metylowych kwasów tłuszczowych, pochodzących z przetwarzania tłuszczów zwierzęcych (ZEM) pozwoliły stwierdzić, że:

- estry metylowe ZEM mają złe właściwości niskotemperaturowe, wpływające na pogorszenie właściwości niskotemperaturowych biopaliw skomponowanych z ich udziałem. Biopaliwa zawierające zaledwie 0,5% ZEM, których przykładem jest paliwo B5 z dodatkiem FAME-m, mogą w warunkach zimowych sprawiać problemy,
- właściwości niskotemperaturowe ZEM bardzo trudno poprawić stosując dostępne depresatory, ponieważ wykazują one niską efektywność działania,
- wytrącone po obniżeniu temperatury estry pochodzące z ZEM wymagają dostarczenia ciepła do ich rozpuszczenia, a osady nie rozpuszczają się gdy biopaliwo ponownie osiągnie temperaturę mętnienia (CP), czy też temperaturę o kilka stopni od niej wyższą,
- biopaliwa zawierające FAME pochodzące z przeróbki tłuszczów zwierzęcych – stosowane jako biokomponenty do biopaliw w okresie od jesieni do wiosny – mogą powodować poważne problemy eksploatacyjne,
- na szczególną uwagę zasługuje problem kompatybilności działania pakietów dodatków uszlachetniających paliwa z biokomponentami, a zwłaszcza możliwość wystąpienia antagonizmów stosowanych związków powierzchniowo-czynnych.

Artykuł nadesłano do Redakcji 9.08.2010 r. Przyjęto do druku 11.10.2010 r.

Recenzent: dr Michał Krasodomski

Literatura

- [1] Baranik M., Duda A., Sacha D., Kaczmarczyk A., Łukasik Z., Łączek T., Lubowicz J.: *Ocena wybranych właściwości oleju napędowego 5% (V/V) estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME produkowanego w warunkach PKN ORLEN S.A.* Dok. ITN 3971/2006.
- [2] Baranik M., Herman D., Kaczmarczyk A.: *Ocena wpływu długotrwałego przechowywania estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego na właściwości estrów wykorzystywanych jako biopaliwo.* Dok. ITN 3907/2005.
- [3] Benjumea P., Agudelo J., Agudelo A.: *Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends.* Fuel, 87, s. 2069–2075, 2008.
- [4] Duda A., Lubowicz J.: *Badania i ocena podatności na rozkład mikrobiologiczny estru metylowego wyższych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego (RME) i jego mieszanek z olejem napędowym pochodzenia węglowodorowego oraz opracowanie metod ochrony tych paliw przed skażeniem. Etap I. Ocena skłonności RME i jego mieszanek z olejem napędowym do rozkładu mikrobiologicznego.* Dok. ITN 3724/2003.
- [5] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r.
- [6] http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=973055588&dok_var=d1&dok_ext=pdf
- [7] <http://www.biodiesel-kaernten.com/site/produktion/rohstoffe.html>
- [8] http://www.journeytoforever.org/biofuel_library/VegetableOilsKnothe.pdf
- [9] Kerschbaum S., Rinke G., Schubert K.: *Winterization of biodiesel by micro process engineering.* Fuel, 87, s. 2590–2597, 2008.
- [10] Knothe G., van Gerpen J., Krahl J.: *The biodiesel handbook.* USA, AOCS, 2005, s. 89, 104.
- [11] Knothe G.: *Improving Biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition.* Energy and Environmental Science nr 2, s. 759–766, 2009.
- [12] Lin J., Hunt R., Hemmens D. i in.: *7th Generation Infineum Cold Flow Additive for B100 FAME.* Prezentacja IBF7733 w ITN firmy Infineum, lipiec 2005.
- [13] QSAA FKL 027 – *Oznaczenie stabilności właściwości niskotemperaturowych.* Test firmy Aral.
- [14] Sern C., May C., Zakaria Z. i in.: *The effect of polymers and surfactants on the pour point of palm oil methyl esters.* Eur. J. Lipid Sci. Technol., 109, s. 440–444, 2007.
- [15] Shu Q., Wang J., Pengi B. i in.: *Predicting the surface tension of biodiesel fuels by mixture topological index method, at 313K.* Fuel, 87, s. 3586–3590, 2008.
- [16] Smith P., Ngothai Y., Nguyen Q., O’Neill B.: *Alkoxylation of biodiesel and its impact on low-temperature properties.* Fuel, 88, s. 605–612, 2009.
- [17] Tang H., Salley S., Ng K.: *Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends.* Fuel, 87, s. 3006–3017, 2008.
- [18] Yori J., Amato M., Grau J. i in.: *Reducing the crystallization temperature of biodiesel by winterizing methyl soyate.* Energy Fuels, 20, s. 2721–2726, 2006.



Mgr inż. Marta Baranik – starszy specjalista naukowo-badawczy w Instytucie Nafty i Gazu w Krakowie.



Mgr inż. Tomasz ŁACZEK – pracownik Zakładu Paliw i Procesów Katalitycznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Zajmuje się tematyką olejów napędowych i opałowych.