

Wydział Chemii
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
Zakład Technologii Chemicznej

ĆWICZENIE NR 5

BIOPALIWA.
TRANSESTRYFIKACJA OLEJU RZEPAKOWEGO

Lublin 2007

1. WSTĘP

Ropa naftowa jest obecnie na świecie najważniejszym nośnikiem energii. Wykorzystywana jest głównie w wytwarzaniu energii elektrycznej i ciepłej jak i w transporcie. W roku 2001 światowe wydobycie ropy wynosiło ok. 3,4 mld. ton przy ogólnych zasobach geologicznych których eksploatacja jest opłacalna ok. 140 mld ton (por. Tabela 1) ¹.

Tabela 1. Zasoby oraz wydobycie ropy naftowej na świecie w latach 1980 - 2001 Biuletyn Górnicy, Górnicza Izba Przemysłowo-Handlowa, Nr 3-4 (93-94) Marzec - Kwiecień 2003 r

Rok	Ropa naftowa [mln ton]	
	Zasoby	Wydobycie
1980	88 352	3 059,0
1985	95 510	2 721,9
1990	135 734	3 164,3
1995	136 890	3 269,3
1999	138 044	3 452,1
2000	139 626	3 589,8
2001	140 134	3 413,6

Szereg produktów otrzymywanych z ropy naftowej jak dotąd jest nie do zastąpienia. Dotyczy to zwłaszcza paliw silnikowych (benzyna, olej napędowy, i in.). Otrzymuje się je w procesach zachowawczego i destrukcyjnego przerobu ropy².

Paliwa ciekłe otrzymywane z ropy naftowej ze względu na wysoką wartość opałową są wydajnym źródłem energii. Inną ważną ich zaletą jest możliwość magazynowania w warunkach normalnego ciśnienia i temperatury.

Obserwowany w ostatnich latach rozwój gospodarczy w Polsce, objawia się przede wszystkim wzrostem zapotrzebowania na paliwa silnikowe (por. tabela 2) a te w strukturze produktów otrzymywanych z ropy naftowej mogą sięgać 75 % (tabela 3).

Tabela 2. Prognoza konsumpcji paliw w Polsce w latach 2007 - 2012 (w tys. ton) wg www.lotos.pl

Paliwa	Konsumpcja paliw [tys. ton]					
	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Benzyny	4 100	4 100	4 150	4 200	4 250	4 300
Olej napędowy	9 400	9 870	10 560	11 300	12 091	12 937

¹ Nie zagrożą węglowi (oprac. Gerard Fabian) Biuletyn Górnicy, Górnicza Izba Przemysłowo-Handlowa, Nr 3-4 (93-94) Marzec - Kwiecień 2003r.

² Molenda Technologia chemiczna

Tabela 3. Struktura produkcji koncernu naftowego „LOTOS” (www.lotos.pl)

Rodzaj produktu	Udział
benzyny silnikowe i petrochemiczne	23%
olej napędowy i paliwa lotnicze	52%
produkty ciężkie (w tym asfalt)	17%
pozostałe produkty (w tym LPG)	8%
Razem	10,5 mln ton

W nadchodzących latach niektórzy analitycy prognozują wzrost konsumpcji paliw średnio o 5 % rocznie co spowoduje że w 2010 roku może ona wynieść w Polsce nawet 20 mln. ton (o 30 % więcej niż w 2004 roku)³. Z danych tabeli 2 wynika, że szczególnie duży wzrost konsumpcji będzie obserwowany dla oleju napędowego, który jest paliwem dla silników z zapłonem samoczynnym (Diesla) a te są podstawą ciężkiego transportu samochodowego i kolejowego.

Stale rosnący popyt na paliwa płynne spowoduje wzrost zapotrzebowania na ropę naftową co może wywoływać stały wzrost jej cen. Dodatkowym problemem jest fakt, że większość zasobów ropy naftowej występuje w krajach dzisiaj niestabilnych politycznie, co nie gwarantuje stałych dostaw. Koniecznością staje się więc poszukiwanie nowych rodzajów paliw – **paliw alternatywnych**, które, ze względu na niższą cenę lub mniejszą emisję toksycznych składników gazów spalinowych, w perspektywie mogą być zamiennikami produktów pochodzących z ropy naftowej. Można do nich zaliczyć paliwa ciekłe i gazowe, pochodzące z ropy naftowej lub biomasy.

Paliwem alternatywnym pochodzącym z ropy naftowej jest m.in. sprężona mieszanka propanu i butanu (LPG – ang. Liquefied Petroleum Gas) lub sprężony gaz ziemny (CNG - ang. Compressed Natural Gas).

Najbardziej obiecującym rodzajem paliw alternatywnych, mogących w pewnym stopniu zastąpić benzynę oraz olej napędowy są tzw. **biopaliwa ciekłe**, czyli płynne lub gazowe paliwa dla transportu, produkowane z biomasy rozumianej jako „*stałe lub ciekłe substancje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, które ulegają biodegradacji, pochodzące z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej oraz leśnej, przemysłu przetwarzającego ich produkty, a także części pozostałych odpadów, które ulegają biodegradacji, a w szczególności surowce rolnicze*”⁴.

³ Wg Przedsiębiorstwa eksploatacji rurociągów naftowych „Przyjaźń”; www.cenerg.st.com.pl

⁴ Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o biokomponentach i biopaliwach ciekłych, Dziennik Ustaw z 2006 r., nr 169, poz. 1199)

2. PRZEGLĄD KRYTERIÓW OCENY JAKOŚCI PALIW SILNIKOWYCH

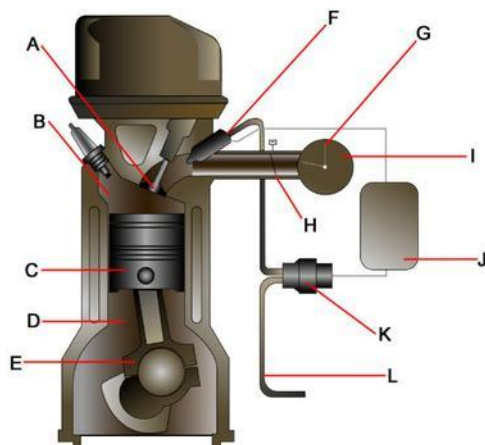
Silnikami nazywa się urządzenia przetwarzające dowolne rodzaje energii w energię mechaniczną. W motoryzacji stosowane są silniki, w których przez spalanie paliwa wewnątrz cylindra zaopatrzonego w tłok (spalanie wewnętrzne) przetwarza się energię chemiczną, uwolnioną w procesie spalania pod postacią ciepła, na energię mechaniczną.

Istnieje wiele konstrukcyjnych rozwiązań silników wewnętrznego spalania. Powszechnie w drogowych środkach transportu stosowane są silniki Otto i Diesla. Nazwy ich pochodzą od nazwisk wynalazców – konstruktorów.

Charakterystyczną cechą silnika Otto jest wymuszony przez iskrę elektryczną zapłon mieszanki paliwa i powietrza, stąd jego nazwa – silnik z zapłonem iskrowym (ZI).

W silniku Diesla następuje zapłon samoczynny (ZS) od powietrza ogrzanego wskutek znacznego sprężenia⁵.

We współcześnie produkowanych silnikach Otto i wszystkich silnikach Diesla zasilanie paliwem polega na bezpośrednim wprowadzeniu ściśle określonej jego dawki pod ciśnieniem wprost do cylindra i rozpyleniu w komorze spalania (Rysunek 1). Powietrze do komory spalania zasysane jest przez tłok w czasie suwu ssawnego.



Rysunek 1. Wtrysk paliwa w silniku spalinowym wg <http://portalwiedzy.onet.pl/29635,1,1,1,galeria.html>

A) zawór dolotowy, B) komora spalania, C) tłok, D) cylinder, E) korbowód, F) wtryskiwacz paliwa, G) przepływomierz, H) przepustnica, I) wlot powietrza, J) elektroniczny sterownik, K) regulator ciśnienia paliwa, L) zasilanie paliwem

⁵ Kozak D., Chmiel B. (red.), Niećko J.: *Ochrona Środowiska Podręcznik do ćwiczeń terenowych. Chemiczne aspekty ochrony środowiska*, Wyd. UMCS, Lublin 2001

Efektywność pracy silnika i toksyczność emitowanych spalin zależy od właściwości fizykochemicznych paliwa. Do najważniejszych kryteriów charakteryzujących paliwa do silników spalinowych należą:

- lepkość,
- gęstość,
- skład frakcyjny,
- temperatura zapłonu i palenia,
- liczba cetanowa (silniki Diesla) lub liczba oktanowa (silniki Otto),
- temperatura zablokowania zimnego filtra (silniki Diesla).

Wykaz kryteriów oceny jakości paliw silnikowych podano w podręczniku *Technologia chemiczna. Ćwiczenia laboratoryjne* Wyd. UMCS Lublin 2002 (Rozdział 5.1. *Analiza produktów naftowych*, str. 271).

Lepkość paliwa ma znaczący wpływ na opór jaki występuje przy przepływie paliwa przez przewody i filtry. Znaczny wpływ na lepkość paliwa ma temperatura otoczenia. Np.: zmiana temp. z -20°C do 20°C powoduje zmniejszenie lepkości o prawie 50%⁶. Dla każdego rodzaju silnika istnieje więc graniczna lepkość paliwa, która uniemożliwia prawidłową jego pracę⁷.

Gęstość paliwa wpływa na proces dawkowania mieszanki w dyszy wtryskowej, gdyż masa paliwa przepływającego przez otwory dyszy w jednostce czasu jest wprost proporcjonalna do jego gęstości. Optymalna gęstość powinna być raczej mała i powinna zmieniać się w niewielkim zakresie⁸.

Skład frakcyjny określany metodą destylacji normalnej charakteryzuje zdolność przechodzenia paliwa w stan pary i jest parametrem lotności paliwa. Temperatura początku destylacji 10% ma wpływ na charakterystykę rozruchową silnika, temperatura oddestylowania 50% objętości ma wpływ na ustabilizowany przebieg procesów odparowania i spalania, a także na łatwość rozruchu. Temperatura oddestylowania 90% i końca destylacji wpływa na emisje toksycznych składników spalin i tworzenie nagarów⁹.

Temperatura zapłonu i palenia są wielkościami umownymi, zależnymi od sposobu oznaczania. Wartości tych temperatur mają wpływ na przebieg spalania paliwa w silniku

⁶ Woźniowiczki P.: Biopaliwa - alternatywa dla ropy naftowej, wg <http://www.e-petrol.pl/index.php/ekoenergia/biodiesel.html>, <http://www.e-petrol.pl/index.php/uslugi/prawoue/biopaliwa.html>

⁷ Tys J.: *Technologiczne i ekonomiczne uwarunkowania produkcji biopaliwa z rzepaku*, Wyd. Instytutu Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie, Lublin 2003

⁸ Woźniowiczki, poz. 6

⁹ *Technologia chemiczna. Ćwiczenia laboratoryjne* Wyd. UMCS Lublin 2002, rozdział 5.1.3.

a także są istotnym parametrem dla oceny palności i możliwych stratach przy przechowywaniu (intensywność parowania)¹⁰.

Liczba cetanowa (LC) jest miarą zdolności paliwa do samozapłonu, określaną przez okres opóźnienia samozapłonu. Większa liczba cetanowa skraca okres opóźnienia samozapłonu, a tym samym dając mniejszy przyrost ciśnienia w czasie co powoduje zmniejszenie hałasu. Liczba cetanowa jest uniwersalnym wskaźnikiem porównawczym, a nie parametrem fizycznym paliwa, mającym określoną wartość bezwzględną.

Wzorcem paliwa nie ulegającego opóźnionemu zapłonowi jest węglowodór alifatyczny n-cetan - $C_{16}H_{34}$ dla którego przyjęto $LC=100$, zaś wzorcem paliwa ulegającego silnie opóźnionemu zapłonowi jest węglowodór aromatyczny 1-metylnaftalen dla którego przyjęto $LC=0$.

Liczba oktanowa (LO) jest równa objętościowej zawartości izooktanu (2,2,4-trimetylopentanu) w mieszance wzorcowej wykazującej w silniku te same właściwości przeciwstukowe co dana benzyna.

Mieszanka wzorcowa składa się z izooktanu ($LO = 100$) i n-heptanu ($LO = 0$). Benzyna o $LO = 95$ będzie więc miała właściwości przeciwstukowe odpowiadające mieszance wzorcowej zawierającej 95% izooktanu i 5% n-heptanu.

W praktyce wyznaczanie liczby oktanowej wykonuje się przy pomocy wykalibrowanego silnika testowego, dla którego robi się raz wykres zależności liczby „stuków” na sekundę w funkcji składu mieszanki izooktan-heptan, a następnie wyznacza się liczbę oktanową testowanego paliwa. Na świecie istnieją dwie normy na oznaczanie liczby oktanowej: BLO (*Badawcza Liczba Oktanowa*) i MLO (*Motorowa Liczba Oktanowa*) - obie opierają się na tej samej zasadzie pomiaru, ale różnią się warunkami przeprowadzania testu. Uważa się, że MLO lepiej oddaje to co się dzieje w silniku pracującym pod dużym obciążeniem, a BLO lepiej dla silnika pracującego pod średnim i małym obciążeniem. Wartość MLO jest średnio o ok. 10 punktów niższa od BLO dla tej samej benzyny.

Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP – cold fuel plugging point) jest jednym ze wskaźników określających zdolności przepływowe paliwa w niskich temperaturach. Jest to najniższa temperatura, przy której paliwo może przejść przez przegrodę filtracyjną w warunkach standardowych. W przypadku oleju napędowego w miarę spadku temperatury następuje wytrącanie się kryształków parafiny, które przepływając przez filtr

¹⁰ ibidem

paliwa będą zatykały wkład filtracyjny i przerywały przepływ paliwa. W biopaliwach ciekłych w niskich temperaturach mogą krystalizować estry nienasycone oraz woda¹¹.

W poniższych tabelach 4a i 4b przedstawiono wartości wybranych parametrów paliw silnikowych (Otto i Diesel) dostępnych na polskim rynku.

Tabela 4 a. Specyfikacja benzyny bezołowiowej 95 i bezołowiowej 98 (wybrane wskaźniki) wg www.lotos.pl

Wskaźnik	95	98
Liczba oktanowa badawcza LOB, min	95,0	98
Liczba oktanowa motorowa LOM, min	85,0	88
Zawartość ołowiu, max, mg Pb/litr	5	5
Zawartość siarki, max, mg/kg	50,0	50
Gęstość w temp. 15 °C, kg/m ³	720 - 775	720 - 775
Zawartość benzenu, max, % (V/V)	1,00	1,00
Zawartość węglowodorów aromatycznych, max, % (V/V)	35,0	35
Zawartość związków organicznych tlenowych % (V/V):		
- alkohol etylowy EtOH, max	5,0	5,0
- etery C5 i wyższe, max	15,0	15,0
Zawartość tlenu łączna, max, % (m/m)	2,7	2,7

Tabela 4 a. Specyfikacja oleju napędowego Ekodiesel Plus 50 i Eurodiesel LOTOS (wybrane wskaźniki) wg www.ornen.pl i www.lotos.pl

Wskaźnik	<i>Ekodiesel Plus 50 (odmiana B, D, F)</i>	<i>Eurodiesel LOTOS</i>
Liczba cetanowa, min	nie niższa niż 51	51,0
Gęstość w 15 °C, max, kg/m ³	820 - 845	820 - 845
Zawartość siarki, max, mg/kg	nie więcej niż 50	10,0
Lepkość w 40 °C, min, mm ² /s	b.d.	2,00 - 4,50
Temperatura zapłonu, min, °C	b.d.	62
Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP), max, °C	od 0 do -25 (w zależności od odmiany)	0 (lato) - 20 (zima) - 10 (okres przejściowy)

¹¹ Tys J.: *Technologiczne i ekonomiczne uwarunkowania produkcji biopaliwa z rzepaku*, Wyd. Instytutu Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie, Lublin 2003

3. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA BIOPALIW

W szerokim rozumieniu biopaliwami nazywa się wszystkie paliwa powstałe z przetwórstwa produktów roślinnych. Wyróżnić więc można biopaliwa:

- **stałe**, np: słoma w postaci bel lub kostek albo brykietów, granulat trocinowy lub słomiany tzw. *pelet*, drewno, siano i inne przetworzone odpady roślinne;
- **ciekłe** - otrzymywane w drodze fermentacji alkoholowej (najczęściej etanol - *bioetanol*) lub otrzymywane z olejów roślinnych (np. ester metylowy oleju rzepakowego);
- **gazowe**:
 - biogaz, powstały w wyniku fermentacji beztlenowej ciekłych i stałych odpadów rolniczej produkcji zwierzęcej (gnojowica, obornik, słoma, odpady komunalne, itp.);
 - gaz generatorowy (gaz drzewny), powstały w procesie zgazowania biomasy.

Wg przyjętych w Polsce regulacji prawnych biopaliwa stosowane do napędu silników spalinowych to tzw. **biopaliwa ciekłe** do których zalicza się:

- a) benzyny silnikowe zawierające powyżej 5,0 % obj. biokomponentów lub powyżej 15,0 % objętościowo eterów,
- b) olej napędowy zawierający powyżej 5,0 % obj. biokomponentów,
- c) ester, bioetanol, biometanol, dimetyloeter oraz czysty olej roślinny - stanowiące samoistne paliwa,
- d) biogaz - gaz pozyskany z biomasy,
- e) biowodór - wodór pozyskiwany z biomasy,
- f) biopaliwa syntetyczne - syntetyczne węglowodory lub mieszanki syntetycznych węglowodorów, wytwarzane z biomasy, stanowiące samoistne paliwa¹².

Biokomponentami, w rozumieniu wspomnianych przepisów prawnych, mogą być następujące substancje wytwarzane z biomasy:

- alkohol etylowy (bioetanol),
- alkohol metylowy (biometanol),
- dimetyloeter,
- ester metylowy albo ester etylowy kwasów tłuszczowych,
- czysty olej roślinny,

¹² Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o biokomponentach i biopaliwach ciekłych, Dz. U. 2006.169.1199)

- syntetyczne węglowodory lub mieszanki syntetycznych węglowodorów.

Biopaliwa ciekłe winny spełniać kryteria użytkowe stawiane klasycznym paliwom silnikowym wymienionym w poprzednim rozdziale. Inne wymagania stawiane paliwom alternatywnym i jednocześnie biopaliwom ciekłym to:

- występowanie w dostatecznie dużych ilościach,
- koszt wyprodukowania i dystrybucji porównywalny z paliwami konwencjonalnymi,
- brak konieczności wprowadzania zasadniczych zmian konstrukcyjnych w silnikach; bezpieczeństwo użytkowania silników,
- łatwość magazynowania,
- niska toksyczność samego paliwa i produktów jego spalania ¹³.

W/w kryteria spełniają trzy grupy paliw (związków chemicznych): alkohole, etery oraz estry.

Alkohole. Jako paliwo do silników można wykorzystywać metanol (biometanol) i etanol (bioetanol) a także propanol lub butanol. Wraz z rosnącą długością łańcucha węglowego zmieniają się właściwości paliwowe alkoholi.

Porównanie wybranych parametrów charakteryzujących przydatność metanolu i etanolu do zastosowania jako paliwa silnikowego przedstawia tabela 5.

Tabela 5. Porównanie właściwości paliwowych metanolu i etanolu¹⁴.

Parametr	Metanol	Etanol
Wartość opałowa [MJ/kg]	19,7	26,8
T_w [°C]	65	78
Liczba cetanowa	5	8
Liczba oktanowa	114,4	111,4
Zawartość tlenu [%]	50	34

Z uwagi na wysoką wartość liczby oktanowej, obydwa wymienione w tabeli 1 alkohole mogą być stosowane jako paliwa w silnikach z zapłonem iskrowym, samodzielnie lub w postaci dodatków do paliw klasycznych. Do mieszania z benzyną nadają się wyłącznie alkohole bezwodne. Obecnie częściej stosowany jest etanol, który trudniej rozwarstwa się w niższych temperaturach ¹⁵.

¹³ Merkisz J.: *Ekologiczne problemy silników spalinowych*. Tom 2, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 1999

¹⁴ Ayhan Demirbas: *Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods*, 23 wrzesień 2005, strona internetowa: www.sciencedirect.com

¹⁵ Tys J.: *Technologiczne i ekonomiczne uwarunkowania produkcji biopaliwa z rzepaku*, Wyd. Instytutu Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie, Lublin 2003

Etanol (bioetanol) jest produkowany na skalę przemysłową przez fermentację biomasy, najczęściej w procesie fermentacji cukrów przy udziale drożdży szczepu *Saccharomyces cerevisiae*. Najważniejszymi źródłami cukrów stosowanych w procesie fermentacji są melasa oraz skrobia zawarta w zbożach lub ziemniakach.

Obecnie eksploatowane silniki samochodowe bez wprowadzenia jakichkolwiek zmian konstrukcyjnych pozwalają na zasilanie paliwem o ograniczonym udziale etanolu w benzynie. W Polsce przyjęto dla wszystkich rodzajów benzyn maksymalnie 5% zawartość etanolu (zgodnie z normą PN-92/C-96025).

Czystego paliwa etanolowego nie stosuje się ponieważ ma małą lotność par w niskich temperaturach, która mogłaby uniemożliwić uruchomienie silnika¹⁶.

Etery są stosowane częściej jako dodatki do paliw konwencjonalnych niż jako samodzielne paliwa. W przypadku dodania do benzyny pełnią rolę utleniaczy (związków zawierających tlen), których rola sprowadza się do działania przeciwstukowego. Zastępują więc węglowodory aromatyczne (szkodliwe), a także zmniejszają tworzenie się dymu w czasie spalania benzyny. Udowodniono, że 2% dodatkowego tlenu w procesie spalania benzyny powoduje zmniejszenie emisji tlenku węgla o 16% i węglowodorów o 10%¹⁷.

Do eterów o największym znaczeniu jako dodatki do paliw zalicza się:

- eter metylo-tert-butyłowy (MTBE) otrzymywany z metanolu i izobutyleny,
- eter metylo-tert-amylowy (TAME) otrzymywany z metanolu i izoamylenów zawartych w benzynie lekkiej z krakingu katalitycznego oraz pirolizy,
- eter etylo-tert-butyłowy (ETBE) otrzymywany z etanolu i izobutyleny,
- eter etylo-tert-amylowy (TAEE) otrzymywany z etanolu i izoamylenów zawartych w benzynie lekkiej z krakingu katalitycznego oraz pirolizy¹⁸.

Zgodnie z Ustawą o biokomponentach i biopaliwach ciekłych (Dz. U. z 2003 r. Nr 199) etery produkowane na bazie biometanolu i bioetanolu zalicza się do biokomponentów, mimo że do syntezy używa się także pochodnych ropy naftowej.

Estry jako biopaliwa ciekłe to przede wszystkim triacyloglicerole, będące estrami wyższych kwasów tłuszczowych i glicerolu. Triacyloglicerole są obecne we wszystkich

¹⁶ Karbowski A.: *Analiza możliwości stosowania nośników energii produkowanych w oparciu o surowce ze źródeł odnawialnych. Synteza*, Warszawa 2000, http://mos.gov.pl/oze/dokumenty/synteza_22III.doc

¹⁷ Wiltowski T.: *Dodawanie biokomponentów do benzyny – czy warto?*, Czysta Energia 04/2003 nr 20, Wyd. Abrys

¹⁸ Ośrodek Badawczo Rozwojowy Przemysłu Rafineryjnego, <http://www.obr.pl/zip.php>

olejach roślinnych, a w przypadku oleju rzepakowego stanowią 97 % wag.¹⁹. Kwasy karboksylowe wchodzące w skład oleju rzepakowego zawierają prosty łańcuch węglowodorowy (nasycony lub nienasycony) o parzystej liczbie atomów węgla, co wynika z mechanizmu biosyntezy tłuszczów. Wiązania podwójne w cząsteczkach nienasyconych kwasów tłuszczowych są izolowane (oddzielone grupami $-CH_2-$), a ponadto zazwyczaj mają konfigurację „Z”. Kąty tworzone pomiędzy poszczególnymi atomami węgla przy podwójnym wiązaniu o konfiguracji „Z” powodują, że łańcuch węglowy przyjmuje kształt zagięty, co uniemożliwia dokładne upakowanie cząsteczek i pociąga za sobą obniżenie temp topnienia i decyduje o ciekłym stanie skupienia tłuszczów roślinnych²⁰.

Kwasy tłuszczowe wchodzące w skład olejów roślinnych zawierają od 14 do 24 atomów węgla z wyraźną przewagą kwasów z 16 - 18 atomami węgla w cząsteczce. Pochodzenie oleju warunkuje obecność poszczególnych kwasów, ich proporcje ilościowe i stopień nienasycenia, co przedstawia tabela 6.

Tabela 6. Skład kwasów tłuszczowych w % m/m w olejach roślinnych²¹.

Nazwa kwasu (zwyczajowa)	Ilość węgla w łańcuchu	Ilość wiązań podwójnych	Zawartość kwasów tłuszczowych w % masy		
			Olej rzepakowy		Olej słonecznikowy
			Niskoerukowy	Wysokoerukowy	
Kwasy nasycone					
Laurynowy	12	0	-	-	
Mirystynowy	14	0	ślady	ślady	ślady
Palmitynowy	16	0	2 - 6	0 - 5	3 - 10
Stearynowy	18	0	1 - 3	0 - 3	1 - 10
Arachidonowy	20	0	0 - 3	0 - 3	0 - 1
Behenowy	22	0	ślady	0 - 2	0 - 1
Kwasy mononienasycone					
Palmitooleinowy	16	1	0 - 1	ślady	0 - 1
Oleinowy	18	1	50 - 66	9 - 25	20 - 40
Eikozenowy	20	1	0 - 4	5 - 15	ślady
Erukowy	22	1	0 - 5	30 - 60	ślady
Kwasy wielonienasycone					
Linolowy	18	2	18 - 30	11 - 25	50 - 70
Linolenowy	18	3	6 - 12	5 - 12	0 - 1

¹⁹ Podkówka W. (praca zbiorowa): *Biopaliwo, gliceryna, pasza z rzepaku*, Wyd. Uczelniane Akademii Techniczno – Rolniczej, Bydgoszcz 2004

²⁰ Bielecka E., Włostowska J.: *Chemia organiczna*, WNT 2002

²¹ Podkówka W. (praca zbiorowa): *Biopaliwo, gliceryna, pasza z rzepaku*, Wyd. Uczelniane Akademii Techniczno – Rolniczej, Bydgoszcz 2004

W polskich warunkach klimatycznych głównym źródłem estrów roślinnych jest olej rzepakowy. Wysoka liczba cetanowa teoretycznie umożliwia bezpośrednie wykorzystanie go jako paliwa do silników Diesla. Współczesny silnik wysokoprężny był jednak konstruowany i udoskonalany pod kątem spalania mineralnego oleju napędowego, który ma inne właściwości fizykochemiczne. Stosowanie surowego oleju rzepakowego (mieszaniny triacylogliceroli) wymaga specjalnego przystosowania układów wtryskowych i komór spalania.

W celu uzyskania właściwości paliwowych oleju rzepakowego zbliżonych do oleju napędowego konieczna jest jego modyfikacja. Można to osiągnąć przez:

1. rozcieńczenie oleju roślinnego paliwem dieslowskim pochodzenia naftowego,
2. mikroemulgowanie z alkoholami małocząsteczkowymi np. metanolem lub etanolem w obecności jonowego bądź niejonowego emulgatora,
3. pirolizę lub kraming i następnie wydzielenie odpowiedniej frakcji na drodze destylacji,
4. transestryfikację²².

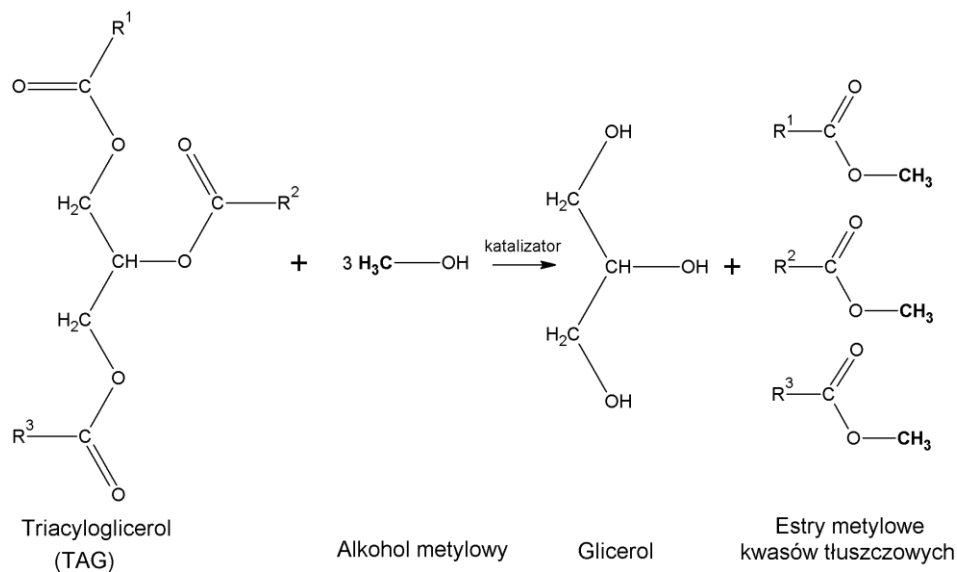
Spośród w/w sposobów wytwarzania paliwa dieslowskiego z oleju rzepakowego najczęściej stosowana jest transestryfikacja metanolem, która prowadzi do otrzymania estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych zwanych powszechnie **biodieslem**.

²² Perkowska M.: *Estry metylowe kwasów tłuszczowych. Instrukcja*; Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Gdańsk 2005

4. TRANSESTRYFIKACJA OLEJU RZEPAKOWEGO

4.1. Informacje ogólne

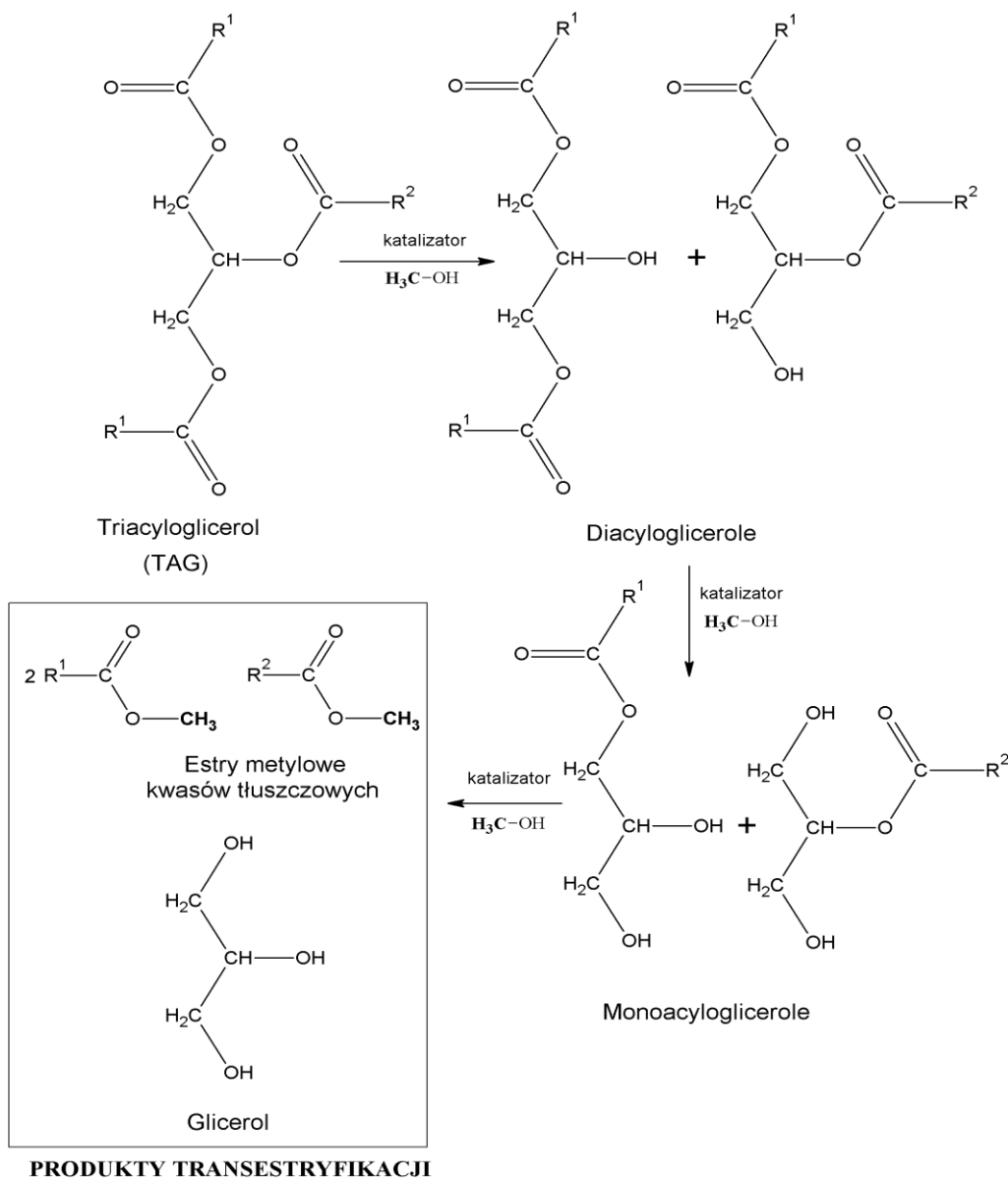
Transestryfikacja jest reakcją, w wyniku której następuje wymiana glicerolu zawartego w cząsteczce tłuszczu (triacyloglicerolu) na małowczątkowe alkohole alifatyczne (metanol, etanol, propanol, butanol). Przebiega według reakcji, przedstawionej na rysunku 2.



Rysunek 2. Transestryfikacja triacyloglicerolu z udziałem metanolu (metanoliza)

Zgodnie z zapisem stechiometrycznym reakcji, poddając metanolizie 1 mol triacyloglicerolu zużywa się 3 mole alkoholu metylowego w wyniku czego otrzymuje się 3 mole estrów metylowych kwasów tłuszczowych i 1 mol glicerolu. Ponieważ reakcja metanolizy jest reakcją równowagową, w celu przesunięcia jej przebiegu na korzyść produktów, należy zastosować nadmiar jednego z substratów (zwykle alkoholu) lub przeprowadzać reakcję etapami, odbierając po każdym etapie produkt uboczny (glicerol).

Alkoholiza biegnie do chwili ustalenia się stanu równowagi zależnej od stosunku ilościowego związków biorących udział w reakcji. W rzeczywistości reakcja przebiega z utworzeniem produktów pośrednich, kolejno: diacylogliceroli i monoacylogliceroli, co przedstawia rysunek 3.



Rysunek 3. Etapy transestryfikacji²³.

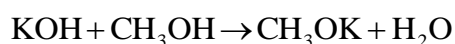
Stopień przereagowania triacyloglicerolu (tłuszczu) w procesie transestryfikacji zależy od:

- proporcji molowych oleju do metanolu,
- chemicznego składu oleju roślinnego i stopnia jego czystości (zawartości wody, zawartości wolnych kwasów tłuszczowych),
- rodzaju użytego alkoholu,
- temperatury prowadzenia procesu,
- czasu prowadzenia procesu,
- rodzaju użytego katalizatora.

²³ Boheński C.I.: *Biodiesel paliwo rolnicze*, Wyd. SGGW, Warszawa 2003

W zależności od warunków prowadzenia reakcji ogólny stopień przereagowania może osiągać wartość 99 %, jednak w produkcie końcowym można znaleźć produkty etapów pośrednich, co nie jest pożądane ze względu na pogorszenie cech otrzymanego estru metylowego (biodiesla).

Reakcja transestryfikacji katalizowana jest przez alkoholany (jony alkoholowe) tworzące się w reakcji wodorotlenków z metanolem:



Alkoholany, są jednak kłopotliwe w stosowaniu i przechowywaniu z uwagi na utratę aktywności w reakcji z wodą, nawet pod postacią pary z powietrza. W przypadku obecności wody w oleju, alkoholany rozkłada się do wodorotlenku i alkoholu tracąc aktywność. Wodorotlenek przechodzi do fazy wodnej, opuszczając środowisko reakcji – fazę olejową. Zazwyczaj stosuje się 0,1 - 1 % wag. stężenie katalizatora w estryfikowanym oleju.

Olej rzepakowy używany do reakcji metanolizy wobec alkoholany musi więc spełniać określone wymagania, a w szczególności winien być:

- dokładnie osuszony,
- pozbawiony wolnych kwasów tłuszczowych powodujących powstawanie mydeł, które zmniejszają ilość katalizatora i powodują problemy z oddzieleniem frakcji glicerynowej i estrowej.

Z uwagi na trudną rozpuszczalność metanolu w oleju a stosunkowo łatwą w fazie wodnej, ważne jest energiczne mieszanie układu reakcyjnego, zwłaszcza w początkowej fazie reakcji co powoduje zwiększenie kontaktu alkoholu z triacyloglicerolem ²⁴.

Reakcję transestryfikacji metanolem przeprowadza się z 2-krotnym nadmiarem metanolu (stosunek molowy oleju do metanolu 1 : 6) czyli na 1 kg oleju przypadać powinno 0,22 kg metanolu.

Transestryfikacja prowadzona z udziałem alkoholany jako katalizatorów charakteryzuje się szybkim przebiegiem procesu już w temperaturze pokojowej; dla oleju sojowego i słonecznikowego po 5 minutach od zmieszania reagentów stopień przereagowania osiąga 80%, a po 1 godzinie 93 - 98%. Transestryfikacja w obecności tych katalizatorów daje ponadto możliwość odzyskania i oczyszczenia produktu ubocznego jakim jest gliceryna.

Niekorzystnym zjawiskiem jest jednak tworzenie mydeł w obecności wolnych kwasów tłuszczowych oraz spadek aktywności katalizatora w obecności wody.

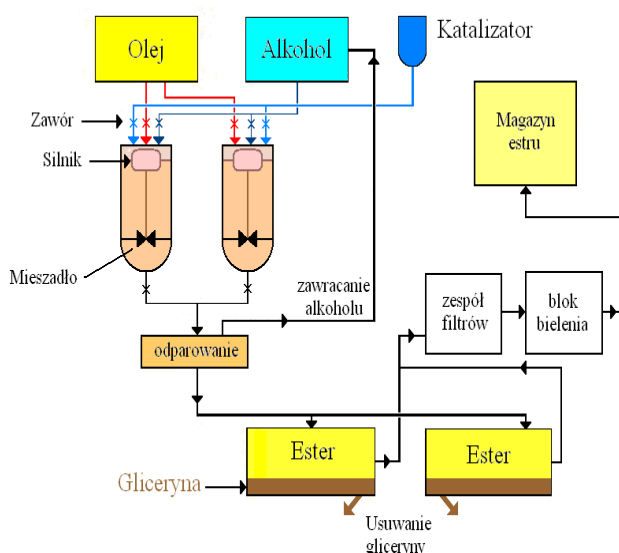
4.2. Przemysłowe metody transestryfikacji oleju

W praktyce przemysłowej proces transestryfikacji prowadzi się najczęściej w temperaturze 60 - 70 °C w obecności katalizatora zasadowego. W celu osiągnięcia wysokiego stopnia konwersji estrów (triacylogliceroli) stosuje się duży nadmiar metanolu, który po zakończeniu procesu transestryfikacji oddestylowuje się i zwraca do procesu.

Istnieje co najmniej kilka różnych technologii produkcji biodiesla. Różnice występują głównie w:

- parametrach fizycznych prowadzenia procesu (ciśnienie, temperatura),
- rodzaju zastosowanego katalizatora,
- metodach oczyszczania estru i gliceryny,

natomiast kolejność procesów i operacji jednostkowych jest taka sama, lub podobna. Można, więc następująco przedstawić schemat procesu uzyskiwania estrów metylowych (rys. 4).



Rysunek 4. Schemat procesu produkcji estrów olejów roślinnych

Jak wynika z powyższego schematu, proces produkcji estrów olejów roślinnych (transestryfikacja) polega na wprowadzaniu reagentów (oleju, alkoholu) i katalizatora do naczynia reakcyjnego wyposażonego w mieszadło. Po reakcji zawartość reaktora jest kierowana do oddestylowania (odparowania) nieprzereagowanego alkoholu po czym przepływa do zbiorników w których następuje rozwarstwienia frakcji glicerynowej (cięższej) i estrowej. Po niezbędnych czynnościach oczyszczających frakcja estrowa jest magazynowana.

²⁴ Podkowska W. (praca zbiorowa): *Biopaliwo, gliceryna, pasza z rzepaku*, Wyd. Uczelniane Akademii Techniczno – Rolniczej, Bydgoszcz 2004

5. NIEKTÓRE WŁAŚCIWOŚCI BIODIESLA I OLEJU NAPĘDOWEGO

Różnice w parametrach fizykochemicznych paliwa otrzymanego z rzepaku (estru metylowego oleju rzepakowego) i oleju napędowego pochodzenia mineralnego wynikają z ich odmiennego składu chemicznego.

Porównanie niektórych właściwości fizykochemicznych paliw rzepakowych (oleju i biodiesla) i oleju napędowego przedstawia tabela 10.

Tabela 7. Wybrane właściwości fizykochemiczne oleju rzepakowego, estrów metylowych oleju rzepakowego (RME) i zimowego oleju napędowego.

Parametr	Olej rzepakowy	Estry metylowe oleju rzepakowego (RME)	Olej napędowy
Masa cząsteczkowa [g/mol]	900	300	120 – 320
Gęstość przy 20°C [g·cm ⁻³]	0,92	0,88	0,83
Lepkość kinematyczna w 20°C [mm ² ·s ⁻¹]	75	6,9 - 8,2	4,2
Liczba cetanowa	40 - 44	45 - 59	47 – 58
Temperatura zapłonu [°C]	317 - 324	ok. 170	62
CFPP [°C]	5 – 18	-7	do -20
Wartość opałowa [MJ·kg ⁻¹]	37,3	37 – 39	42,3 – 42,7
Przebieg destylacji:	nie odparowuje, rozkłada się w temp. pow. 250°C		
początek destylacji		302°C	176°C
50%		339°C	280°C
koniec destylacji	386°C	358°C	
Siarka [%]	0,009 – 0,012	0,002 – 0,006	0,28

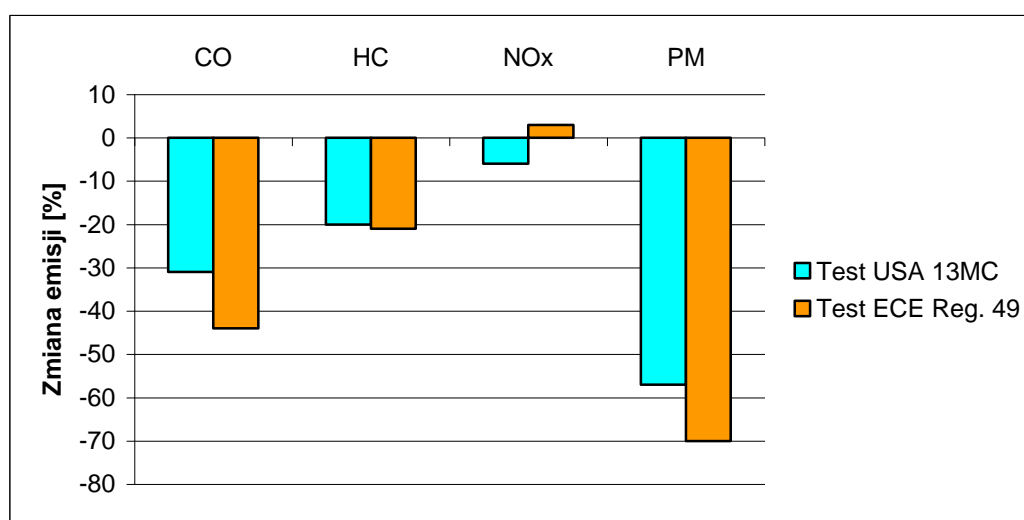
Jak wynika z tabeli 7 trudności w bezpośrednim zastosowaniu oleju rzepakowego jako paliwa silnikowego wynikają z:

1. lepkości kinematycznej oleju – wysoka lepkość utrudnia poprawne rozpylenie paliwa,
2. temperatury zablokowania zimnego filtra (CFPP) – dodatnia temperatura zablokowania zimnego filtra praktycznie uniemożliwia stosowanie oleju w zimie,
3. składu frakcyjnego (przebiegu destylacji) – bardzo mała lotność wpływa na utrudniony rozruch silnika a kraming termiczny powoduje odkładanie się koksów na rozpylaczach i ściankach komory spalania.

Estry metylowe mają właściwości bardziej zbliżone do oleju napędowego, ale przebieg destylacji i temperatura zapłonu są nadal niekorzystne. Dalsze poprawianie właściwości można uzyskać przez:

- dodatek depresatorów typu WAFI (*Wax Anti Settling Flow Improver*) poprawiających właściwości niskotemperaturowe (CFPP)²⁵,
- dodatki uszlachetniające poprawiające czystość wtryskiwaczy oraz zmniejszające emisję i zużycie paliwa ok. TDA²⁶.

Zasilanie silników estrami metylowymi (biodieslem) zamiast olejem napędowym może być korzystniejsze z uwagi na poziom emisji toksycznych składników spalin. Z badań wynika, że emisja z silników zasilanych biodieslem rzepakowym nie tylko nie przekracza ustalonych norm ale dla cząstek stałych (PM) i tlenku węgla jest znacząco niższa w porównaniu do spalin z oleju napędowego (por. Rysunek 5). Niewielki wzrost emisji zaobserwowano tylko dla tlenków azotu.



Rysunek 5. Względna zmiana emisji toksycznych składników spalin emitowanych z silnika zasilanego estrami metylowymi oleju rzepakowego w stosunku do silnika zasilanego wzorcowym olejem napędowym²⁷.

Oprócz wymienianych na powyższym rysunku składników gazów spalinowych, przy stosowaniu biodiesla jako paliwa silnikowego emitowane są także inne związki chemiczne. Na uwagę zasługuje fakt pojawienia się aldehydu akrylowego (akroleiny), który odpowiedzialny jest za „frytkowy” zapach spalin. Możliwe jest wyeliminowanie akroleiny ze spalin przez zastosowanie katalizatora dopalania²⁸.

Niekorzystnym efektem obserwowanym w czasie przechowywania zarówno estru metylowego oleju rzepakowego jak i samego oleju jest brak stabilności. Estry metylowe kwasów tłuszczowych posiadające wiązania estrowe, jak również kwasy tłuszczowe

²⁵ Paliwa i energia XXI wieku, Wyd. AGH, Kraków 2004

²⁶ Merksiz J.: *Ekologiczne problemy silników spalinowych*. Tom 2, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 1999

²⁷ Podkówa W. (praca zbiorowa): *Biopaliwo, gliceryna, pasza z rzepaku*; Wyd. Uczelniane Akademii Techniczno – Rolniczej, Bydgoszcz 2004

²⁸ *ibidem*

zawierające w łańcuchu węglowym wiązania nienasycone ulegają przemianom a ok. innymi hydrolizie, autooksydacji czy polimeryzacji. Hydroliza estrów metylowych kwasów tłuszczowych zależy głównie od obecności wody, przy czym zdolność biodiesla do wiązania wody jest ok. 40 razy większa niż oleju napędowego. W czasie magazynowania tych paliw obserwuje się też rozwój drobnoustrojów i tworzenie substancji szlamistych, które mogą się odkładać w zbiorniku samochodowym oraz na siatkach filtrujących lub na ściankach przewodów paliwowych utrudniając przepływ paliwa.

Z tych powodów w czasie magazynowania biodiesla i oleju rzepakowego mogą ulegać zmianie ważne dla spalania wskaźniki, takie jak: lepkość, liczba cetanowa czy skłonność do odkładania koksu i stąd niewskazane jest ich przechowywanie dłużej niż 5 miesięcy²⁹.

²⁹ *ibidem*

5. OPIS ĆWICZENIA

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z problematyką produkcji i stosowania biopaliw dla silników spalinowych na przykładzie paliw otrzymywanych z oleju rzepakowego.

Zadania:

1. Przeprowadzić transestryfikację oleju rzepakowego metanolem.
2. Zbadać wybrane właściwości (gęstość, lepkość, temperaturę zapłonu) otrzymanego estru metylowego oleju rzepakowego (RME) i porównać je z takimi właściwościami handlowego oleju napędowego oraz czystego oleju rzepakowego.

Wykonanie ćwiczenia

Transestryfikacja

Reakcję transestryfikacji metanolem oleju rzepakowego przeprowadzić w następujących warunkach:

- masa oleju rzepakowego poddawanego transestryfikacji – 150 g,
- stosunek molowy metanolu do triacyloglicerolu (oleju) – ok. 4,5 : 1 (50 % nadmiar w stosunku do ilości stechiometrycznej),
- ilość katalizatora w postaci alkoholu potasu – ok. 1,2 % wag.,
- temperatura procesu – 40°C.

Metanol do reakcji transestryfikacji wprowadza się wraz z katalizatorem zasadowym – metanolanem potasu. Mieszanina ta otrzymywana jest przez rozpuszczenie 1 mola KOH w 1 dm³ alkoholu metylowego, przez co w 1 jej dm³ znajduje się 70 g CH₃OK.

W związku z tym, przed przystąpieniem do przeprowadzenia transestryfikacji należy dokonać obliczenia ilości (masy, objętości) metanolu (wraz z katalizatorem) koniecznego do przeprowadzenia reakcji przyjmując, że **masa molowa oleju rzepakowego wynosi 900g³⁰**.

³⁰ Tok postępowania przy wykonywaniu obliczeń podano w M. Kwaśnik: Biopaliwa. *Transestryfikacja oleju rzepakowego*. Praca licencjacka, Wydział Chemii UMCS, Lublin 2007

Znając niezbędne dane ilościowe można przystąpić do przeprowadzenia reakcji. Reakcję transestryfikacji przeprowadza się w kolbie okrągłodennej o poj. 250 cm³ umieszczonej w łaźni wodnej. W tym celu należy:

1. odważyć 150 g oleju rzepakowego w kolbie o pojemności 250cm³, w której będzie prowadzona reakcja transestryfikacji,
2. kolbę z zawartością umieścić w uprzednio podgrzanej do temperatury 40°C łaźni wodnej ,
3. po uzyskaniu przez olej temperatury 40°C (kontrolować za pomocą termometru) dodać obliczoną ilość 1 M roztworu CH₃OK w metanolu i intensywnie mieszając (zwłaszcza w ciągu pierwszych 10 minut) utrzymywać w tych warunkach temperaturowych przez 30 min.

Przyjmuje się że okres 30 minut jest wystarczający dla transestryfikacji oleju rzepakowego i po tym czasie można już przystąpić do oddzielenia estru metylowego oleju rzepakowego od gliceryny:

W tym celu należy:

4. przenieść mieszaninę reakcyjną do rozdzielacza i pozostawić w nim na ok. 20 minut,
5. po zaobserwowaniu wyraźnego rozdzieleniu 2 warstw usunąć dolną warstwę glicerynową do cylindra miarowego (odczytać objętość) pozostawiając górną warstwę - frakcję estrową w rozdzielaczu.

Frakcja estrowa zanieczyszczona jest produktami ubocznymi transesytryfikacji (mydła, alkohol potasu). Usuwanie zanieczyszczeń odbywa się poprzez przemywanie wodą. W tym celu należy:

6. do fazy estrowej pozostałej w rozdzielaczu dodać 150 ml wody destylowanej i po wymieszaniu pozostawić do rozwarstwienia się fazy wodnej od estrowej i następnie usunąć fazę wodną (dolną) z rozdzielacza.

UWAGA!!! Mieszanie frakcji estrowej z wodą prowadzić poprzez łagodne przechylenie rozdzielacza z zawartością, aby nie doprowadzić do skłócenia mieszaniny co może spowodować utworzenie się emulsji wodno-estrowej, przez co utrudnione lub nawet niemożliwe będzie jej rozwarstwienie.

Przemywanie takie prowadzić kilkakrotnie do momentu kiedy oddzielana faza wodna uzyska pH 7 (kontrola papierkiem wskaźnikowym,

7. z oddzielonego od wody ester oleju rzepakowego usunąć resztki wody (osuszyć) za pomocą żelu krzemionkowego. W tym celu przelać ester z rozdzielacza do naczynia

(zlewki o pojemności 250 cm³), dodać ok. 20 g silikażelu i zawartość podgrzać na łaźni wodnej do temp ok. 60°C,

8. osuszony ester po ostudzeniu do temperatury pokojowej oddzielić od żelu krzemionkowego na lejku Buchnera i zmierzyć jego objętość.

Uzyskany gotowy produkt – ester metylowy oleju rzepakowego poddać dalszym badaniom w celu wyznaczenia gęstości oraz temperatury zapłonu i palenia.

Oznaczanie gęstości

Gęstość estru metylowego oleju rzepakowego, podobnie jak produktów naftowych, najczęściej oznacza się areometrem piknometrem lub za pomocą wagi hydrostatycznej Westphala-Mohra. Opis sposobów oznaczania gęstości podany jest w rozdziale 5.8. podręcznika: *Technologia chemiczna. Ćwiczenia laboratoryjne pod red. A. Machockiego (Wyd. UMCS, Lublin 2002.*

Gęstość estru metylowego oleju rzepakowego określić za pomocą wagi hydrostatycznej (rozdział 5.8.2. wymienionego podręcznika).

Oznaczanie temperatury zapłonu i temperatury palenia

Temperatury zapłonu i palenia cieczy wrzących powyżej 50° C oznacza się metodą Marcussona. Sposób postępowania w celu przeprowadzenia takiego oznaczenia podano w rozdziale 5.1.6. podręcznika: *Technologia chemiczna. Ćwiczenia laboratoryjne pod red. A. Machockiego (Wyd. UMCS, Lublin 2002).*

Przedstawienie wyników

Uzyskane wyniki badań zamieścić w tabelach wg podanego niżej wzoru i omówić.

Tabela 1. Transestryfikacja oleju rzepakowego

Masa oleju rzepakowego poddanego transestryfikacji	150 g
Objętość oleju rzepakowego poddanego transestryfikacji -	cm ³
Masa mieszaniny metanolu i metanolanu sodu użytego do transestryfikacji	g
Objętość mieszaniny metanolu i metanolanu sodu użytego do transestryfikacji	cm ³
Stosunek molowy reagentów (alkoholu do oleju rzepakowego)	
Stężenie katalizatora w mieszaninie reakcyjnej	% wag.

Objętość frakcji glicerynowej	cm ³
Masa frakcji glicerynowej	g
Objętość frakcji estrowej (po osuszeniu)	cm ³
Masa frakcji estrowej	g

Tabela 2. Porównanie niektórych właściwości frakcji estrowej i oleju napędowego

Parametr	Frakcja estrowa	Olej napędowy *)
Gęstość		820 – 845 kg/m ³
Temperatura zapłonu		62 °C
Temperatura palenia		?

*) – dane zaczerpnięte z literatury