

Wojciech Golimowski, Alicja Nowak
Instytut Budownictwa, Mechanizacji i Elektryfikacji Rolnictwa
Oddział w Poznaniu

BADANIA LEPKOŚCI KINEMATYCZNEJ BIOPALIW POCHODZENIA ZWIERZĘCEGO

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań lepkości kinematycznej estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych, powstałych w wyniku estryfikacji tłuszczów zwierzęcych: wołowego, wieprzowego i drobiowego. Z przeprowadzonych badań wynika, że najlepszym surowcem do produkcji biopaliw pochodzenia zwierzęcego jest tłuszcz drobiowy.

Słowa kluczowe: estry metylowe, biopaliwa, transestryfikacja, lepkość paliw, tłuszcze zwierzęce.

Wykaz oznaczeń

- SWo - ester z tłuszczu wołowego
- SWp - ester z tłuszczu wieprzowego
- SD - ester z tłuszczu drobiowego
- τ - naprężenia ścinające, Pa
- γ - szybkość ścinania, 1/s
- μ - lepkość dynamiczna, Pa · s
- ν - lepkość kinematyczna, mm²·s⁻¹
- ρ - gęstość, kg·dm⁻³,
- η - sprawność reakcji estryfikacji, %
- V_{prod} - objętość fazy estrowej, dm³
- V_{sur} - objętość surowca użytego do reakcji, dm³

Wstęp

Przeznaczenie oleju roślinnego, mogącego stanowić zarówno produkt spożywczy, jak i surowiec do produkcji paliw płynnych, jest tematem wielu sporów. Jego dwojaka możliwość zagospodarowania wpływa na zwiększenie popytu, co rzutuje automatycznie na jego cenę.

Według znanych technologii produkcji biopaliwa, w których olej roślinny poddaje się reakcji chemicznej zwanej transestryfikacją, otrzymuje się substancję o podobnych parametrach do oleju napędowego [Bocheński 2003]. Technologia otrzymywania biopaliwa w pełnym cyklu, czyli od nasion ole-

istych do gotowego produktu, wymaga dużych nakładów na zakup wielu urządzeń [Grzybek 2004], dlatego należy szukać innych rozwiązań.

Zastosowanie oleju roślinnego jako czystego paliwa pozwoliłoby zredukować liczbę urządzeń potrzebnych do produkcji biopaliwa, minimalizując tym samym nakłady związane z jego produkcją. Jednak takie rozwiązanie wiąże się z koniecznością przystosowania silnika wysokoprężnego do oleju roślinnego, którego parametry fizyko-chemiczne różnią się od parametrów oleju napędowego. Wysoki stopień lepkości oleju roślinnego, kilkakrotnie przewyższający lepkość oleju napędowego, ma negatywny wpływ na pracę silnika wysokoprężnego. Stosowanie oleju roślinnego w czystej postaci do zasilania silników spalinowych bez wcześniejszej modyfikacji układu zasilania uniemożliwia jego bezawaryjną pracę [Szlachta 2002].

Rozwiązaniem niewymagającym ingerencji w konstrukcję silnika i układu zasilania jest technologia produkcji estrów metylowych z odpadów zwierzęcych. Takimi surowcami mogą być wysokoenergetyczne tłuszcze zwierzęce [Wilisiewicz-Niedbalska 2004], które w podwyższonej na potrzeby estryfikacji temperaturze przyjmują konsystencję ciekłą i dlatego mogą stanowić dobrą bazę surowcową do produkcji biopaliw [Orszulik, Lenkiewicz 2007].

Jednym z ważniejszych parametrów paliwa jest jego lepkość, dlatego podjęto pracę badawczą, w ramach której otrzymano estry metylowe kwasów tłuszczowych z tłuszczów zwierzęcych, a następnie określono ich lepkość. Badania miały również na celu porównanie lepkości estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych z normą europejską EN 14214 oraz wyznaczenie krzywej lepkości w zależności od temperatury.

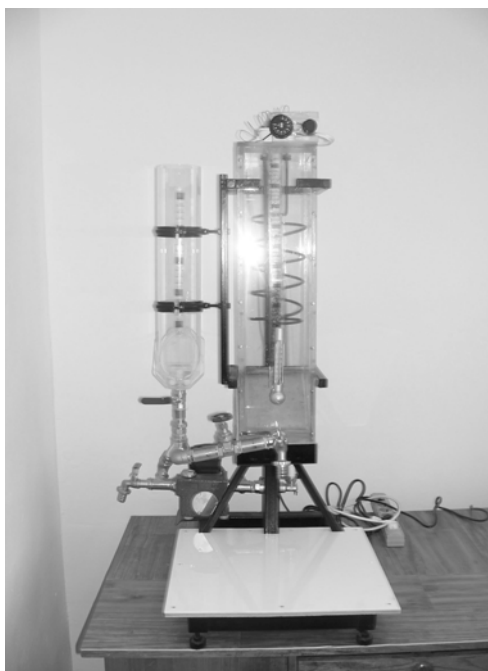
Stanowisko badawcze i metodyka badań

W badaniach wykorzystano aparaturę wykonaną na potrzeby estryfikacji tłuszczów zwierzęcych i roślinnych. Kolumny sedymentacyjne (rys. 1) o pojemności 13 dm³, wykonano z przezroczystego tworzywa sztucznego, umożliwiającego obserwacją zachodzących zmian w produkcie poreakcyjnym, o objętości ok. 12 dm³. Estryfikator (rys. 2), składający się ze zbiornika reakcyjnego (pojemność 13,5 dm³), zbiornika na mieszaninę katalityczną (o pojemności 2,5 dm³), grzałki i termostatu, wyposażono w pompę hydrauliczną (pompa łopatkowa o wydajności 30 dm³/min). Wymiary estryfikatora oraz wydajność pompy hydraulicznej dobrano tak, aby można było analizować próby o objętości 10 dm³ surowca.

Badania przeprowadzono na trzech próbach tłuszczu zwierzęcego: smalcu wieprzowym, smalcu wołowym i smalcu drobiowym. Badania podzielono na dwa etapy, w pierwszym podjęto pracę mającą na celu przeprowadzenie reakcji transestryfikacji, w drugim określono parametry otrzymanych produktów poreakcyjnych.



Rys 1. Kolumny sedymentacyjne
Fig. 1 Sedimentation columns



Rys. 2. Bioestryfikator laboratoryjny
Fig. 2. Laboratory estrification reactor

W pierwszym etapie przygotowano surowiec bazowy oraz substrat (alkohol metylowy CH_3OH , wodorotlenek potasu KOH) niezbędny do przeprowadzenia reakcji. Tłuszcz, po uprzednim wytopieniu, umieszczono w zbiorniku reakcyjnym i podgrzano do temperatury 50°C . Następnie przygotowano mieszaninę katalityczną w proporcji (tab. 1) przyjętej na podstawie literatury [Frąckowiak 2002].

Tabela 1. Wartości zadane

Table 1. Set parameter values

Składowe i warunki reakcji	Jednostka	Wartość
Wodorotlenek potasu	kg	0,2
Alkohol metylowy	dm^3	2
Temperatura	$^\circ\text{C}$	50
Czas mieszania składników	s	300
Surowiec (tłuszcz zwierzęcy)	dm^3	10

Po włączeniu pompy hydraulicznej rozpoczął się proces mieszania i podgrzania tłuszczu, w celu stabilizowania temperatury w całej objętości. Po uzyskaniu żądanej temperatury, wprowadzono do układu wcześniej przygotowaną mieszaninę katalityczną. Reakcje prowadzono w ściśle określonym czasie, mierzonym od momentu wprowadzania mieszaniny katalitycznej do zbiornika reakcyjnego (cała masa mieszaniny katalitycznej wprowadzona

zostaje w czasie około 13 s). Proces mieszania każdorazowo trwał 300 sekund. Zbiornik reakcyjny wykonano z tworzywa sztucznego, przezroczystego, dającego możliwość obserwacji zachodzących przemian. Podczas przebiegu reakcji można było zaobserwować jej początek oraz koniec. W zależności od rodzaju tłuszczu trwała ona od około jednej do trzech minut (obserwacja), dlatego przyjęto równy czas dla wszystkich prób.

Po zakończonej reakcji rozpoczęto realizację drugiego etapu badań. Otrzymany produkt poreakcyjny umieszczono w cylindrze miarowym, dalej zwanym sedymentatorem. Po 24 godzinach zarejestrowano udział objętościowy poszczególnych faz, tj. fazy estrowej i fazy glicerynowej. Następnie pobrano próby o objętości 500 ml do badań gęstości oraz lepkości.

Pobrane próby o objętości 100 ml (odmierzone z prób 500 ml) umieszczono, jedna po drugiej, w zasobniku reometru RC1 i poddano analizie lepkości. Reometr wyposażono w element pomiarowy MS-CC48 oraz płaszcz wodny, sterowany termostatem firmy Lauda model RE-206. Obydwa urządzenia podłączono do komputera PC, wyposażonego w program Rheo 3000, który umożliwiał zadawanie parametrów wejściowych (tab. 2) oraz rejestrowanie parametru wyjściowego, jakim jest lepkość dynamiczna μ względem temperatury.

$$\mu = \tau/\dot{\gamma} \quad (1)$$

Otrzymane wyniki przeliczono na lepkość kinematyczną ν w oparciu o gęstość danej próby, korzystając ze wzoru:

$$\nu = \mu/\rho \quad (2)$$

Tabela 2. Zakresy pomiarowe
Table 2. Measurement ranges

Zmienna niezależna	Jednostka	Wartość
Czas pomiaru	h	4
Temperatura początkowa	°C	40
Temperatura końcowa	°C	3
Liczba punktów pomiarowych	pkt	500

Wyniki badań

Estryfikacja i pomiar gęstości. Po przeprowadzeniu procesu estryfikacji przy stałej wielkości próby wynoszącej 10 dm³ zarejestrowano objętość faz estrowej oraz glicerynowej, a wyniki zamieszczono w tabeli 3. Sprawność reakcji η została wyliczona ze wzoru:

$$\eta = V_{prod}/V_{sur} * 100\% \quad (3)$$

Gęstość fazy estrowej wyznaczono przez zważenie 0,5 dm³ (pojemność cylindra miarowego) estru na wadze tensometrycznej z dokładnością jednego grama. Otrzymany wynik zapisano po uprzednim przeliczeniu go w odniesieniu do 1 dm³ (tab. 3). W normie EN14214 parametr gęstości jest określony (gęstość w 15°C powinna wynosić 860-900 g/dm³).

Tabela 3. Wyniki procesu estryfikacji i gęstości produktu poreakcyjnego
Table 3. Results of estrification process and the density of post-reaction products

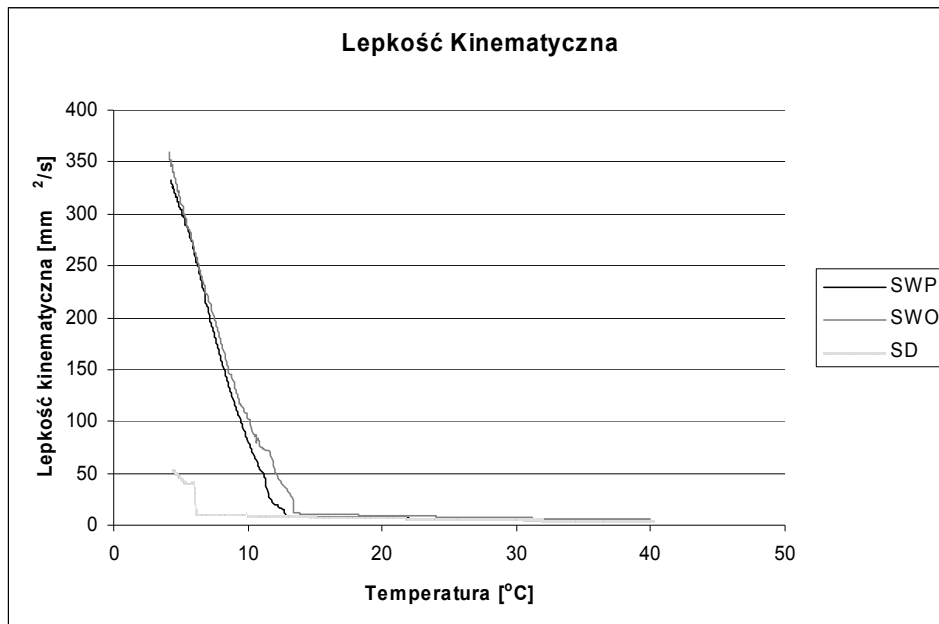
Rezultat	Jednostka	SWp	SWo	SD
Surowiec bazowy	dm ³	10,0	10,0	10,0
Faza glicerynowa	dm ³	3,7	2,3	2,6
Faza estrowa	dm ³	7,9	9,3	9,0
Sprawność reakcji	%	79	93	90
Gęstość fazy estrowej	kg/dm ³	0,842	0,874	0,862

Na podstawie danych z tabeli można stwierdzić, że najwyższą sprawność reakcji (93%) uzyskano przy estryfikacji tłuszczu wołowego, uzyskując najmniejszą ilość odpadów w postaci fazy glicerynowej. Najniższą sprawność, rzędu 79%, uzyskano przy estryfikacji smalcu wieprzowego. Z pomiaru gęstości prób wynika, że gęstość estru metyloвого ze smalcu wieprzowego jako jedyna nie spełnia wymagań opisanych w normach europejskich EN 14214 dotyczących biopaliw.

Pomiar lepkości. Wyniki pomiaru lepkości dynamicznej estrów metyloowych przy zmiennej temperaturze zamieszczono w tabeli 4. Podano początkowe, końcowe, zarejestrowane temperatury wykonanego pomiaru oraz lepkości dynamicznej, a następnie obliczono jej średnią wartość z pięciuset pomiarów. Podczas pomiarów zarejestrowano również temperatury, w których nastąpiła zmiana stanu skupienia z postaci płynnej na półstałą. Dla tłuszczu wołowego oraz wieprzowego temperatura krzepnięcia jest podobna, tj. ok. 13,5°C dla tłuszczu wołowego i ok. 12,8°C dla tłuszczu wieprzowego, natomiast dla tłuszczu drobiowego jest ona znacznie niższa, wynosi ok. 6,1°C.

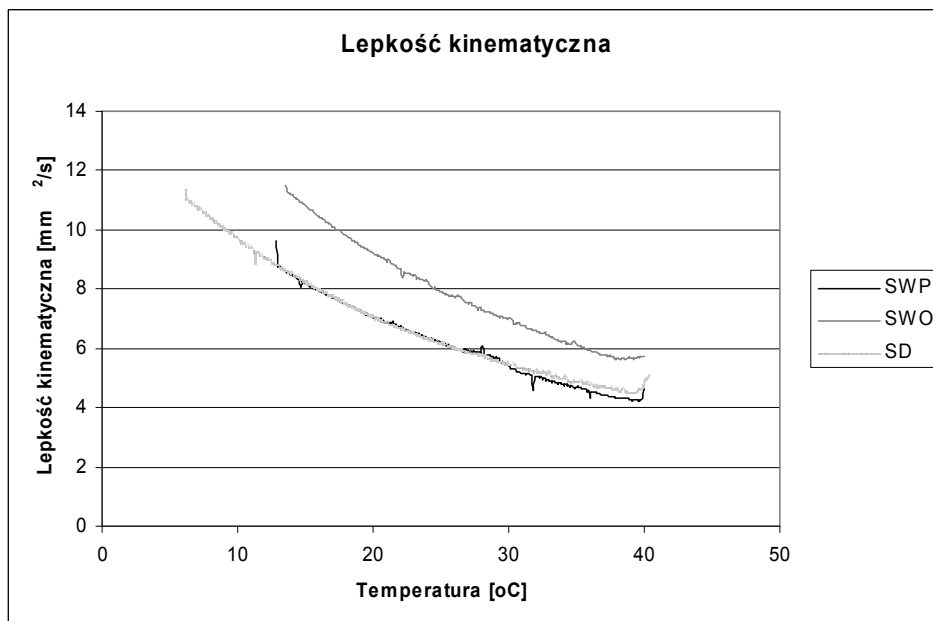
Tabela 4. Wyniki analizy lepkości dynamicznej biopaliw
Table 4. Results of dynamic viscosity analysis of the biofuels

Wartości mierzone	Jednostka	SWp	SWo	SD
Temperatura max.	°C	39,97	39,97	40,05
Temperatura min.	°C	4,25	4,13	4,37
Temperatura krzepnięcia	°C	12,81	13,45	6,12
Lepkość dynamiczna przy max. temp.	mPa·s	3,88	5,03	4,19
Lepkość dynamiczna przy min. temp.	mPa·s	280,32	314,85	46,59
Lepkość dynamiczna przy temp. krzepnięcia	mPa·s	8,13	11,23	9,79
Średnia lepkość dynamiczna	mPa·s	47,13	54,40	8,81



Rys. 3. Rozkład lepkości kinematycznej estrów metylowych z tłuszczów zwierzęcych przy zmiennej temperaturze

Fig. 3. Kinematic viscosity of the biofuels at chosen temperatures



Rys. 4. Rozkład lepkości kinematycznej estrów metylowych z tłuszczów zwierzęcych przy zmiennej temperaturze (próby analizowane w ciekłym stanie skupienia)

Fig. 4. Diagram of kinematic viscosity for animal fat methyl esters at variable temperature (samples analysed in liquid state)

Temperatura krzepnięcia estrów została ustalona na podstawie analizy otrzymanych wyników. Poniżej ww. temperatur nastąpił gwałtowny przyrost wartości lepkości względem temperatury. W tabeli zamieszczono skrajne wartości otrzymanych wyników oraz moment, w którym dochodzi do zmiany stanu skupienia cieczy. Następnie wartości lepkości dynamicznej przeliczono według wzoru (2) na lepkość kinematyczną, na podstawie gęstości poszczególnych prób. Z pomiaru lepkości prób wynika, że ester metylowy z tłuszczu wołowego ma znacznie wyższą lepkość, niż estry metylowe z tłuszczu wieprzowego i drobiowego. Parametr lepkości kinematycznej estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych (biopaliw), wg normy europejskiej EN 14214 powinien wynosić w 40°C 3,5-5 mm²/s. W tabeli 6 zamieszczono wartości parametru lepkości w temperaturach 15°C i 40°C.

Tabela 5. Lepkość kinematyczna badanych biopaliw
Table 5. Kinematic viscosity of examined biofuels

Wartości obliczone	Jednostka	SWp	SWo	SD
Lepkość kinematyczna przy max. temp.	mm ² /s	4,61	5,75	4,86
Lepkość kinematyczna przy min. temp.	mm ² /s	332,92	360,24	54,01
Lepkość kinematyczna przy temp. krzepnięcia	mm ² /s	9,66	12,85	11,35
Średnia lepkość kinematyczna (z 500 pkt. pomiar.)	mm ² /s	55,97	62,25	10,22

Tabela 6. Lepkość kinematyczna biopaliw w wybranych temperaturach
Table 6. Kinematic viscosity of the biofuels at chosen temperatures

Biopaliwo	Temperatura		
	40°C	15°C	Średnia
SWp	4,61	8,18	5,90
SWo	5,74	10,80	7,65
SD	4,86	8,22	5,98

W celu zobrazowania rozkładu krzywej lepkości względem temperatury, wyniki pomiaru naniesiono na wykres (rys. 3). Na wykresie można zaobserwować moment, w którym poszczególne próby zmieniają swój stan skupienia. W jednej chwili następuje gwałtowny przyrost lepkości, sygnalizujący, że ciecz przechodzi w postać półstałą. Zróżnicowanie lepkości kinematycznej prób w stanie ciekłym przedstawiono na rysunku 4.

Wnioski

Estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych otrzymane z tłuszczu wołowego oraz wieprzowego w wyniku estryfikacji niskotemperaturowej nie spełniają parametrów normy europejskiej EN 14214, dotyczących jakości biopaliw. Stopień lepkości kinematycznej estru pochodzenia wołowego w 40°C jest wy-

soki, przekraczający górną granicę normy, a wartości gęstość estru pochodzenia wieprzowego jest niższa od dolnej granicy normy.

Temperatura krzepnięcia analizowanych estrów metylowych jest zbyt wysoka, aby było możliwe stosowanie ich w czystej postaci jako paliwa alternatywnego do oleju napędowego. Należy podjąć pracę nad obniżeniem temperatury krzepnięcia. Paliwa te mogą być jednak dobrą alternatywą dla oleju opałowego, zasilając urządzenia grzewcze pracujące stacjonarnie.

Najlepszym surowcem do produkcji biopaliw z tłuszczu zwierzęcego jest tłuszcz drobiowy, ponieważ uzyskane estry metylowe cechują się najniższą temperaturą krzepnięcia, a parametry, takie jak lepkość kinematyczna i gęstość, mieszczą się w normie europejskiej EN 14214.

Bibliografia

- Bocheński C. I. 2003. Biodiesel paliwo rolnicze. SGGW Warszawa
- Frąckowiak P. 2002. Testing of estrification process of rape oil for tractor fuel in the prototype production plants of 400 dm³ output. Journal of Research and Replications in Agricultural Engineering 2002 vol. 47
- Grzybek A. 2004. Technologie transestryfikacji oleju rzepakowego. Biopaliwo, Gliceryna, Pasza rzepakowa. Bydgoszcz
- Orszulik E., Lenkiewicz D. 2007. Zastosowanie tłuszczów utylizacyjnych jako paliwa do spalania w kotłach grzewczych. Energia i Ekologia 12/2007
- Szlachta Z. 2002. Zasilanie silników wysokoprężnych paliwami rzepakowymi. Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa
- Wilisiewicz-Niedbalska W. 2004. Metanoliza. Biopaliwo, Gliceryna, Pasza rzepakowa. Bydgoszcz