

Wpłynęło 29.05.2012 r.
Zrecenzowano 19.06.2012 r.
Zaakceptowano 20.07.2012 r.

A – koncepcja
B – zestawienie danych
C – analizy statystyczne
D – interpretacja wyników
E – przygotowanie maszynopisu
F – przegląd literatury

Wpływ depresatorów na obniżenie temperatury blokady zimnego filtra biopaliw z tłuszczów zwierzęcych

Renata GOLIMOWSKA^{ABDEF}

Instytut Technologiczno-Przyrodniczy w Falentach, Oddział w Poznaniu

Streszczenie

Celem badań było określenie wpływu depresatorów na obniżenie temperatury blokady zimnego filtra (CFPP) estrów metylowych pochodzenia zwierzęcego. Do badań wykorzystano pięć rodzajów depresatorów, a także estry otrzymane po reakcji transestryfikacji niskotemperaturowej z tłuszczu drobiowego (mieszaniny tłuszczów kurzego i indyczego) oraz tłuszczu dużych zwierząt rzeźnych (wieprzowo-wołowego). Pomiar CFPP odbywał się za pomocą urządzenia Normalab Analis NTL 450 do określania temperatury blokady zimnego filtra, zgodnie z europejską normą EN 116. Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że możliwości stosowania biodiesla z tłuszczów zwierzęcych, jako paliwa pędnego, są ograniczone ze względu na wysoką CFPP, a wpływ depresatorów na poprawę tego parametru jest niewielki i nie przekracza 2°C.

Słowa kluczowe: biodiesel, tłuszcze zwierzęce, depresatory, CFPP

Wstęp

Silniki z zapłonem samoczynnym (ZS) stanowią główne źródło napędu pojazdów rolniczych. Do ich zasilania wykorzystuje się paliwa w postaci ciekłej, otrzymywane z ropy naftowej. Alternatywnie do oleju napędowego stosuje się również tłuszcze organiczne w postaci surowego oleju lub ich estrów wyższych kwasów tłuszczowych, zwanych potocznie biodieslem [GOLIMOWSKI 2010; KNOTHE i in. 2005; PASYNIUK 2010; SZLACHTA 2002].

W Europie, w produkcji biopaliw do silników ZS, wykorzystuje się głównie olej rzepakowy, który jest również produktem spożywczym. Z powodu dużego popytu oraz wysoce efektywnych technologii przemysłowej produkcji biopaliw wytwarzanie z niego paliw rolniczych nie ma ekonomicznego uzasadnienia. Alternatywnie



tywnym materiałem do wytwarzania paliw rolniczych mogą być tłuszcze zwierzęce, których zagęszczenie energetyczne, wyrażane w postaci wartości opałowej, jest zbliżone do oleju opałowego [ORSZULIK, LENKIEWICZ 2007]. Wymienione tłuszcze mogą być dobrym surowcem do produkcji biopaliw rolniczych także z innych względów; ich rozproszone źródła produkcji stanowią problem logistyczny dla przemysłu, za nimi przemawia także bliska współpraca między rolnictwem a przetwórstwem spożywczym. Wykorzystanie tego typu tłuszczów na cele energetyczne będzie efektywną metodą zagospodarowania produktów ubocznych i odpadowych [Rozporządzenie... 2009]. Przyczyniłoby się to także do zagospodarowania nadwyżek tłuszczów zwierzęcych [SZULC, GOLIMOWSKI 2010].

Szacuje się, że potencjał tłuszczów zwierzęcych zarówno ze zwierząt padłych, jak i z niezagospodarowanych tłuszczów spożywczych przekracza w Polsce 200 tys. t rocznie. Transestryfikacja tych tłuszczów, zakładając najniższy poziom konwersji na poziomie 85%, pozwoliłaby uzyskać 170 tys. t gotowego paliwa. Największym problemem jest jednak wysoka temperatura krzepnięcia tłuszczów zwierzęcych, dlatego warunkiem wykorzystania tego typu surowców na cele paliwowe jest opracowanie nieskomplikowanej i niskonakładowej metody poprawy niskotemperaturowych właściwości biodiesla, otrzymanego z tych tłuszczów.

Właściwości niskotemperaturowe biodiesla określane są trzema parametrami: temperaturą mętnienia (CP), temperaturą blokady zimnego filtra (CFPP) i temperaturą krzepnięcia (PP). Temperatura mętnienia i blokady zimnego filtra są zasadniczymi wskaźnikami, określającymi zdolności przepływowe paliw silnikowych w niskich temperaturach. Wszystkie biopaliwa, niezależnie od pochodzenia, mają wyższą CP, CFPP i PP niż olej napędowy, co jest główną przyczyną ograniczonych możliwości ich stosowania jako paliwa do silników wysokoprężnych [GRABOSKI, MCCORMICK 1998; KNOTHE i in. 2005; DEMIRBAS 2003]. Wraz ze wzrostem nasycenia kwasów tłuszczowych pogarszają się właściwości niskotemperaturowe, stąd temperatura mętnienia (CP) czy temperatura blokady zimnego filtra (CFPP) estrów metylowych, pochodzących z tłuszczów zwierzęcych i oleju palmowego, jest znacznie wyższa niż estrów otrzymanych z pozostałych olejów roślinnych [RAMOS i in. 2009]. Powodem tego jest duży udział kwasu palmitynowego i stearynowego [SANFORD i in. 2009]. Podczas ochładzania biodiesla estry metylowe kwasu palmitynowego i stearynowego jako jedne z pierwszych osadzają się na filtrze [MITTELBACH, REMSCHMIDT 2004]. Na podstawie dostępnej literatury ocenia się, że problem będzie można rozwiązać stosując depresatory [DUNN i in. 1996], dlatego za główny cel pracy przyjęto określenie wpływu depresatorów na obniżenie temperatury blokady zimnego filtra (CFPP) estrów metylowych z tłuszczów zwierzęcych.

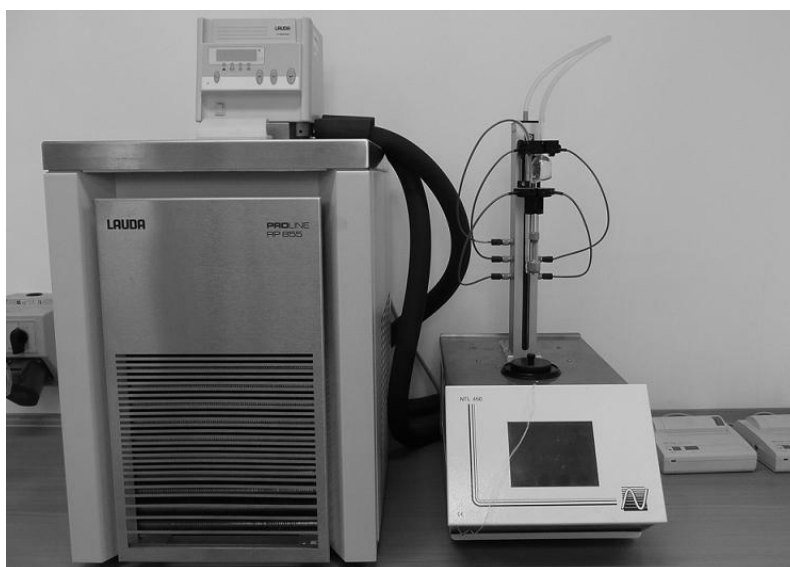
Materiał i metody badań

Badania prowadzono w całości w skali laboratoryjnej. Estry otrzymano zgodnie z metodyką, jaką stosowali TOMASEVIĆ i MARINKOVIĆ [2003], PHAN i PHAN [2008] oraz WYATT i in. [2005] z tłuszczów pochodzących z dużych zwierząt rzeźnych (zwanych dalej technicznymi) i z drobiu, wg klasyfikacji GAWĘCKIEGO [1997].

Do przeprowadzenia badań użyto pięciu substancji, które są ogólnie dostępnymi depresatorami do oleju napędowego.

Metodą chromatografii gazowej określono profil kwasów tłuszczowych. Następnie przygotowano roztwory otrzymanych estrów metylowych z depresatorami w różnych stężeniach. Do zlewki 250 ml wprowadzano za pomocą pipety jednomicarowej dokładnie 200 ml estrów metylowych. Do zlewki z estrami wprowadzano kolejno depresatory, których nazwy handlowe zastąpiono numerami od 1 do 5, w stosunkach objętościowych 1:1000, 1:500, 1:200, 1:100 (v/v) depresator:ester. Całość mieszano przez 5 min, utrzymując stałą prędkość obrotową mieszadła 600 obr./min.

Pomiar CFPP odbywał się zgodnie z normą EN 116 [1997], wg której CFPP jest najwyższą temperaturą, w której czas przepływu określonej objętości (20 ml) badanego paliwa przez filtr siatkowy o wymiarach oczek 45 μm , w warunkach ustalonego ciśnienia (2 kPa) jest dłuższy niż 60 s. Stanowisko pomiarowe zaprezentowano na zdjęciu 1.



Źródło: fot. R. Golimowska. Source: photo R. Golimowska.

*Fot. 1. Stanowisko do badania blokady zimnego filtra
Photo 1. Stand for measuring of CFPP*

Stanowisko do analizy CFPP składało się z automatycznego urządzenia NTL 450 Normalab Analis oraz kriostatu Lauda PP 855. Do naczynia probierczego wprowadzano próbę (ok. 50 ml), następnie ustawiano temperaturę łaźni (-40°C). Procedura związana z wyznaczeniem CFPP badanej próby odbywała się automatycznie.

Wyniki badań i dyskusja

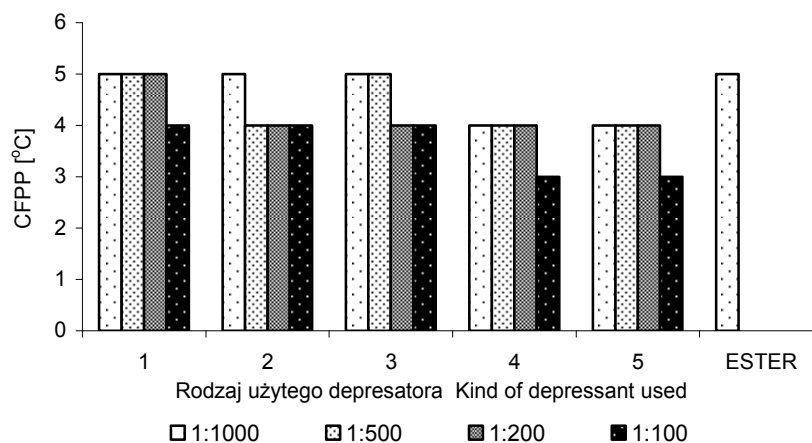
Wyniki analizy chromatograficznej profilu kwasów tłuszczowych estrów z tłuszczów drobiowych i technicznych przedstawiono w tabeli 1. Wynika z niej, że udział kwasów nasyconych w estrach technicznych jest bardzo duży i wynosi 45,24%. Udział estrów drobiowych jest nieco mniejszy i wynosi 35,98%. Wartości te są zbliżone do wyników badań opisanych przez MYCZKO i GOLIMOWSKĄ [2011]. Kolorem szarym wyróżniono udział kwasu heksadekanowego (palmitynowego 16:0) i oktadekanowego (stearynowego 18:0), które jako pierwsze się krystalizują i zapychają filtr paliwa [MITTELBACH, REMSCHMIDT 2004]. W przypadku estrów drobiowych stanowią one 96,3% wszystkich kwasów nasyconych, a w przypadku estrów technicznych 93,1%.

Tabela 1. Udział procentowy kwasów tłuszczowych w otrzymanych estrach
Table 1. Percentage share of fatty acids in obtained esters

Kwasy tłuszczowe Fatty acids	Systematyczna nazwa kwasów Systematic name of acids	Liczba węgli Number of carbons	Estry z tłuszczu drobiowego Esters from poultry fats	Estry z tłuszczu technicznego Esters from technical fats
Nasycone Saturated	tetradekanowy tetradecanoic	14:0	1,33	2,36
	heksadekanowy hexadecanoic	16:0	26,30	27,31
	heptadekanowy heptadecanoic	17:0	–	0,77
	oktadekanowy octadecanoic	18:0	8,35	14,80
Suma Sum			35,98	45,24
Mononienasycone Mono-unsaturated	heksadecenowy hexadecenic	16:1	6,76	3,15
	heptadecenowy heptadecenic	17:1	–	0,57
	oktadecenowy octadecenic	18:1	40,44	44,27
	ikozenowy icosanoic	20:1	0,53	0,53
Suma Sum			47,73	48,52
Wielonienasycone Poly-unsaturated	oktadekadienowy octadecadienic	18:2	15,32	5,05
	oktadekatrienowy octadecatrienic	18:3n3	0,97	0,39
Suma Sum			16,29	5,44
Inne Others	–	–	–	0,80

Źródło: wyniki własne. Source: own study.

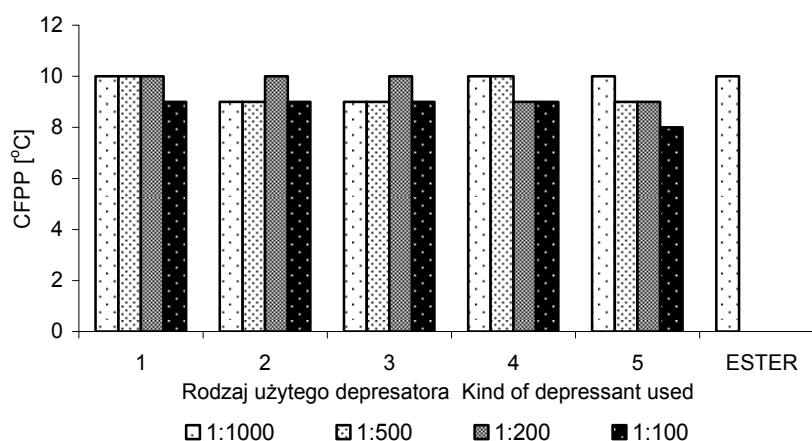
Estry metylowe z tłuszczów drobiowych, charakteryzowały się temperaturą blokady zimnego filtra na poziomie 5°C, a estry metylowe z tłuszczów technicznych CFPP 10°C. Podobne rezultaty uzyskał WYATT i in. [2008], który, badając estry metylowe z tłuszczów zwierzęcych, uzyskał CFPP dla estrów z tłuszczu wołowego 12°C, z tłuszczu wieprzowego 9°C, a z tłuszczu drobiowego 6°C. Dlatego w badaniach wykorzystano powszechnie stosowane środki do obniżania CFPP paliw ropopochodnych, mogących poprawić ten parametr (rys. 1 i 2).



Źródło: wyniki własne. Source: own study.

Rys. 1. Temperatura blokady zimnego filtra estrów drobiowych oraz mieszanin estrów drobiowych ze środkami depresującymi w różnych stężeniach: 1–5 mieszaniny estru z danym depresatorem, ESTER – czysty biodiesel bez udziału depresatorów

Fig. 1. CFPP of methyl esters from the poultry fat and the mixtures of esters from poultry fat with depressants in various concentrations: 1–5 mixtures of ester and depressant at various concentration, ESTER – pure biodiesel without depressants



Źródło: wyniki własne. Source: own study

Rys. 2. Temperatura blokady zimnego filtra estrów technicznych oraz mieszanin estrów technicznych ze środkami depresującymi w różnych stężeniach: 1–5 mieszaniny estru z danym depresatorem, ESTER – czysty biodiesel bez udziału depresatorów

Fig. 2. CFPP of methyl esters from technical fat and the mixtures of methyl esters from technical fats with depressants at various concentrations: 1–5 mixtures of ester and depressant, ESTER – pure biodiesel without depressants

Stosowanie dodatków modyfikujących płynność paliw, tzw. depresatorów, jest powszechnie stosowaną metodą poprawy CFPP olejów napędowych i estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych, pochodzących z olejów roślinnych, takich jak rzepakowy, sojowy czy słonecznikowy. Stosowane depresatory przeznaczone do estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych (FAME) zawierają alkilowe związki polimerowe lub surfaktanty [BARANIK, ŁACZEK 2010]. Źródła literaturowe podają, że efektywnie działają one na estry powstałe w wyniku transestryfikacji oleju sojowego, rzepakowego i słonecznikowego [BARANIK, ŁACZEK 2010; DUNN i in. 1996], obniżając temperaturę blokady zimnego filtra nawet o kilkanaście stopni (do temperatury -20°C i niższej) – umożliwiając stosowanie tych biopaliw w warunkach zimowych. Estry powstałe w wyniku transestryfikacji oleju palmowego, olejów posmażalniczych i tłuszczów zwierzęcych są oporniejsze na działanie depresatorów. Stosowanie polimerów czy surfaktantów pozwala obniżyć temperaturę krzepnięcia zaledwie o $3\text{--}6^{\circ}\text{C}$ [SERN i in. 2007]. Dowiedziono, że nawet 5-procentowy udział estrów ze smalcu wieprzowego i olejów posmażalniczych do oleju napędowego znacząco pogarsza właściwości niskotemperaturowe, a stosowanie depresatorów nie daje zadowalających rezultatów [BARANIK, ŁACZEK 2010]. Otrzymane wyniki potwierdzają tę regułę także w odniesieniu do estrów z tłuszczów drobiowych oraz technicznych. Zastosowanie depresatorów w różnych stężeniach, począwszy od zalecanych przez producenta (stężenie 1:1000) do dziesięciokrotnego zwiększenia ich udziału (stężenie 1:100), nie wpłynęło znacząco na obniżenie CFPP badanych prób. W wyniku zwiększania udziału depresatorów temperatura CFPP obniżyła się zaledwie o 1°C i 2°C .

Wnioski

1. Rodzaj użytego tłuszczu ma wpływ na CFPP. Estry otrzymane z tłuszczów drobiowych charakteryzują się niższą CFPP niż estry otrzymane z tłuszczów technicznych.
2. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że na zmianę CFPP badanych estrów metylowych z tłuszczów zwierzęcych wpływ depresatorów był niewielki i obniżył ją nie więcej niż o 2°C .
3. Wyniki przeprowadzonych badań świadczą o tym, że estry z tłuszczów drobiowych i dużych zwierząt rzeźnych nie nadają się do stosowania w naszej strefie klimatycznej jako samoistne paliwo do zasilania silników z zapłonem samoczynnym ze względu na ich wysoką CFPP.

Bibliografia

BARANIK M. ŁACZEK T. 2010. Właściwości niskotemperaturowe biopaliw zawierających estry metylowe kwasów tłuszczowych, pochodzących z przeróbki tłuszczów zwierzęcych. *Nafta Gaz*. Nr 11 s. 1049–1058.

DEMIRBAS A. 2003. Chemical and fuel properties of seventeen vegetable oils. *Energy Sources*. Vol. 25 s. 721–728.

DUNN R.O., SHOCKLEY M.W., BAGBY M.O. 1996. Improving the low-temperature properties of alternative diesel fuels: vegetable oil-derived methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. Vol. 73 (12) s. 1719–1728.

EN 116 Standard – Diesel and domestic heating fuel – Determination of Cold Filter Plugging Point. 1997.

GAWĘCKI J. (red.) 1997. *Prawda o tłuszczach*. Warszawa. Wydawca: Instytut Danone – Fundacja Promocji Zdrowego Żywienia. ISBN 83-907366-1-6 ss. 78.

GOLIMOWSKI W. 2010. Ciągniki rolnicze zasilane olejem rzepakowym w Polsce. *ATR express*. Nr. 21 s. 14–16.

GRABOSKI M.S., MCCORMICK R.L. 1998. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science*. Vol. 24 s.125–164.

KNOTHE G., VAN GERPEN J., KRAUL J. 2005. *The Biodiesel Handbook*. Champaign. AOCS Press ss. 278.

MITTELBACH M., REMSCHMIDT C. 2004. *Biodiesel: The Comprehensive Handbook*. Wiedeń. Boersedruck Ges. M.B.H. ss. 332.

MYCZKO A., GOLIMOWSKA R. 2011. Porównanie właściwości estrów metylowych w zależności od pochodzenia. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*. Vol. 56(2) s. 111–118.

ORSZULIK E., LENKIEWICZ D. 2007. Zastosowanie tłuszczów utylizacyjnych jako paliwa do spalania w kotłach grzewczych. *Energetyka i Ekologia*. Nr 12 s. 891–897.

PASYNIUK P. 2010. Alternatywne paliwa silnikowe w polskim rolnictwie. Materiały XVI Międzynarodowej Konferencji Naukowej w Warszawie 14–15 września. Falenty. ITP s. 262–269.

PHAN A.N., PHAN T.M. 2008. Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel*. Vol. 87 s. 3490–3496.

RAMOS M.J., FERNÁNDEZ C.M., CASAS A., RODRÍGUEZ L., PÉREZ Á. 2009. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*. Vol. 100 s. 261–268.

Rozporządzenie nr 1096/2009 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 21 października 2009 r. określające przepisy sanitarne dotyczące produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego, nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi. *Dz.U. L 300* s. 1–33.

SANFORD S.D, WHITE J.M., SHAH P.S., WEE C., VALVERDE M.A., MEIER G.R. 2009. *Feedstock and Biodiesel Characteristics Report*. Renewable Energy Group Inc. [online]. [Dostęp 13.05.2012]. Dostępny w internecie: http://independent.academia.edu/AbdelazizAtabani/Papers/1505989/A_comprehensive_review_on_biodiesel_as_an_alternative_energy_resource_and_its_characteristics

SERN C., MAY C., ZAKARIA Z., DAIK R.; FOON C. S. 2007. The effect of polymers and surfactants on the pour point of palm oil methyl esters. *European Journal of Lipid Science and Technology*. Vol. 109 s. 440–444.

SZLACHTA Z. 2002. *Zasilanie silników wysokoprężnych paliwami rzepakowymi*. Warszawa WKŁ. ISBN 83-206-1459-7 ss. 184.

SZULC R. GOLIMOWSKI W. 2010. Strategia i możliwości produkcji biopaliw z tłuszczów zwierzęcych w Polsce. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*. Vol. 55 (2) s. 88–91.

TOMASEVIĆ A.V., MARINKOVIĆ S.S. 2003. Methanolysis of used frying oils. Fuel Process Technology. Vol. 81 s. 1–6.

WYATT V.T., HESS M.A., DUNN R.O., FOGLIA T.A., HAAS M.J., MARMER W.N. 2005. Fuel properties and nitrogen oxide emission levels of biodiesel produced from animal fats. Journal of American Oil Chemists' Society. Vol. 82(8) s. 585–591.

Renata Golimowska

THE INFLUENCE OF DEPRESSANTS ON COLD FILTER PLUGGING POINT OF BIODIESEL FROM ANIMAL FATS

Summary

The aim of study was to determine the influence of depressants on cold filter plugging point (CFPP) of the methyl esters from animal fats. Five kinds of depressants were applied in the research, as well as the esters obtained from low-temperature trans-esterification process of the poultry fat (mixed hen and turkey fat) and the mixture of beef tallow and pork fat. CFPP was measured by means of Normalab NTL450 apparatus, according to the European standard EN116. Obtained results of investigation proved the limited possibilities of using biodiesel from animal fats as an alternative diesel fuel, because of its high CFPP; moreover, the influence of depressants on improving this parameter was slight, not exceeding 2°C.

Key words: biodiesel, animal fats, depressants, CFPP

Adres do korespondencji:

dr inż. Renata Golimowska

Instytut Technologiczno-Przyrodniczy

Oddział w Poznaniu

ul. Biskupińska 67, 60-463 Poznań

tel. 61 820-33-31 wew. 230; e-mail: r.golimowska@itep.edu.pl