

Odnawialne, oparte na olejach roślinnych, alternatywne paliwo dla silników wysokoprężnych. Część I*

Dr inż. Helmut MATYSCHOK

Institut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych, Politechnika Wroclawska

Idea użycia olejów roślinnych jako silnikowego materiału pędnego nie jest nowa, sięga bowiem daty skonstruowania około 1895 r. wysokoprężnego silnika z samoczynnym zapłonem [1, 2]". Jego wynalazca i konstruktor, *Rudolf Diesel*, demonstrował w 1900 r., czyli dokładnie 100 lat temu, działanie swego silnika zasilając go olejem arachidowym [3, 4]. On też w swej wypowiedzi pochodzącej z 1911 r. przewidywał wpływ stosowania olejów roślinnych jako paliwa silnikowego na przyszły rozwój rolnictwa [5]. Od początku jednak podjęcia produkcji silników wysokoprężnych bazowały one na paliwie pochodzenia kopalnego. Coraz szerszy dostęp do źródeł ropy naftowej po pierwszej a zwłaszcza drugiej wojnach światowych, pozostający w tyle za przemysłem rozwój rolnictwa oraz coraz ostrejsze występujące trudności wyżywieniowe w skali światowej, odsunęły na długi czas olejową (tłuszczową) problematykę paliwową. Powracała ona zwykle w okresach niedoboru ropy naftowej, jak na przykład w latach trzydziestych [6] i podczas drugiej wojny światowej [16]. Po ustąpieniu kryzysu powracano jednak do taniego paliwa z ropy naftowej [7]. Dopiero kryzys naftowy z lat 1973 + 1974, stawianie coraz większych wymagań ekologicznych paliwom silnikowym oraz ko-

nieczność poszukiwania nowych kierunków produkcji rolniczej i możliwości zwiększenia jej opłacalności (na przykład przez zmniejszenie kosztów paliwowych) spowodowały wzrost zainteresowania paliwami silnikowymi pochodzenia roślinnego, w tym głównie alkoholem etylowym i olejami roślinnymi [8, 9, 28]. Prace w tym kierunku rozpoczęto w krajach niemających wcale lub mających niewielkie zasoby ropy naftowej, takich jak: Republika Południowej Afryki, Brazylia czy Australia [4, 5, 7 + 9]. Szeroko zakrojone badania nad paliwem dieslowym pochodzenia roślinnego przeprowadzono w USA [3, 4, 6, 7, 10 + 25, 46] i Europie [5, 26 + 41], a także na przykład w Tajlandii [42 + 44]. Owocem tych badań, prezentowanych w pokażnej liczbie publikacji, jest rynkowa sprzedaż w wielu krajach świata paliwa dla silników wysokoprężnych opartego na olejach roślinnych (BIODIESEL) [5, 8, 15, 19, 27, 28].

Oleje roślinne

Oleje roślinne są mieszaninami triestrow wyższych kwasów tłuszczowych o parzystej liczbie atomów węgla i gliceryny (triglicerydy). Rodzaj reszt kwasowych jest charakterystyczny dla danego oleju i są to reszty zawierające głównie od 10 do 24 atomów węgla powi-

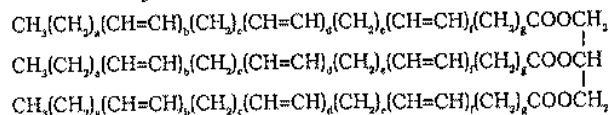
Tablica 1

Zawartość reszt kwasów tłuszczowych w niektórych olejach roślinnych [4, 6, 7, 11, 29, 45]

Lp.	Reszta kwasowa			Zawartość w oleju, % wag.								
	Symbol	Wzór kwasu	Nazwa kwasu	rzepakowym			sojowym		słonecznikowym		arachidowym	bawełnianym
				ozimym	jarym							
1	C14:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	mirystynowy	-	[4]	[29]	[7]	[6]	[7]	[11]	[7]	[7]
2	C14:1	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH=CH(CH ₂) ₁ COOH	mirystynooleinowy	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	C16:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	palmitynowy	1,0	3,2	4,5	9,7	10,76	5,8	6,0	10,3	21,8
4	C16:1	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH=CH(CH ₂) ₁ COOH	palmitoleinowy	-	-	0,2	-	0,23	-	-	-	-
5	C18:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	stearynowy	1,0	1,1	1,8	4,6	4,13	4,8	4,2	2,6	2,6
6	C18:1	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH=CH(CH ₂) ₁ COOH	oleinowy	30,0	14,8	61,4	23,6	23,03	18,3	18,7	45,9	17,7
7	C18:2	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₁ COOH	linolowy	15,0	12,7	19,4	56,7	52,67	68,6	69,3	33,5	56,2
8	C18:3	CH ₃ (CH ₂ CH=CH) ₃ (CH ₂) ₁ COOH	linolenowy	1,0	-	9,3	4,2	7,6	0,2	0,3	0,9	0,2
9	C20:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	arachidowy	-	-	0,6	-	0,3	-	0,4	-	-
10	C20:1	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH=CH(CH ₂) ₁ COOH	gadoleinowy	-	17,7	1,6	-	0,7	-	0,1	-	-
11	C22:0	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	behenowy	1,0	-	0,3	-	0,07	0,8	1,0	4,0	0,5
12	C22:1	CH ₃ (CH ₂) ₁₉ CH=CH(CH ₂) ₁ COOH	erukowy	50,0	46,7	0,4	0,4	-	0,5	-	-	-
13	C24:0	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	lignocerynowy	1,0	-	0,2	0,3	-	0,5	-	2,2	0,2
14	C24:1	CH ₃ (CH ₂) ₂₁ CH=CH(CH ₂) ₁ COOH	nerwonowy	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-
15	Pozostałe	-	-	-	3,4	-	-	-	-	-	-	-

*Część II niniejszego artykułu będzie opublikowana w Chemiku 2001, 54, nr 4.
Wykaz literatury dla części I i II będzie opublikowany w II części w numerze 4/2001.

zanych w prostych łańcuchach wiązaniami pojedynczymi lub podwójnymi. Reszty te można zapisać ogólnymi wzorami sumarycznymi: $C_nH_{2n}O_2$, gdzie $n = 10 - 24$ i $C_nH_{2n-x}O_2$, gdzie n zawiera się w przedziale $14 - 24$, a $x = 2, 4$ lub 6 [45]. Budowę zaś występujących w olejach triglicerydów odzwierciedla poniższy ogólny wzór strukturalny:



gdzie: a jest liczbą nieparzystą wynoszącą 1, 3, 5, 7 lub 9; b, c, d, e, f wynoszą 0 lub 1; g wynosi 7, 11 lub 13, przy czym sumy liczb atomów węgla w każdej z trzech reszt kwasowych są liczbami parzystymi.

Najważniejsze kwasy tłuszczowe, których reszty wchodziły w skład olejów roślinnych przedstawiono w tabelicy 1.

Obok triglicerydów w olejach występują też zwykle niewielkie ilości wolnych kwasów tłuszczowych, fosfatydów (np. lecytyna), steroli, tokoferoli (witamina E), wosków i barwników (chlorofil, karoten) [35, 45].

Oleje otrzymywane są przez wyciąganie lub ekstrakcję z nasion roślin oleistych [4, 10, 36, 45, 46]. *Kalayasiri et. al.* [42] wykonali analizę 51 spośród 364 olejów pozyskanych z nasion roślin oleistych występujących w Tajlandii pod kątem ich przydatności jako dieslowych paliw silnikowych.

Do najważniejszych przemysłowych roślin oleistych w umiarkowanych strefach klimatycznych należą: rzepak jary i ozimy, soja i słonecznik, a w krajach o ciepłym klimacie – palma kokosowa i bawełna.

Zawartość oleju (tłuszczu) w nasionach tych roślin wynosi: od 16 – 22% w ziarnach soi, 18 – 24% w ziarnach bawełny, 28 – 35% w ziarnach słonecznika, 40 – 45% w ziarnach rzepaku do 46 – 52% w ziarnach orzecha palmowego [4, 45].

Jako surowiec tłuszczowy dla paliw silnikowych brane są też pod uwagę tłuszcze zwierzęce; przede wszystkim łój [24] (skład reszt kwasowych zbliżony do olejów roślinnych, zawartość reszt C18:1 ok. 40 – 50%).

Porównując własności fizykochemiczne olejów roślinnych z własnościami silnikowego oleju napędowego pochodzenia mineralnego łatwo zauważyć (tab. 2), że charakteryzuje je: mała lotność, większa gęstość, duża lepkość, mniejsze ciepło spalania (wartość opałowa) i wyższe temperatury: zestalania, mętnienia, zapłonu i wrzenia. Oleje roślinne odznaczają się ponadto znacznie większą reaktywnością chemiczną.

Większość różnic we własnościach fizykochemicznych pomiędzy olejami roślinnymi a olejami napędowymi pochodzenia mineralnego wynika z różnic w składzie i budowie chemicznej tych dwóch grup produktów (tab. 3). Wartość opałowa olejów roślinnych jest dokładnie o tyle mniejsza od wartości opałowej paliwa dieslowego pochodzenia mineralnego, o ile mniejsza jest w nich zawartość energetycznych pierwiastków: węgla i wodoru, co z kolei spowodowane jest obecnością w cząsteczkach triglicerydów 10 – 11% nieenergetycznego pierwiastka – tlenu (tab. 2 i 3). Wartość ta była wielokrotnie mierzona [4, 6, 10, 12 + 14]. Można też obliczyć, np. z wartości liczb: zmydlenia i jodowej oleju [44] lub z energii wiązań występujących w poszczególnych cząsteczkach triglicerydów.

Tabela 2

Właściwości fizykochemiczne i paliwowe wskaźniki użytkowe: olejów roślinnych, produktów ich pirolizy i transestryfikacji metanolem oraz mineralnego paliwa dieslowego letniego DL (No-2 D wg ASTM) [4, 5, 7, 10, 20 + 24, 27, 28, 43 + 45]

Lp.	Parametr	Paliwo dieslowe DL	Oleje roślinne		
			niezmiennione	produkty pirolizy	produkty transestryfikacji
1	Gęstość w temp. 15°C, g/cm ³	0,82 – 0,86	0,91 – 0,93	–	0,88 – 0,89
2	Lepkość kinematyczna w temp. 40°C, mm ² /s	ok. 2 – 2,82	31 + 36 (ok. 50 [4])	10,2	ok. 4 – ok. 7
3	Liczba cetanowa	45 – 52	32 – 39	–	45 – 52
4	Indeks cetanowy	40 – 50	38 – 39	43	42 – 51,6
5	Wartość opałowa, MJ/kg	43 – 46	36 – 40	ok. 40	38 – 40
6	Temperatura, °C:				
7	– początku wrzenia	176 – 200	340 – 356	–	ok. 310 – 323
8	– końca wrzenia	323 – 334	680 – 683	–	ok. 350 – 360
9	– mętnienia	(-14) + (-16) (-19 [5])	ok. (-10) + (+10)	–	ok. 0
10	– zestalania	(-22) + (-34)	(-16) + (-3)	–	ok. (-7) + (-2)
11	– płynięcia	(-14)	–	–	0 – 2
12	– zablokowania zimnego filtra	< 0 + (-18)	(+5) + (+20)	–	(-15) + (-2)
13	– zapłonu	55 (40 [10]) + 78	300 (240 [10]) + 330	–	127 + 155 (171 [5])
14	Koks wg Conradsona, % wag.	< 0,35	0,01 – 0,27	0,45	0,01 – 0,41
15	Zawartość, % wag.:				
16	– siarki	0,14 – 0,5	ok. 0,01	< 0,005	< 0,05
17	– popiołu	0,001 – 0,01	0,01 – 0,12	0,12	< 0,01 – 0,12
18	– wody	–	0 ^{oo} , 0,05 – 0,14 ^{**}	–	< 0,01 – 0,12
19	– fosfatydów	–	0,46 – 0,97	–	–
20	Zawartość fosforu, ppm	–	0,0062 – 0,007	–	< 0,1
21	Zawartość cząstek stałych, mg/100 cm ³	0,39	–	–	5,61

^{oo} * oleje odszlamowane, ** oleje rafinowane

Mniejsza lotność, większe wartości temperatur: wrzenia, mętnienia, zestalania i zapłonu oraz przede wszystkim większa lepkość olejów roślinnych wynikają z ich dużo większej średniej masy molowej oraz także z obecności w cząsteczkach triglicerydów atomów tlenu skłonnych do uczestniczenia w tworzeniu wiązań wodorowych, co dodatkowo bardzo znacznie zwiększa wielkość cząsteczek.

Oleje roślinne zawierają znikomą ilość związków siarkowych, zawierają natomiast pewne ilości związków fosforu i azotu (tab. 3).

Tablica 3

Analiza elementarna mineralnego oleju napędowego letniego (No-2 D wg ASTM) [7, 21] i surowych olejów roślinnych (sojowego, słonecznikowego, arachidowego i bawełnianego) [21]

Lp.	Pierwiotek	Zawartość, % wag.	
		w mineralnym oleju napędowym	w olejach roślinnych
1	Węgiel	86,5 - 86,6	76,8 - 77,5
2	Wodór	12,8 - 13,2	11,3 - 11,8
3	Tlen	0	10,5 - 11,0
4	Azot	0	0,003 - 0,035 (0,001) ^a
5	Siarka	0,14 - 0,3	0,01
6	Fosfor	0	0,007 - 0,062 (0) ^a
7	Stosunek ilościowy C/H	6,56 - 6,76	6,5 - 6,74

^a wartości dla olejów rafinowanych

Większa, w porównaniu z mineralnym olejem napędowym, reaktywność olejów roślinnych – co jest niezwykle istotne jeśli chodzi o proces spalania w silniku, przechowywanie i transport – wynika z obecności w ich strukturze reaktywnych ugrupowań estrowych (bardzo podatnych na przykład na hydrolizę) i wiązań podwójnych wykazujących dużą skłonność do przyłączenia tlenu (autooksydacja) i polimeryzacji.

Obecność w olejach takich pierwiastków jak: tlen i azot oraz wiązań podwójnych i wolnych kwasów tłuszczowych ma bardzo istotny wpływ na ich właściwości użytkowe jako paliwa silnikowego [7]. Sprawność na przykład energetyczna silnika wysokoprężnego z pośrednim wtryskiem paliwa zasilanego olejem roślinnym jest większa niż zasilanego paliwem ropopochodnym [7]. Tłumaczy się to tym [7], że proces spalania z pośrednim wtryskiem paliwa zapoczątkowany zostaje w komorze wstępnego spalania, w której stosunek powietrza do paliwa jest ekstremalnie wysoki. Obecność tlenu po stronie paliwowej powoduje dalszy wzrost początkowej szybkości spalania [7].

Zarówno w silniku z pośrednim jak i bezpośrednim wtryskiem paliwa stwierdzono dużą wrażliwość procesu spalania na obecność azotu pochodzenia proteinowego [7]. Wpływ ten jest negatywny [7]. Ze wzrostem zawartości azotu zmniejsza się sprawność energetyczna silnika [7]. Duża zawartość wiązań podwójnych przy dużym stosunku reszt kwasów linolenowego i linolowego jest korzystna tak ze względu na zwiększoną sprawność energetyczną jak i lepsze spalanie [7].

Z drugiej strony, duża zawartość wiązań podwójnych, zwłaszcza w strukturze kwasu linolenowego powoduje występowanie problemów związanych z rozcieńczeniem i żelowaniem oleju smarowego w skrzyni korbowej silnika oraz karbonizacją i zapiekaniem różnych elementów silnika i układu zasilania paliwem [7].

Zasilane olejami roślinnymi silniki wysokoprężne wykazują moc porównywalną do zasilanych olejami napędowymi, pochodnymi ropy naftowej i nieco większe (5 - 15%) własności zużycie paliwa (tab. 8). Liczba cetanowa i indeks cetanowy olejów roślinnych są mniejsze od wartości tych wielkości dla ropopochodnych olejów napędowych o około 5 - 25% (tab. 2) i były one wielokrotnie wyznaczane i obliczane [43].

Zastosowaniem niezmiennych olejów roślinnych do napędzania silników wysokoprężnych zajmowali się między innymi: *Ryan, Dodge i Callahan* [7], *Strayer, Blake i Craig* [10], *Peterson, Auldi Korus* [4], *Klopfenstein i Walker* [12], *Engler, Johnson, Lepori i Yarbrough* [13]. W pracach tych autorów cytowana jest też pokaźna liczba niedostępnych dla autora niniejszego artykułu opracowań na ten temat.

Uzyskiwane wyniki zależą od rodzaju oleju i stopnia jego oczyszczenia, rodzaju silnika, jego konstrukcji, pojemności, liczby cylindrów, szybkości obrotów, sposobu zasilania i chłodzenia oraz warunków jego pracy (obciążenia, czasu eksploatacji, temperatury otoczenia).

Na podstawie tych, niekiedy dość zróżnicowanych doniesień, można stwierdzić, że w łagodnych warunkach pracy (małe obciążenia, temperatura otoczenia powyżej 10°C) i przy braku dostatecznej podaży paliwa konwencjonalnego niezmiennione, oczyszczone oleje roślinne mogą być – bez obawy uszkodzenia elementów silnika – stosowane do krótkotrwałego zasilania wolnoobrotowych silników wysokoprężnych wyposażonych w komorę wstępnego spalania, jak np. silniki okrętowe, traktory i inne maszyny rolnicze [4, 7, 10, 13, 16]. (Oleje nieoczyszczone są tutaj nieprzydatne [13]). Zdecydowanie nie nadają się one jednak do stosowania w nowoczesnych szybkoobrotowych silnikach z bezpośrednim wtryskiem paliwa [3, 4, 7, 10, 11, 13, 20, 22, 24, 36].

Podstawowymi problemami występującymi podczas stosowania niezmiennych olejów roślinnych jako paliwa silnikowego są [3, 4, 7, 10 + 24]:

- zatykanie (blokowanie) filtrów paliwowych
- karbonizacja dysz wtrysku paliwa i ich zatykanie oraz przedwczesne zużywanie końcówek dysz (tętel) wtryskowych, wtrysk następczy
- powstawanie nagarów węglowych (zawęglanie, karbonizacja) i odkładów polimerowych na zaworach zwłaszcza wydechowych, powierzchniach czolowych tłoków i w rowkach pierścieni tłokowych
- nadmierne rozcieńczenie i żelowanie silnikowego oleju smarowego oraz osadzanie się większych ilości szlamów w skrzyni korbowej silnika
- niecałkowite spalanie paliwa i głośna praca silnika. Zjawiska te prowadzą do stosunkowo szybkiego obniżenia mocy silnika i zużycia poszczególnych elemen-

tów i mogą prowadzić do całkowitego jego zablokowania.

Przyczyną tych niekorzystnych zjawisk jest duża lepkość olejów i ich chemiczna reaktywność [10, 13, 15, 19, 24]. Duża lepkość utrudnia dokładne rozpylenie (atomizację) paliwa, co uniemożliwia jego całkowite spalanie [7, 11, 16, 23]. Skłonność olejów do reakcji chemicznych, takich jak: hydroliza, polimeryzacja i utlenianie dodatkowo pogarsza warunki spalania i prowadzi do gromadzenia się osadów w różnych częściach układu zasilającego i innych elementów konstrukcyjnych silnika [4, 7, 11].

Za powstawanie części stałych odpowiedzialna jest w dużym stopniu obecność w oleju reszt glicerynowych, które poprzez stadium akroleiny mogą być przekształcane w stały polimer diacrylu [36].

Istnieje kilka możliwości zmniejszenia lepkości oleju roślinnego dla celu użycia go jako materiału pędnego w silnikach wysokoprężnych:

- ogrzanie oleju do temperatury, w której jego lepkość zmniejszy się do wartości wymaganej [4, 7, 10, 13]
- pirolityczny rozkład oleju (kraking, hydrokraking) [22]
- sporządzenie mikroemulsji oleju z małowcząsteczkowymi alkoholami [20 + 22]
- rozcieńczenie oleju innym materiałem pędnym o małej lepkości, np. mineralnym olejem napędowym [4, 11, 14] lub etanolem [10]
- konwersja triglicerydów do prostych estrów wyższych kwasów tłuszczowych i małowcząsteczkowych alkoholi jednowodorotlenowych, najczęściej metylowego [3, 5, 6, 8, 12, 16 + 18, 23 + 34, 36 + 38, 40, 41].

Obszerne badania nad polepszeniem warunków rozdrobnienia paliwa olejowego przez wstępne jego ogrzanie przeprowadzili Ryan, Dodge i Callahan [7]. Zbadano cztery rodzaje olejów o trzech różnych stopniach oczyszczenia, które testowano w dwóch różnych silnikach z bezpośrednim i pośrednim wtryskiem paliwa obydwu turboładowanych [7]. Po ogrzaniu tych olejów do temperatury 145°C ich lepkość zmniejszyła się do wartości około 4 centistokesów, która to wartość jest do zaakceptowania [7]. Podobne wartości zmiany lepkości z temperaturę przedstawiają Peterson i współautorzy [4] i Strayer et. al. [10] (tab. 4). Poza znacznym polepszeniem charakterystyki rozpyłowej oleju, z podgrzaniem do temperatury 145°C zwiększa się jego, podobnie zresztą jak mineralnego oleju napędowego, liczba cetanowa (np. liczba cetanowa odszlamowanego oleju sojowego zwiększa się z 36,6 w temp. 38°C do 39,3 w temp. 145°C [7]. Jednak wszystkie testowane oleje (sojowy, słonecznikowy, arachidowy i bawełniany) wykazują w dalszym ciągu tendencję do karbonizacji w dyszach wtryskowych paliwa, przy czym najmniejszą skłonność w krótkoterminowym teście wykazuje częściowo uwodorniony olej sojowy [7]. Silnik z pośrednim wtryskiem paliwa jest, w przeciwieństwie do silnika z wtryskiem bezpośrednim, mało wrażliwy na rodzaj oleju i stopień jego oczyszczenia [7].

Tablica 4

Wpływ temperatury na lepkość niektórych olejów roślinnych [4, 7, 10]

Lp.	Rodzaj oleju	Lepkość kinematyczna, mm ² /s w temperaturze, °C			
		20	40	100	145
1	Sojowy	65,8	32,23	7,66	ok. 4
2	Słonecznikowy	65,7	30,96	7,55	ok. 4
3	Bawełniany	76,4	34,89	8,03	ok. 4
4	Arachidowy	80,0	36,33	8,22	ok. 4
5	Szafranowy	67,0	34,0	8,0	ok. 4
6	Rzepakowy - jary	75,0	35,0	-	-
7	Rzepakowy - ozimny	86,0	45,0	9,0	ok. 5

Ryan i współautorzy [7] zarekomendowali też wstępną specyfikację dla roślinnego paliwa dieslowego, w której określają między innymi maksymalną wielkość stopnia nienasylenia i optymalny stosunek reszt kwasów: linolowego i linolenowego z limitowaniem zawartości tego drugiego [7]. Innymi słowy stwierdzili oni [7], że nie jest pożądany duży stopień polinienasylenia. W wyniku przeprowadzonych badań ustalono ranking czterech testowanych olejów od najlepszego do najgorszego: sojowy, słonecznikowy, arachidowy i z nasion bawełny, stwierdzając przy tym, że oleje rafinowane są dla celów paliwa silnikowego zdecydowanie lepsze od surowych [7].

Tablica 5

Skład grupowy paliwa dieslowego letniego No-2 D wg ASTM [21, 22] i produktów pirolizy oleju sojowego [21]

Lp.	Grupa związków	Zawartość, % wag.	
		w paliwie dieslowym No-2 D	w produktach pirolizy oleju sojowego
1	Parafiny	81,1	31,3
2	Olefny	0,0	28,3
3	Diolefny	0,0	9,4
4	Inne nienasycone	-	5,5
5	Aromaty	18,9	2,4
6	Kwasy karboksylowe	-	12,2
7	Niezidentyfikowane	-	10,9

Innym ze sposobów zmniejszenia lepkości oleju jest jego pirolityczny rozkład [22]. Piroliza (termiczny kraking) polega na rozerwaniu wiązań chemicznych, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia rozmiarów cząsteczek. Schwab et. al. [22] poddali termicznemu rozkładowi olej sojowy ogrzewając go w powietrzu i oddestylowując powstałe produkty. Skład tych produktów zamieszczono w tablicy 5, a ich właściwości paliwowe w tablicy 2. Jak widać z danych zamieszczonych w tablicy 5, skład produktu pirolizy oleju sojowego różni się znacznie od składu oleju napędowego pochodzenia petrochemicznego przede wszystkim z uwagi na niewielką zawartość węglowodorów aromatycznych, co jest korzystne i bardzo dużą zawartość węglowodorów nienasyconych i kwasów karboksylowych co jest niekorzystne. Wartość opałowa produktu pirolizy jest podobna do wartości opałowej niezmiennego oleju i około 10% mniejsza od tej wartości dla konwencjonalnego paliwa dieslowego. Indeks cetanowy zaś produktu pirolizy jest większy od indeksu oleju niezmiennego i mieści się w granicach wymaganych dla paliwa dieslowego

(tab. 2). Lepkość uzyskiwanego w ten sposób paliwa pozostaje niestety w dalszym ciągu znaczna (czterokrotnie do pięciokrotnie większa od optymalnej).

Układy mikroemulsyjne

Kolejną propozycję zmiany paliwowo niekorzystnych własności fizycznych olejów roślinnych (głównie lepkości) stanowią układy mikroemulsyjne [20 + 22]. Mikroemulsją określa się koloidalną równowagę dyspersyjną optycznie izotropowych płynnych mikrostruktur o wymiarach od 1 do 150 nm, tworzącą się spontanicznie z dwóch zwykle niemieszających się cieczy [20, 22]. Są to termodynamicznie stabilne układy micelarne mogące powstawać bez lub w obecności jednego lub większej liczby amfifili jonowych lub niejonowych [20, 22]. Zięjewski et. al. [20] zbadali właściwości użytkowe olejowego mikroemulsyjnego paliwa dieslowego składającego się z oleju słonecznikowego, alkoholu etylowego i n-butanolu. Badania przeprowadzono z czterocylindrowym silnikiem wysokoprężnym Allison-Chalmers Model 4331 o pojemności 3,28 l i stopniu sprężania 14,5:1 z bezpośrednim wtryskiem paliwa i turboladowanym w 200-godzinny laboratoryjny test screeningowy wg EMA (Engine Manufacturer's Association) rekomendowanym przez Komitet Paliw Alternatywnych tego zrzeszenia [20]. Stwierdzono [20] występowanie szeregu problemów, m. in.: niecałkowite spalanie paliwa, początkowo znaczne rozcieńczenie oleju smarowego w skrzyni korbowej silnika, a następnie nienormalny wzrost jego lepkości, silne zawęglenie: czołowych płaszczyzn tłoków, rowków pierścieni tłokowych i otworów wtryskowych paliwa

oraz ich zatykanie. Autorzy [20] nie rekomendują więc tej mikroemulsji jako paliwa dla silników Diesla z bezpośrednim wtryskiem paliwa, zwłaszcza przy długim czasie pracy.

W przeciwieństwie do powyższego, mikroemulsja złożona z: 52,7% oleju sojowego, 13,3% metanolu, 33,3% n-oktanolu i 1% polepszacza liczby cetanowej z łatwością przeszła dwustugodzinny test EMA [22].

Olejowe paliwo mikroemulsyjne ma, ze względu na znaczną zawartość alkoholu, mniejszą wartość opałową tak od mineralnego oleju napędowego jak i od wyjściowego oleju roślinnego. Jednak alkohol zawarty w mikroemulsji wykazuje, ze względu na swe duże utajone ciepło parowania, korzystne działanie obniżające temperaturę w komorze spalania, co zmniejsza procesy karbonizacji i zapiekania końcówek dysz wtryskowych [21, 22].

Tablica 6

Właściwości olejowego paliwa mikroemulsyjnego [20 + 22]

Lp.	Parametr	Mikroemulsja według:		
		Zięjewski et. al. ^a	Goering et. al. ^b	Schwab et. al. ^c
1	Lepkość kinematyczna w temp. 38/40 °C, mm ² /s	6,31	4,03	4,2 - 5
2	Liczba cetanowa	25	34,7	-
3	Temperatura zapłonu, °C	27	28,3	-
4	Wartość opałowa, MJ/kg	33,59	41,263	-

^a 53,3% obj. oleju sojowego, 33,5% butanolu-1, 13,3% etanolu

^b 50% obj. paliwa dieslowego No-2 D wg ASTM, 25% alkalicznie rafinowanego oleju sojowego, 20% butanolu-1, 1,5% etanolu

^c ok. 35% obj. oleju sojowego, ok. 30% metanolu, ok. 35% mieszaniny butanolu-1 lub heksanolu-1, lub oktanolu-1 i polioxyetylenowanego alkoholu laurylowego [C₁₂H₂₆(C₂H₄O)_nOH]

Tablica 7

Właściwości fizykochemiczne i wskaźniki użytkowe opartych na olejach roślinnych paliw mieszanych (hybrydowych) [4, 23, 24, 26, 28]

Lp.	Parametr	Mieszanina paliwowa według:				
		Yustaf Ali et. al. [24] ^a	Durn et. al. [23] ^b	Wiślicki [26] ^c	Boś et. al. [28] ^d	Peterson et. al. [4] ^e
1	Gęstość w 15°C, g/cm ³	0,8392 - 0,8577	-	0,830	0,824 - 0,832	0,86 - 0,9
2	Lepkość w 40°C, cSt	1,97 - 2,87	2,83 - 3,50 (1,79 - 2,7) ^f	2,1	2,16 - 2,35	10 - 15
3	Liczba cetanowa	-	-	48	-	-
4	Indeks cetanowy	48,28 - 56,34	-	-	48,5 - 50,2	-
5	Wartość opałowa, MJ/kg	34,096 - 43,616	-	-	-	41,2 - 43,8
6	Temperatura, °C:					
7	- początku wrzenia	77 - 183	-	-	-	-
8	- końca wrzenia	335 - 353	-	-	-	-
9	- mętnienia	(-11) + 8	(-15) + (-5)	(-7)	-	-
10	- zestalania	(-16) + 3	(-24) + (-8)	-	-	-
11	- topnienia	(-10) + 9,5	-	-	-	-
12	- plynienia	-	(-14) - (-11) ((-27) - (-18)) ^g	-	-	-
13	- zapłonu	27 + 66	-	48	55 - 56	-
14	- zablokowania zimnego filtra	-	(-12) - (-9) ((-19) - (-14)) ^g	< (-8)	(-5) - (-23) ^h	-
15	Koks wg Conradsona, % wag.	0,03 - 0,5	-	0,04	0,05	-
16	Zawartość:					
17	- starki, % wag.	< 0,05 - 0,15	-	0,1	0,12 - 0,14	-
18	- cząstek stałych, mg/cm ³	1,39 - 8,17	-	-	-	-

^a wartości skrajne dla mieszanek: 65/35 estry metylowe oleju sojowego (MES) lub olejowych kwasów tłuszczowych (MET)/etanol (E), 80 - 60/20 - 40 No-2 D wg ASTM (DL)/MET, 80 - 60/13 - 28/7 - 14 DL/MET/MES/E, 80 - 60/8,5 - 13/6,5 - 13/7 - 14 DL/MET/MS/E

^b wartości skrajne dla mieszanek: 50 - 90/10 - 50 DL/MES lub mieszaniny 5 - 30 MET i 95 - 70 MES,

^c 50 - 90 olej napędowy No-1 D wg ASTM (DZ) i 10 - 50 mieszaniny 20/80 MET/MES

^d wartości dla mieszanek: DL/estry metylowe oleju rzepakowego (MER) 95/5

^e wartości dla mieszanek jak ^c,

^f składnik mieszanek DZ

^g wartości skrajne dla mieszanek: 50 - 70/50 - 30 olej rzepakowy ostry/DL

Pozytywne efekty stosowania estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego do zasilania szybko- i wolnoobrotowych silników wysokoprężnych, zainstalowanych w samochodach osobowych, ciężarowych i ciągnikach rolniczych, uzyskano w badaniach hamowniano-eksploatacyjnych przeprowadzonych w Instytucie Lotnictwa w Warszawie [26] (tab. 7, 9 i 10). W stosunku do mineralnego oleju napędowego stwierdzono między innymi obniżenie mocy nominalnej i maksymalnego momentu obrotowego o ok. 6 – 9% przy tego samego rzędu większym zużyciu paliwa. Niższa o ok. 5% była temperatura spalin, zadywienie zaś spalin było mniejsze o ok. 50 – 60% i znacznie poniżej wartości dopuszczalnej [26]. Dużej poprawie uległy też właściwości ekologiczne spalin. Emisja tlenku węgla zmniejszyła się o ok. 8%, cząstek stałych o ok. 20%, a węglowodorów o ok. 18 – 38% [26]. Zwiększeniu uległa natomiast emisja tlenków azotu, o ok. 3% [26]. Paliwo to bez dodatku depresatorów obniżających temperaturę krzepnięcia może być stosowane w temperaturach otoczenia powyżej minus 13°C do zasilania silników ciągnikowych wyposażonych w dodatkowe urządzenia rozruchowe (świece; płomieniowe, żarowe itp.) [26].

Tablica 10

Względna emisja składników spalin silników wysokoprężnych zasilanych estrami metylowymi oleju rzepakowego w stosunku do zasilanych olejem napędowym pochodzenia mineralnego, obliczone na podstawie wyników przedstawionych w pracach [8, 26, 28]

Lp.	Składnik spalin	Emisja względna stwierdzona w warunkach testu						
		EURO 2		US 13MC		ECE R49		AGA
		A	B	C	D	B	E	D
1	Tlenek węgla	0,88	0,68	0,34	0,74	0,57	0,86	ok. 0,9
2	Węglowodory	0,53	0,83	0,875	0,77	0,82	0,66	0,72
3	Tlenki azotu	1,06	0,96	1,15	1,09	1,03	1,2	0,93
4	Cząstki stałe	0,66	0,42	-	0,62	0,32	0,58	0,95
5	Zadywienie	0,28	0,54 – 1,04*	0,43	-	-	-	-

A – wyniki uzyskane w firmie Mercedes wg [8]

B – wyniki uzyskane dla silnika XUD9A firmy Citroen [26]

* – uzyskane w warunkach testu ECE Reg 24 – wartość niższa po ogólnym przebiegu silnika 3 tys. km / 3 tys. km, wartość wyższa 127 tys. km / 3 tys. km

C – wyniki uzyskane dla silnika Citroen XUD9 wg [28]

D – wyniki uzyskane dla silnika Citroen MWM wg [28]

E – wyniki uzyskane dla francuskiego autobusu RVI PR 1002 w laboratoriach UTAC wg [28]

Estry metylowe kwasów tłuszczowych olejów roślinnych są też proponowane jako składniki paliw hybrydowych i takie rozwiązanie jest najczęściej stosowane w praktycznej dystrybucji paliw silnikowych opartych na olejach roślinnych [5, 8, 28]. Szczegółowe wyniki badań niskotemperaturowych własności takich paliw przedstawili Yusuf Ali [24] i Dunn [23] ze współautorami oraz Wiślicki [26], a także Boś, Pałęcki i Kiezel [5]. Wybrane najważniejsze wyniki z tych prac przedstawiono w tablicy 7. Wiślicki [26] przedstawił ponadto wyniki eksploatacyjnych badań silnikowych mieszanek złożonych z 5% obj. estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego i 95% obj. ropopochodnego oleju napędowego, które wykazały możliwość powszechnego stosowania tego paliwa do temperatury otoczenia minus 20°C.

Aspekty ekologiczne

Zagadnieniem ogromnej wagi są ekologiczne aspekty pozyskiwania i stosowania odnawialnego, alternatywnego paliwa dieslowego w postaci olejów roślinnych i ich pochodnych.

Generalnie można chyba stwierdzić, że wykorzystywanie olejów roślinnych i ich pochodnych jako paliwa jest, podobnie zresztą jak alkoholu etylowego, pośrednim wykorzystaniem energii słonecznej. Trudno też przecenić w tym wypadku, prawie zamknięty obieg dwutlenku węgla. W procesie biosyntezy oleju następuje, przy udziale energii słonecznej, asymilacja dwutlenku węgla w takiej ilości w jakiej później wydzielany on jest podczas spalania paliwa w silniku. Pewne, dość znaczne ilości dwutlenku węgla emitowane są do atmosfery podczas uprawy rośliny i jej wzrostu, jednak w ogólnym bilansie ilość emitowanego do atmosfery dwutlenku węgla jest dwukrotnie mniejsza przy stosowaniu paliwa pochodzenia roślinnego niż mineralnego [8]. Jest to sprawa niezwykle ważna w dobie niesłychanego wzrostu akumulacji dwutlenku węgla w atmosferze (efekt cieplarniany) i wprowadzenia w skali światowej limitów jego emitowania [5, 8]. Wszyscy zajmujący się olejową problematyką paliwową zgodnie stwierdzają [5, 6, 8, 10, 15, 19, 22 + 24, 27, 28, 36] zmniejszenie, w stosunku do mineralnego oleju napędowego, emisji tlenku węgla, dwutlenku siarki, węglowodorów (zupełny brak silnie rakotwórczych policyklicznych węglowodorów aromatycznych [27,36]) i cząstek stałych oraz zadywienia spalin wydalanych z silników wysokoprężnych. Nieznacznie większa jest tylko emisja tlenków azotu (tab. 9 i 10).

Nie tylko jednak sprawa emisji substancji szkodliwych stanowi atut w stosowaniu biopaliwa w aspekcie ochrony środowiska, lecz m. in. także ich biologiczna odbudowywalność. Istnieje wiele zastosowań, w których bazujące na triglicerydach paliwa dieslowe są użyteczne z mandatem, że w formulacji nie ma składników pochodzących z ropy naftowej [23]. Jednym z przykładów jest zastosowanie w żegludzie – z uwagi na możliwość wycieku paliwa, zadywienie i odór spalin [23]. Innym przykładem jest górnictwo podziemne [23]. Duże znaczenie ekologiczne ma pozyskiwanie – w procesie transestryfikacji olejów – dużych ilości gliceryny pozwalających, przy odpowiedniej skali produkcji BIODIESLA, na zaprzestanie jej syntezy nieekologiczną metodą chlorową. Dużą zaletą roślinnego paliwa dieslowego jest możliwość jego wytwarzania w małej skali, bezpośrednio w gospodarstwie rolnym [15, 19, 46].

Aspekty ekonomiczne

Jeśli chodzi o stronę ekonomiczną zagadnienia, to kalkulacje oparte na wynikach studiów przeprowadzonych w różnych krajach pozwoliły stwierdzić [10], że stosunek energii uzyskanej podczas spalania w silniku do włożonej dla wytworzenia np. niskoerukowego oleju rzepakowego zawiera się w przedziale od 3:1 do 5:1, podczas gdy ten sam stosunek dla etanolu wytworzonego z biomasy na drodze fermentacji wynosił od

1:1 do 1,6:1. Pomimo tego jednym z głównych czynników restrykcyjnych stosowania estrów metylowych kwasów tłuszczowych olejów roślinnych jako alternatywnego paliwa silnikowego jest koszt ich wytwarzania [5, 18, 22, 27, 28]. Nie jest obecnie możliwe wytwarzanie tych estrów przy takich samych kosztach jak wytwarzanie oleju napędowego pochodzenia mineralnego [27]. Przeprowadzone obliczenia [27] dla zbiorów rzepaku w 1990 r. wykazały, że przy wszystkich możliwych subwencjach, cena rynkowa jednego litra metylowych estrów kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego była o 10 – 20 fenigów wyższa od ceny jednego litra paliwa pochodzenia petrochemicznego [27].

Koszty produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych olejów roślinnych zależą od wielkości tej produkcji i w 1995 r. wahały się od 0,57 DEM/l przy produkcji 1540 t/r; 0,14 – 0,19 DEM/l przy 40 tys. t/r i 0,11 – 0,16 DEM/l przy 100 tys. t/r [27]. W warunkach krajowych problemem rynku wewnętrznego pozostaje na razie wysoka cena oleju rzepakowego i wytwarzanych z niego w skali ułamkowo-technicznej estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych [5, 28].

Streszczenie

W części II, omówiono: transestryfikację oraz aspekty ekologiczne i ekonomiczne pozyskiwania i stosowania odnawialnego, alternatywnego paliwa dieslowego w postaci olejów roślinnych i ich pochodnych.

W części I opublikowanej w *Chemiku* 3/2001, s. 59 omówiono: oleje roślinne, układy mikroemulsyjne i mieszanki paliwowe.

Literatura

1. Kobzińska K.: Kamienie milowe na drodze rozwoju chemii w mijającym tysiącleciu. *Przem. Chem.* 2000, **79**, nr 1, 21.
2. Wielka Encyklopedia Powszechna PWN. Warszawa 1966, T. 3.
3. Noureddini H., Harkey D., Medkonduru V.: A continuous process for the conversion of vegetable oils into biodiesel. *Liq. Fuel Ind. Prod. Renewable Resour., Proc. Liq. Fuel Conf.*, 3 rd 1996, 83 – 94. Edited by Cundiff, John S. American Society of Agricultural Engineers: St. Joseph, Michigan USA.
4. Peterson C. L., Auld D. L., Korus R. A.: Winter Rape Oil Fuel for Diesel Engines: Recovery and Utilization. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1983, **60**, nr 8, 1579 – 1587.
5. Boś S., Pałeczki K., Kieźel L. J.: Produkcja oleju napędowego BIODIESEL w Polsce i na świecie oraz jej uwarunkowania ekologiczno-ekonomiczne. Materiały Konferencyjne: Ekologiczno-ekonomiczne aspekty produkcji oleju napędowego BIODIESEL. Szklarska Poręba 03.1998, 41 – 64.
6. Clark S. J., Wagner L., Schrock M. D., Piennar P. G.: Methyl and Ethyl Soybean Esters as Renewable Fuels for Diesel Engines. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1984, **61**, nr 10, 1632 – 1637.
7. Ryan T. W., Dodge L. G., Callahan T. J.: The Effects of Vegetable Oil Properties on Injection and Combustion in Two Different Diesel Engines. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1984, **61**, nr 10, 1610 – 1619.
8. Łukasik Z.: Biopaliwa – stan obecny i perspektywy rozwoju. *Nafta-Gaz* 1997, **66**, nr 7 – 8, 332 – 336.
9. Bednarek E., Małyńska J., Kossowicz L.: Wykorzystanie alkoholu etylowego w paliwach silnikowych reformulowanych. *Przem. Chem.* 1997, **76**, nr 3, 85 – 86.
10. Strayer R. C., Blake J. A., Craig W. K.: Canola and High Erucic Rapeseed Oil as Substitutes for Diesel Fuel: Preliminary Tests. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1983, **60**, nr 8, 1587 – 1592.
11. Ziejewski M., Kaufman K. R.: Laboratory Endurance Test of a Sunflower Oil Blend in a Diesel Engine. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1983, **60**, nr 8, 1567 – 1573.
12. Klopfenstein W. E., Walker H. S.: Efficiencies of Various Esters Of Fatty Acids as Diesel Fuels. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1983, **60**, nr 8, 1596 – 1598.
13. Engler C. R., Johnson L. A.: Effects of Processing and Chemical Characteristics of Plant Oils on Performance of an Indirect-Injection Diesel Engine. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1983, **60**, nr 8, 1592 – 1596.
14. Adams C., Peters J. F., Rand M. C., Schroer B. J., Ziemke M. C.: Investigation of Soybean Oil as a Diesel Fuel Extender: Endurance Tests. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1983, **60**, nr 8, 1574 – 1579.
15. Walisiewicz-Niedbalska W., Szczepańska H., Golec W.: Estry metylowe kwasów tłuszczowych jako nowy surowiec w produkcji pochodnych tłuszczowych. *Przem. Chem.* 1989, **68**, nr 12, 533 – 534.
16. Nye M. J., Williamson T. W., Deshpande S., Schrader J. H., Yurkewich T. P., French C. L.: Conversion of Used Frying Oil to Diesel Fuel by Transesterification: Preliminary Tests. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1983, **60**, nr 8, 1598 – 1601.
17. Freedman B., Pryde E. H., Mounts T. L.: Variables Affecting the Fields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1984, **61**, nr 10, 1638 – 1643.
18. Harrington K. J., D'Arcy-Evans C.: A Comparison of Conventional and In situ Method of Transesterification of Seeded Oil from a Series of Sunflower Cultivars. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1985, **62**, nr 6, 1009 – 1013.
19. Pryde E. H.: Vegetable Oils as Fuel Alternatives – Symposium Overview, *Vegetable Oils as Fuel Alternatives*, Chicago 8 – 12 May 1983. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1984, **61**, nr 10, 1609 – 1610.
20. Ziejewski M., Kaufman K. R.: Diesel Engine Evaluation of a Nontoxic Sunflower Oil-Aqueous Ethanol Microemulsion. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1984, **61**, nr 10, 1620 – 1626.
21. Goering C. E., Try B.: Engine durability Screening Test of a Diesel Oil/Soy Oil/Alcohol Microemulsion Fuel. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1984, **61**, nr 10, 1627 – 1632.
22. Schwab A. W., Bagby M. O., Freedman B.: Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* 1987, **66**, 1372 – 1378.
23. Durvi R. O., Bagby M. O.: Low Temperature Properties of Triglyceride-Based Diesel Fuels: Transesterified Methyl Esters and Petroleum Middle Distillate/Ester Blends. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1995, **72**, nr 8, 895 – 904.
24. Ali Yusuf, Hanna M. A., Cuppett S. L.: Fuel Properties of Tallow and Soybean Oil Esters. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1995, **72**, nr 12, 1557 – 1564.
25. Freedman B., Butterfield R. O., Pryde E. H.: Transesterification Kinetics of Soybean Oil. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1986, **63**, nr 10, 1375 – 1380.
26. Wiślicki B.: Badania oleju napędowego biodiesel. Materiały Konferencyjne 03.1998, 22 – 40.
27. Gutsche B.: Technologie der Methylesterherstellung – Anwendung für die Biodieselproduktion. *Fett/Lipid* 1997, **99**, nr 12, 418 – 427.
28. Boś S., Kieźel L. J.: Biokomponenty w paliwach silnikowych na Dolnym Śląsku. *Nowator* 1994, nr 12, 11 – 15.
29. Matyschok H., Kieźel L. J., Hojniak M.: Chromatograficzna (CGC) analiza oleju rzepakowego (OR) i produktów jego transestryfikacji metanolem (MER). *Chemik* 1999, **52**, nr 1, 6 – 10.
30. Fabisz E., Morawski I.: Badania nad wytwarzaniem est-

Alternatywne paliwo dla silników wysokoprężnych. Część II^{*)}

Dr inż. Helmut MATYSCHOK

Institut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych, Politechnika Wrocławska

Transestryfikacja

Proces przeestryfikowania (transestryfikacji) triglicerydów dla celów paliwowych polega na reakcji oleju z alkoholem, najczęściej metylowym lub etylowym, w obecności odpowiedniego katalizatora, w wyniku czego powstają estry metylowe lub etylowe kwasów tłuszczowych, których reszty występują w oleju, i gliceryna. Po prostej operacji rozdzielenia i oczyszczania uzyskuje się produkt pozbawiony ujemnych cech paliwowych wyjściowego oleju o trzykrotnie zmniejszonej masie molowej, ośmiokrotnie mniejszej lepkości i większej lotności oraz paliwowych właściwościach użytkowych bardzo zbliżonych do właściwości paliwa dieslowego pochodzenia mineralnego, a często, np. pod względem liczby cetanowej i ekologicznym, je przewyższającym.

Szczegóły na temat transestryfikacji olejów roślinnych przedstawione zostaną w kolejnej publikacji [47].

Podstawowe właściwości fizykochemiczne i paliwowe wskaźniki użytkowe indywidualnych estrów wyższych kwasów tłuszczowych i estrów metylowych kwasów tłuszczowych olejów roślinnych przedstawiono w tablicach 2 i 8.^{**)}

Transestryfikacja olejów roślinnych została powszechnie zaakceptowana i w świecie istnieje wiele instalacji produkujących estrowe paliwo dieslowe, tzw. BIODIESEL [5, 8, 27], opracowane zostały normy [5, 29, 47] i prowadzona jest jego sprzedaż rynkowa [5, 8, 27, 28]. Według Gutsche'go [27], światowa zdolność produkcyjna instalacji wynosiła w 1997 r. 865 tys. t/r, a zdolność produkcyjna instalacji wówczas planowanych 750 tys. t/r. Wielkość produkcji BIODIESLA w Europie w roku 1996 wynosiła 472 tys. t/r, a zainstalowane moce produkcyjne – 752 tys. t/r [8].

Właściwości paliwowe indywidualnych estrów wyższych kwasów tłuszczowych określił Klopferstein i współautorzy [12]. W szeregu estrów metylowych kwasów nasyconych sprawność cieplna silnika jest odwrotnie proporcjonalna do długości łańcucha węglowodorowego. Wprowadzenie jednego wiązania podwójnego do reszty kwasowej skutkuje wzrostem tej sprawności. Dalsze zwiększenie stopnia nienasyceństwa nie ma istotnego wpływu na sprawność cieplną [12]. Sprawność cieplna silnika zasilanego większością badanych estrów jest większa od sprawności silnika zasilanego letnim paliwem dieslowym pochodzenia mineralnego (D-2 wg ASTM). Właściwe zużycie paliwa w szeregu indywidualnych estrów wyższych kwasów tłuszczowych kształtują się na ogół odwrotnie do osiągniętej sprawności

cieplnej silnika i dla większości z przebadanych estrów jest ono niewiele większe od wartości tej wielkości dla paliwa dieslowego D-2 [12].

Precyzyjne wartości własności paliwowych estrów metylowych, etylowych i butylowych kwasów tłuszczowych oleju sojowego podał Clark i współautorzy [6] (tab. 2 i 8). Estry te przeszły pomyślnie 200-godzinny test screeningowy EMA przeprowadzony na czterocylindrowym silniku John Deere Model 4239 TF o pojemności 3,917 l z bezpośrednim wtryskiem paliwa i turboładowanym. Z handlowymi dodatkami do paliw dieslowych wykazywały one właściwości bardzo zbliżone do oleju napędowego pochodzenia mineralnego z wyjątkiem zwiększonej zawartości zanieczyszczeń stałych powodujących zatykanie filtrów paliwowych [6]. Pomiar zużycia elementów silnika i układu wtrysku paliwa nie wykazały znaczących odchylenia od standardu. Nie stwierdzono też różnic w ilości powstałych w silniku osadów, różniły się one jednak w teksturze i kolorze (w przypadku estrów metylowych na powierzchniach tłoków silnika było więcej odłożonego węgla i żywicy) [6].

Nye i współautorzy [16] przetestowali estry metylowe, etylowe i butylowe otrzymane przez nich z oleju posmażalniczego. W półgodzinnych testach przeprowadzonych na: szybkoobrotowym silniku MWM Murphy Model D990 o mocy 11 kW przy 3600 obr./min. z bezpośrednim wtryskiem paliwa i wolnoobrotowym sześciocylindrowym silniku Perkin Model P6 o mocy 65 kW przy 2000 obr./min. z bezpośrednim wtryskiem paliwa nie zaobserwowano żadnych trudności związanych ze startem silnika w temp. 25°C i przebiegiem procesu spalania [16].

Tablica 9

Względne parametry eksploatacyjne ciągników Ursus 3512 i 2812 oraz silników STAR zasilanych estrami metyloowymi oleju rzepakowego w stosunku do zasilanych zimowym olejem napędowym IZ-35 pochodzenia mineralnego, obliczone na podstawie wyników pracy [26]

Lp.	Parametr	Ciągnik URSUS	Silnik STAR
1	Moc	0,912 – 0,976	1,06
2	Zużycie paliwa	1,06 – 1,164	1,06 – 1,08
3	Operacyjna wydajność orki	0,909 – 0,985	–
4	Zadymienie spalin	0,333 – 0,833	0,52 – 0,84
5	Temperatura spalin	–	0,95
6	Emisja: – tlenku węgla	–	0,92
	– cząstek stałych	–	0,80
	– węglowodorów	–	1,013
	– tlenków azotu	–	1,03

^{*)} Część I opublikowano w Chemiku 2001, 54, nr 3, s. 59.

^{**)} Tablice 2 i 8 zamieszczono w cz. I artykułu. Chemik 2001, 54, nr 3, s. 59. Numeracja tablic jest kontynuacją z części I artykułu.

Mieszanki paliwowe

Tablica 8

Najprostszym a jednocześnie bardzo skutecznym sposobem zmniejszenia lepkości olejów roślinnych dla celów paliwa silnikowego jest sporządzenie mieszanek paliwowych z konwencjonalnym olejem napędowym (paliwa hybrydowe) [4, 5, 11, 14, 21, 26] (tab. 7 i 8). Mamy tutaj do czynienia tak z roztworami rzeczywistymi [4, 5, 11, 14, 26] jak i mikroemulsjami [21]. Mikroemulsyjne, olejowe paliwo hybrydowe składające się z: 50% obj. letniego oleju napędowego pochodzenia mineralnego (D-2 wg American Society Testing and Materials - ASTM), 25% obj. alkalicznie rafinowanego oleju sojowego, 20% obj. n-butanolu i 5% obj. etanolu, bez trudu wytrzymało 200-godzinny laboratoryjny test screeningowy EMA przeprowadzony na silniku Deere Model 4219 o pojemności 3589 l i mocy znamionowej 41,8 kW przy 2200 obr./min., z bezpośrednim wtryskiem paliwa i turboladowaniem [21]. W trakcie badań stwierdzono [21], że stosowanie tego paliwa wywołuje, pomimo rozpuszczających i chłodzących właściwości zawartego w nim alkoholu, zwiększoną w stosunku do konwencjonalnego paliwa dieslowego, karbonizację części silnika i układu zasilającego [21]. Osiągana moc przy końcu 200-godzinnego testu jest o około 5% niższa, ale zużycie części silnika mniejsze niż przy zasilaniu paliwem tradycyjnym [21].

Według Ziejewskiego i Kaufmana [11], mieszanina 25% obj. rafinowanego alkalicznie oleju słonecznikowego i 75% obj. mineralnego oleju napędowego (lepkość 4,88 cSt w 40°C) nie może być rekomendowana jako paliwo do długotrwałego stosowania w silniku z bezpośrednim wtryskiem paliwa (charakterystyka testowanego silnika [11]) ze względu na wszystkie negatywne zjawiska, jakie występują przy stosowaniu czystych, niezmiennych olejów roślinnych [11]. Wysokooleinowy olej z nasion szafrańca fałszywego (*Carthamus Tinctorius*), zmieszany w tym samym stosunku z olejem napędowym, przeszedł pomyślnie test EMA i został przez tych samych autorów dopuszczony do stosowania [21]. Ten ostatni olej różni się od oleju słonecznikowego tym, że jest mniej nienasycony [4, 22].

Również mieszanina 50. części oleju sojowego i 50. części mieszaniny

Względne parametry eksploatacyjne silników wysokoprężnych zasilanych paliwem olejowym pochodzenia roślinnego w stosunku do zasilanych mineralnym letnim olejem napędowym No-2 D wg ASTM, obliczone na podstawie wyników prac [4, 6, 10, 12 + 14, 20]

Lp.	Rodzaj paliwa	Wartość względne w stosunku do paliwa dieslowego letniego No-2 D wg ASTM				Literatura
		Wartość energetyczna	Moc silnika	Sprawność cieplna	Właściwe zużycie paliwa	
1	Laurynian metylu	0,82	-	1,12	1,06	12
2	Mirystynian metylu	0,85	-	1,07	1,08	12
3	Palmitynian metylu	0,88	-	0,97	1,15	12
4	Stearynian metylu	0,89	-	0,96	1,15	12
5	Oleinian metylu	0,86	-	1,07	1,06	12
6	Oleinian etylu	0,86	-	1,14	1,00	12
7	Oleinian butylu	0,90	-	0,94	1,17	12
8	Linolan metylu	0,86	-	1,07	1,07	12
9	Linolenian metylu	0,89	-	1,05	1,06	12
10	Estry metylowe oleju rzepakowego jarego	-	0,99	-	1,09	10
11	Estry metylowe oleju sojowego	0,88	0,98	-	1,10	6
12	Estry etylowe oleju sojowego	0,88	0,96	-	1,12	6
13	Estry butylowe oleju sojowego	0,90	-	-	-	6
14	Trioleina	-	-	-	0,99	12
15	Olej arachidowy	-	-	-	1,13	12
16	Olej bawełniany	-	-	-	1,20	12
17	Olej bawełniany surowy	0,85	-	0,85 - 0,92	1,1 - 1,25	13
18	Olej bawełniany odszlamowany	0,85	-	1,05 - 1,10	0,92 - 0,98	13
19	Olej bawełniany rafinowany	0,85	-	1,0 - 1,10	0,90 - 1,0	13
20	Olej kukurydziany	-	-	-	1,18	12
21	Olej lniany	-	-	-	1,24	12
22	Olej rzepakowy ozimy	0,88	1,0 - 1,02	0,86 - 0,88	1,00	4
23	Olej rzepakowy jary	0,86	1,0 - 1,05	-	1,0 - 1,07	10
24	Olej słonecznikowy	0,87	-	-	1,20	4
25	Olej słonecznikowy odszlamowany	0,86	-	1,07 - 1,10	0,90 - 0,95	13
26	Olej słonecznikowy rafinowany	0,85	-	1,04 - 1,05	0,95 - 0,98	13
27	Olej sojowy	-	-	-	1,22	4
28	Olej szafranowy	-	-	-	1,77	12
29	Olej rzepakowy / DL 75/25	0,91	1,04 - 1,05	0,87 - 0,92	1,06	4
30	Olej rzepakowy / DL 50/50	0,94	1,05 - 1,07	0,92 - 0,94	1,06	4
31	Olej rzepakowy / DL 25/75	0,97	1,04 - 1,07	0,96 - 0,98	1,03	4
32	Olej sojowy / DL 1/2	0,97	1,0	1,01	1,02	14
33	Olej sojowy / DL 1/1	0,933	1,0	0,98	1,09	14
34	Olej rzepakowy / etanol 90/10	-	0,98	-	1,07	10
35	Estry metylowe oleju rzepakowego jarego / etanol 90/10	-	0,99	-	1,09	10
36	Paliwo dieslowe DL / etanol 90/10	-	0,97	-	1,03	10
37	Olejowe paliwo mikroemulsyjne	-	0,92	0,96	-	20

DL - mineralny olej napędowy letni No-2 D wg ASTM

składającej się w 48% z parafin i w 52% z naftenów (lepkość 5,12 cSt w 38°C) spełniła wymagania testu E-MA [22]. Jednak paliwo to powoduje powstawanie ciężkich osadów węglowych w gniazdach zaworów wlotowych [22].

Adams i współautorzy [14] badali sprawność silnika i lepkość oleju smarowego w skrzyni korbowej silnika zasilanego paliwem hybrydowym stanowiącym mieszaninę 1:1 lub 1:2 odszlamowanego oleju sojowego i standardowego, letniego oleju napędowego (D-2 wg ASTM). Test trwający 600 godzin przeprowadzono na sześciocylindrowym silniku John Deere Model 6404 TR o pojemności 6,6 litra z bezpośrednim wtryskiem paliwa i turboladowanym. O ile występujący w przypadku mieszanki 1:1 problem zanieczyszczenia oleju smarowego (zagęszczanie, żelowanie) czyni ją pod względem paliwowym nieprzydatną, to mieszanka 1:2 może być użytecznym paliwem dla sprzętu rolniczego w okresach niedoboru paliwa tradycyjnego [11].

Peterson et. al. [4] badali przez 850 godzin mieszaninę złożoną z 70% wysokoerukowego oleju rzepakowego i 30% zimowego, mineralnego oleju napędowego (D-1 wg ASTM) w jednocylindrowym, chłodzonym wodą silniku Yanmar Model TS70C o pojemności 376 cm³ z bezpośrednim wtryskiem paliwa. Nie zanotowano spadku mocy silnika, nadmiernego zużycia jego elementów, ani pomyślnego wpływu na własności oleju smarowego [4]. Uzyskane przez tych autorów [4] wyniki w krótkotrwałych 20-minutowych testach przeprowadzanych na czterocylindrowym silniku Forda o poj. 2,8 l z bezpośrednim wtryskiem paliwa dla mieszanek 25 - 75% oleju rzepakowego i 25 - 75% mineralnego oleju napędowego przedstawiono w tablicy 8.

Z kolei Strayer et. al. [10] zastosowali mieszanekę 9:1 niskoerukowego oleju rzepakowego i etanolu, stwierdzając przy tym obniżenie mocy silnika i zwiększone zużycie paliwa, podobnie zresztą jak dla mieszanki 9:1 ropopochodnego oleju napędowego i etanolu. Autorzy

[10] podają ponadto, że zmieszanie niskoerukowego oleju rzepakowego zarówno z konwencjonalnym paliwem dieslowym jak i z etanolem, nie obniża wystarczająco temperatury zestalenia oleju. Mieszanki oleju rzepakowego z paliwem dieslowym są ciekłe do temperatur odpowiednio: 90/10 minus 15°C; 75/25 minus 18°C; 50/50 minus 18°C; 100/0 minus 9°C, a z etanolem 90/10 minus 12°C [10].

Najpopularniejszym i najszerzej w literaturze reprezentowanym sposobem obniżenia lepkości olejów roślinnych dla celów paliwowych jest przekształcenie ich w estry wyższych kwasów tłuszczowych i małowartościowych alkoholi jednowodorotlenowych [6, 16 + 18, 25, 30 + 42].

Streszczenie

Prezentowano dotychczasowy stan wiedzy na temat olejów roślinnych i ich pochodnych jako alternatywnych paliw dla wysokoprężnych silników z zapłonem samoczynnym. Zestawiono i omówiono właściwości niskotemperaturowe i eksploatacyjne tych paliw. Prezentowane dane pokazują, że zarówno niezmięcone oleje roślinne jak i produkty ich przeestryfikowania metanolem posiadają właściwości upoważniające do rekomendowania ich jako alternatywne paliwo silnikowe. Są to materiały odnawialne i ekologiczne, całkowicie biologicznie odbudowywalne. Spaliny powstające przy ich stosowaniu w silnikach zawierają w porównaniu do paliwa ropopochodnego znacznie mniej tlenu węgla, dwutlenku siarki, węglowodorów i cząstek stałych.

W części I, publikowanej w niniejszym numerze, omówiono: oleje roślinne, układy mikroemulsyjne i mieszanki paliwowe.

W części II, w Chemiku nr 4/2001, omówione będą: transestryfikacja oraz aspekty ekologiczne i ekonomiczne pozyskiwania i stosowania odnawialnego, alternatywnego paliwa dieslowego w postaci olejów roślinnych i ich pochodnych.