

Dariusz Sacha
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Wpływ FAME pochodzenia zwierzęcego na stabilność oksydacyjną olejów napędowych

Wstęp

Spalanie paliw ropopochodnych w silnikach Diesla jest związane ze znaczną emisją cząstek stałych oraz tlenków węgla, siarki i azotu. Zanieczyszczenia te przyczyniają się do wzrostu występowania chorób układu krążenia, układu oddechowego, czy powstawania nowotworów oraz niekorzystnie wpływają na globalne zmiany klimatyczne.

Stosowane obecnie techniki obniżenia zużycia paliw (układy *common rail*) i zmniejszenia toksyczności spalin (katalizatory, filtry cząstek stałych) wyczerpują możliwości rozwiązania tego problemu poprzez nowatorskie rozwiązania konstrukcyjne. Jedynym możliwym wyjściem staje się zmiana podejścia do stosowanego paliwa. Prowadzone są prace zmierzające do wytworzenia paliwa pochodzącego ze źródeł odnawialnych, posiadającego właściwości zbliżone do konwencjonalnego oleju napędowego.

Obecnie istnieje kilka możliwości pozyskania zamienników oleju napędowego, z których należy wspomnieć o:

- zastosowaniu estrów metylowych lub etylowych (FAME i FAEE) wyższych kwasów tłuszczowych (z olejów roślinnych i zwierzęcych),
- pozyskiwaniu węglowodorowych paliw płynnych z biomasy na drodze syntezy metodą Fischera-Tropscha [4, 5].

W ostatnich latach najbardziej atrakcyjną alternatywą dla tradycyjnego oleju napędowego stał się biodiesel, będący mieszaniną estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME).

Stosowane jako paliwo estry wyższych kwasów tłuszczowych, w porównaniu z paliwami ropopochodnymi, cechują się niższą emisją: tlenku węgla, dwutlenku siarki, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i cząstek stałych. Ulegają też szybkiej biodegradacji i są nietoksyczne.

Korzyści ekonomiczne i środowiskowe, jak również wymagania stawiane przez dyrektywę Komisji Europejskiej 2003/30/EC, która zobowiązuje kraje członkowskie Unii Europejskiej do wzrastającego stosowania biopaliw w transporcie (minimum 5,75% w 2010 r. oraz minimum 20% do 2020 r.), doprowadziły do bezprecedensowego wzrostu światowej produkcji biodiesla, jednak duże zainteresowanie tym paliwem spowodowało wzrost cen surowców niezbędnych do jego produkcji.

Należy zwrócić uwagę, iż surowce te są również produktami spożywczymi i w dłuższej perspektywie czasowej wzrost ich cen może powodować pogłębianie się problemów głodu na świecie. Zjawisko to zmusza producentów do poszukiwania nowych źródeł surowców do produkcji biopaliw, niekonkurencyjnych w stosunku do żywności.

Znaczną grupą odpadów poprodukcyjnych, obecnie wykorzystaną w niewielkim stopniu, są różnego rodzaju odpadowe tłuszcze zwierzęce.

Od kilku lat analizy możliwości wykorzystania olejów i tłuszczów posmażalniczych oraz odpadowych tłuszczów zwierzęcych prowadzone są w Austrii, Niemczech, Szwecji i USA.

Najtańszym sposobem zagospodarowania tłuszczów odpadowych jest wykorzystanie ich do zasilania różnego rodzaju kotłów przemysłowych – głównie w cementowniach [6], jednak wysoka lepkość tłuszczów, a także polimeryzacja trójgliceroli (prowadząca do tworzenia się osadów i toksycznych produktów niepełnego spalania) powoduje wiele problemów technicznych i ekologicznych. Obecnie poszukiwane są inne sposoby zagospodarowania tego odpadu, a jednym z nich jest wykorzystanie tłuszczów zwierzęcych do produkcji ekologicznego paliwa silnikowego.

Alternatywą dla obecnie stosowanych surowców do produkcji biodiesla (w Polsce – oleju rzepakowego) mogą się stać:

- odpadowe tłuszcze z zakładów produkcji środków spożywczych oraz placówek gastronomicznych,
- odpadowe tłuszcze zwierzęce z zakładów mięsnych,
- tłuszcze wyłapywane w systemach ściekowych,
- porafinacyjne kwasy tłuszczowe.

Biopaliwa uzyskiwane z olejów roślinnych były przedmiotem wieloletnich badań, w wyniku których udało się rozwiązać większość problemów jakie występowały w początkowej fazie wprowadzania tego paliwa na rynek – m.in. stosując odpowiednie pakiety dodatków rozwiązano problemy właściwości niskotemperaturowych, stabilności termooksydacyjnej, właściwości przeciwkorozyjnych i emulgujących oraz problem rozkładu mikrobiologicznego.

Opracowano normę PN-EN14214 [9] – określającą wymagania stawiane biopaliwom, a także zmieniono dotychczas stosowaną normę PN-EN 590 [10] – określającą wymagania stawiane paliwom konwencjonalnym, dostosowując ją do badania paliw z biokomponentami.

Należy tu wspomnieć, że normy te określają minimalne właściwości jakie musi spełniać paliwo dopuszczone do powszechnego stosowania, aby jego wykorzystanie nie

powodowało problemów technicznych; zatem normy te muszą być spełnione niezależnie od surowców z jakich powstały określone biopaliwa.

Właściwości paliw uzyskanych z przerobu odpadowych tłuszczów zwierzęcych zdecydowanie różnią się od paliw uzyskanych z przerobu roślin oleistych. Zmienny skład surowcowy powoduje, iż uzyskane paliwo może posiadać zróżnicowane parametry. W trakcie wstępnych badań stwierdzono, że paliwa te charakteryzują się gorszymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi od paliw uzyskanych z roślin oleistych (pomijając liczbę cetanową, która jest wyższa od liczby cetanowej oleju pochodzenia mineralnego). Paliwa te posiadają także wyższą temperaturę zablokowania filtra, wyższą lepkość kinematyczną, niższą stabilność oksydacyjną oraz gorsze właściwości emulgujące i przeciwkorozyjne. Tłuszcze, ze względu na wysoką lepkość i dużą zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych, w temperaturze otoczenia występują w postaci stałej [3].

Niemniej jednak biorąc pod uwagę niską cenę odpadów tłuszczowych, konieczność ich utylizacji, a także zmiany źródła pochodzenia surowców do produkcji biopaliwa tak, aby nie były one konkurencyjne dla produkcji żywności – można przypuszczać, iż w najbliższym czasie odpady te zostaną wykorzystane do produkcji biopaliw.

Metody badania stabilności oksydacyjnej

Kluczowe znaczenie przy ocenie jakości paliwa ma ocena jego stabilności oksydacyjnej. Typowe badania odporności na utlenianie konwencjonalnych olejów napędowych prowadzi się z wykorzystaniem procedury PN ISO 12205 *Oznaczanie odporności na utlenianie średnich destylatów paliwowych*. Test ten przywoływany jest w normach przedmiotowych dla produktów i służy do oceny stabilności paliw w czasie ich przechowywania (magazynowania). Określa on proces degradacji oleju, mierzony zawartością zatrzymanych na filtrze związków chemicznych oraz osadów przylegających do szkła. Suma osadów z sączka i zlewki (po odparowaniu rozpuszczalnika) jest miarą odporności oleju napędowego na utlenianie. Metoda ta jest powszechnie stosowana dla olejów napędowych pochodzenia mineralnego, jak również dla olejów zawierających nieznaczne ilości biokomponentów.

Nowymi, wprowadzonymi wraz z pojawieniem się biopaliw, metodami stosowanymi do oceny stabilności oksydacyjnej są procedury:

- PN-EN 14112 *Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME)*.

Oznaczanie stabilności oksydacyjnej (test przyspieszonego utleniania),

- EN 15751:2008 *Paliwa silnikowe – estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) jako paliwo lub komponent paliwa do silników Diesla – Oznaczanie stabilności oksydacyjnej w teście przyspieszonego utleniania.*

Metody te opierają się na wyznaczeniu okresu indukcyjnego – pozwalają one badać i porównywać stabilność oksydacyjną paliw estrowych, jak również mieszanek o różnej zawartości FAME, z olejami napędowymi pochodzenia mineralnego.

Obecnie wprowadzana jest nowa procedura badawcza oznaczania stabilności oksydacyjnej – PETROOKSY, według normy EN 16091 [2]. Jest to szybki test, pozwalający w krótkim czasie ocenić zarówno stabilność oksydacyjną olejów napędowych pochodzenia naftowego, ich mieszanek z biokomponentami, jak również biopaliw zawierających wyłącznie estry metylowe kwasów tłuszczowych.

W badaniach stabilności oksydacyjnej estrów metylowych kwasów tłuszczowych pochodzenia zwierzęcego wykorzystano metody według PN-EN 14112 oraz

PN EN 15751, gdyż procedury te przytoczone są w normach określających wymagania stawiane produktom (normy PN-EN 14214 oraz PN-EN 590).

Powyższe normy produktowe opracowane zostały w celu określenia minimalnych wymagań dla paliw z różnym udziałem estrów metylowych kwasów tłuszczowych pochodzenia roślinnego (FAME), jednak z uwagi na fakt,

iż zaakceptowane wymagania zapewniają prawidłowe funkcjonowanie silnika oraz że obecnie nie jest dostępna inna specyfikacja określająca jakość paliw estrowych wytworzonych z alternatywnych surowców, zatem do paliw z zawartością estrów pochodzenia zwierzęcego zastosowano wymagania stawiane paliwom z zawartością FAME produkowanych z olejów roślinnych.

Tablica 1. Wymagania odnośnie stabilność oksydacyjnej, wykonanej zgodnie z normą EN 14112, przytoczone w specyfikacjach różnych państw

a) Biodiesel (B100)

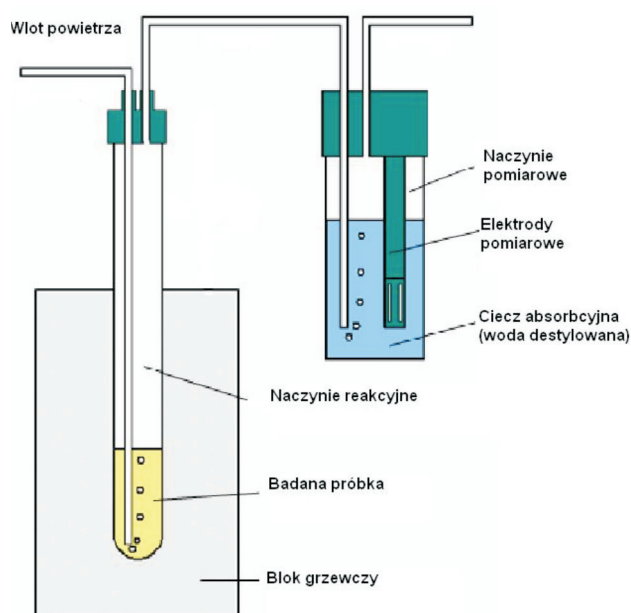
Kraj	EU	USA	Chiny	Japonia	Indie
Norma	EN 14214:2003 [h]	ASTM D 6751-07b [h]	GB/T 20828-2007 [h]	JASO M360 [h]	IS 15607:2005 [h]
Stabilność oksydacyjna w 110°C	> 6	> 3	> 6	> 6	> 6

b) Biopaliwa o różnej zawartości estrów metylowych kwasów tłuszczowych

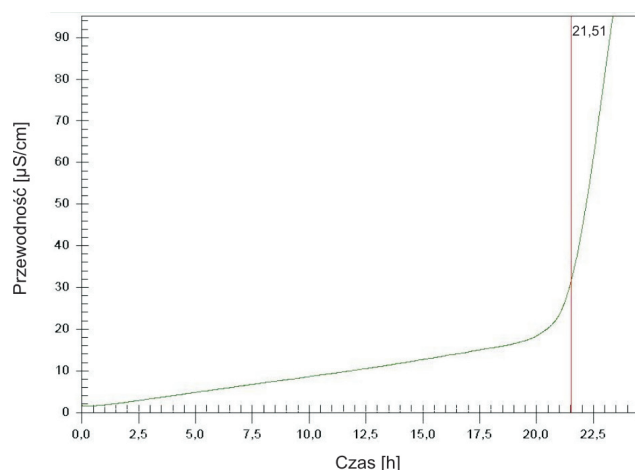
Kraj	EU	USA	
Norma	EN 590:2009 dla paliwa z zawartością estrów do 7% [h]	ASTM D 975-2009 dla paliwa z zawartością estrów do 5% [h]	ASTM D 7467-2009 dla paliwa z zawartością estrów od 6% do 20% [h]
Stabilność oksydacyjna w 110°C	> 20	Brak wymagań	> 6

Zasada metody badawczej PN-EN 14112 i PN-EN 15751

Strumień oczyszczonego powietrza przepuszcza się przez próbkę, której temperatura doprowadzana jest do



110°C. Lotne związki, uwalniane z próbki w procesie utleniania, przechodzą wraz z powietrzem do naczynia zawierającego wodę demineralizowaną lub destylowaną. Naczynie zamknięte jest pokrywą zaopatrzoną w elektrodę pomiarową do pomiaru przewodności właściwej. Elektroda połączona jest z jednostką pomiarową i rejestrującą. Po-



Rys. 1. Schemat układu pomiarowego przewodności w aparacie Rancimat oraz typowy wykres przewodności

miary przewodności wykonywane są co 1 min, a uzyskane wyniki pomiaru wskazują koniec okresu indukcyjnego w chwili, gdy przewodność zaczyna gwałtownie rosnać (ten przyspieszony wzrost jest spowodowany dysocjacją lotnych kwasów karboksylowych, które tworzą się w procesie utleniania i zostają zaabsorbowane w wodzie).



Rys. 2. Aparat do badań stabilności oksydacyjnej zgodnie z metodami PN-EN 14112 [8] oraz EN 15751 [1]

Badania stabilności oksydacyjnej

Celem podjętych badań była ocena potencjalnej przydatności odpadów tłuszczowych zwierzęcych, pochodzących z przemysłu spożywczego, do produkcji FAME – o jakości porównywalnej z biopaliwami uzyskiwanymi z olejów roślinnych. W szczególności badano odporność produktów na utlenianie.

W pracy użyto estrów wytworzonych z różnych rodzajów odpadów zwierzęcych, tj. z: łożu wołowego, tłuszczu wieprzowego oraz tłuszczów żółtych, drobiowych. Z uwagi na brak możliwości zakupu takich estrów, wytworzono je w Instytucie samodzielnie, w procesie jednostopniowej estryfikacji w obecności katalizatora zasadowego (roztworu metanolanu potasu). Były to:

- **próbka ZEM-A** – ester metylowy kwasów tłuszczowych pochodzących z odpadów drobiowych,
- **próbka ZEM-B** – ester metylowy kwasów tłuszczowych pochodzących z odpadów wieprzowych,
- **próbka ZEM-C** – ester metylowy kwasów tłuszczowych pochodzących z odpadów wołowych.

Do sporządzania mieszanin stosowano mineralny olej napędowy bez dodatku FAME, spełniający wymagania normy PN-EN-590 dla olejów napędowych pochodzenia mineralnego.

Dla poprawy stabilności oksydacyjnej paliw stosowane są związki zwane inhibitorami utleniania – od wielu lat

z powodzeniem wykorzystuje się je do stabilizacji biodiesli pochodzenia roślinnego. Zastosowanie ich do paliw pochodzenia zwierzęcego wymagało zbadania zarówno skuteczności ich działania, wymaganego poziomu dozowania, jak również określenia czy nie występują jakiegokolwiek interakcje – np. z olejami silnikowymi.

W badaniach zastosowano trzy handlowe inhibitory utleniania: „E”, „I” oraz „K”, przy zalecanych przez producentów poziomach dozowania.

Przeprowadzone badania obejmowały oznaczenie stabilności oksydacyjnej estrów metylowych kwasów tłuszczowych pochodzenia zwierzęcego (ZME): nieuszlachetnionych oraz po wprowadzeniu inhibitorów utleniania, a także paliw zawierających 5, 10 i 20% ZME. Równolegle zbadano zmianę stabilności oksydacyjnej paliwa zawierającego 5% ZME po jego miesięcznym przechowywaniu w warunkach pokojowych.

Do oznaczania stabilności oksydacyjnej estrów metylowych kwasów tłuszczowych (B100) zastosowano normę PN-EN 14112, a wyniki odniesiono do normy na produkt PN-EN 14214. Do oznaczania stabilności oksydacyjnej paliw z 5-procentową zawartością estrów metylowych kwasów tłuszczowych (B5) zastosowano metodę badawczą zgodną z PN-EN 15751, a wyniki odniesiono do normy na produkt PN-EN 590.

Dyskusja wyników

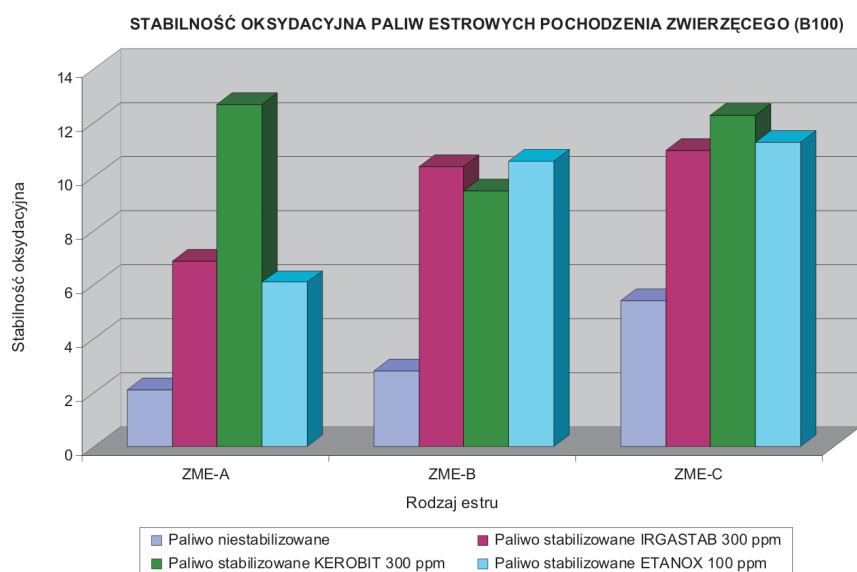
Przeprowadzono badania trzech estrów metylowych, różniących się źródłem pochodzenia surowca. Do badań przygotowano estry metylowe kwasów tłuszczowych sporządzone z odpadowego, żółtego tłuszczu drobiowego, tłuszczu wieprzowego oraz łożu wołowego.

Estry metylowe ZME-A, ZME-B oraz ZME-C w postaci czystej (paliwo B100) poddano ocenie stabilności oksydacyjnej zgodnie z procedurą PN EN 14112. Uzyskane wyniki pokazały, że we wszystkich przypadkach

stabilność jest niższa niż wymagana normą na produkt PN EN 14214. Zastosowanie dodatków uszlachetniających – antyoksydantów – pozwoliło uzyskać wymaganą wartość tego parametru.

Na podstawie uzyskanych wyników (zestawionych na rysunku 3) można stwierdzić, iż najbardziej odporny na utlenianie jest łoż wołowy, a następnie tłuszcz wieprzowy. Żółty tłuszcz drobiowy jest najmniej odporny na utlenianie.

Następnie z przygotowanych próbek estrów metylo-

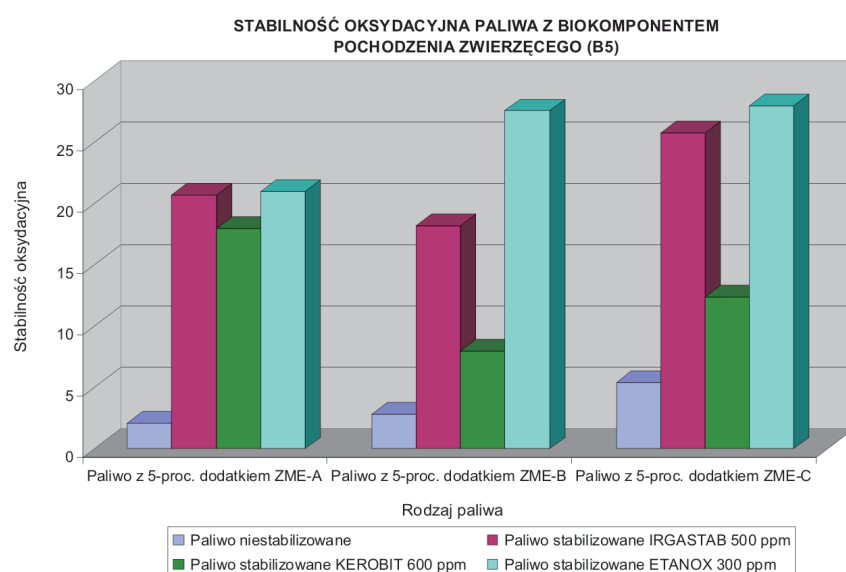


Rys. 3. Zestawienie wyników stabilności oksydacyjnej próbek estrów metylowych z najmniejszą zbadaną w niniejszej pracy ilością antyoksydantów, spełniających wymagania normy PN EN 14214

wych kwasów tłuszczowych sporządzono 5-procentowe mieszanki z olejem napędowym pochodzenia mineralnego (rysunek 4 – paliwo B5).

Paliwa z 5-procentową zawartością uszlachetnionych estrów ZME-A, ZME-B oraz ZME-C poddano ocenie stabilności oksydacyjnej zgodnie z procedurą PN EN 15751.

W większości przypadków, po zastosowaniu odpowiedniej ilości dodatku stabilizującego utlenianie estru udało się uzyskać odporność na utlenianie paliwa zgodną z wymogami normy PN-EN 590.



Rys. 4. Zestawienie wyników stabilności oksydacyjnej próbek paliw B5 z najmniejszą zbadaną w niniejszej pracy ilością antyoksydantów, spełniających wymagania normy PN EN 590

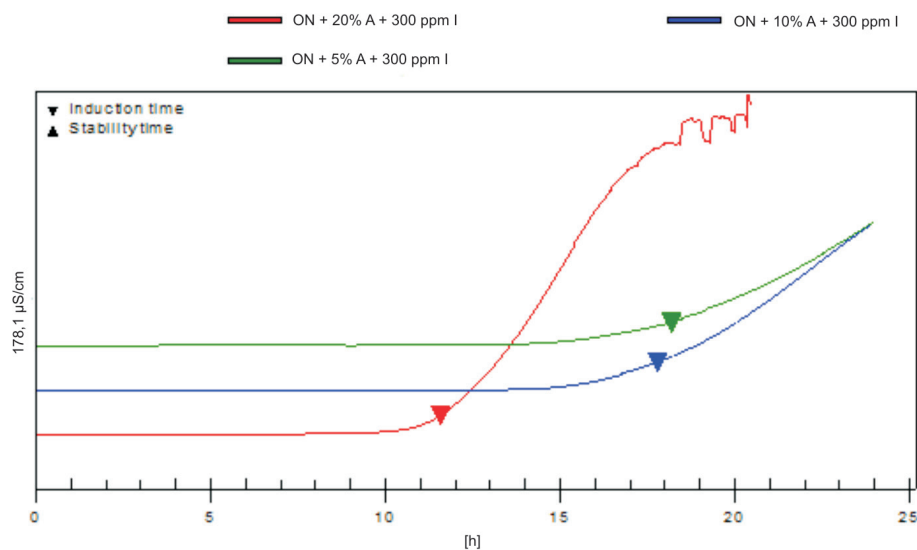
Z uwagi na brak wymagań w zakresie stabilności oksydacyjnej paliw o większej zawartości estrów, np. B10 i B20, przeprowadzono jedynie ich badania porównawcze, w celu sprawdzenia tendencji zmian stabilności oksydacyjnej w odniesieniu do zwiększającej się zawartości procentowej estrów w paliwie mineralnym, co przedstawiono na rysunkach 5 i 6.

Na podstawie wykonanych badań można stwierdzić, że zwiększanie zawartości estru w paliwie mineralnym powoduje znaczny spadek stabilności oksydacyjnej mieszanki – nawet o kilka godzin.

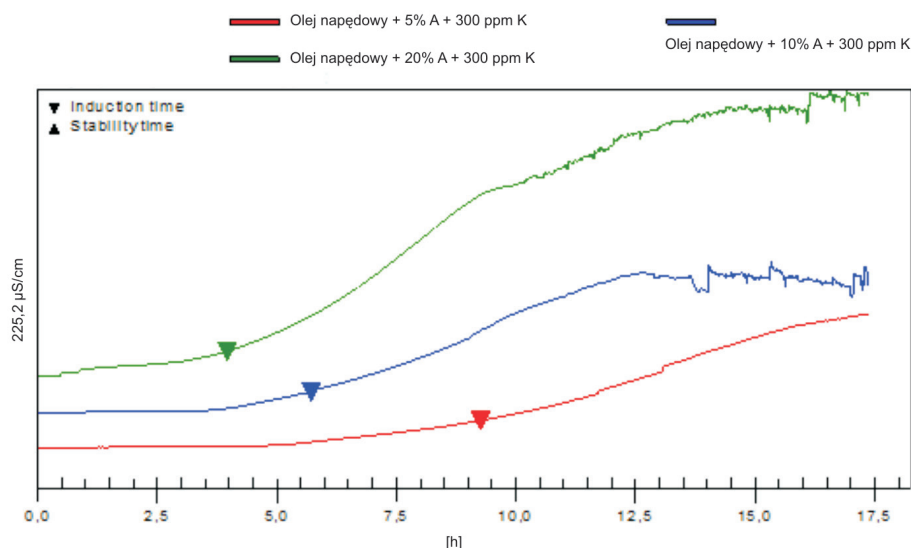
Dodatkowo, przeprowadzone badania zmian stabilności oksydacyjnej w trakcie miesięcznego przechowywania w temperaturze pokojowej (rysunki 7 i 8) pozwalają stwierdzić, iż paliwa B5 są stabilne, podczas gdy czysty, niestabilizowany ester pochodzenia zwierzęcego ulega szybkiej degradacji (spadek stabilności o 30%).

Podsumowując można założyć, iż stosowanie 5-procentowego dodatku uszlachetnionych estrów metylowych pochodzenia zwierzęcego do konwencjonalnych paliw nie będzie miało znaczącego wpływu na pogorszenie stabilności oksydacyjnej tych paliw – co potwierdzają zarówno badania przeprowadzone w trakcie komponowania paliwa, jak również po krótkim okresie jego przechowywania. Zwiększanie zawartości estrów w paliwie do 10% i wyżej powoduje gwałtowny spadek stabilności oksydacyjnej i wyklucza możliwość zastosowania takiego paliwa do silników Diesla.

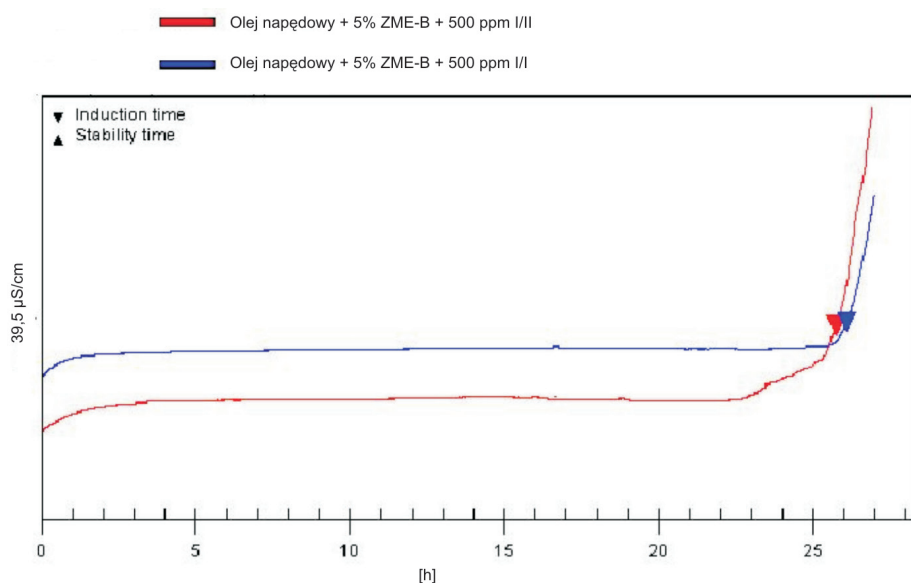
Należy jednak pamiętać, iż uzyskanie wymaganej normami przedmiotowymi stabilności oksydacyjnej nie jest jednoznaczne z możliwością zastosowania estrów metylowych kwasów tłuszczowych pochodzenia zwierzęcego jako paliwa do pojazdów. Kluczowe znaczenie dla ich przydatności do tego celu ma spełnienie wszystkich wymaganych właściwości chemicznych, fizycznych, a przede wszystkim użytkowych.



Rys. 5. Porównanie stabilności oksydacyjnej paliw z różną zawartością procentową estrów metylowych pochodzenia zwierzęcego (ZME A + 300 ppm antyoksydantu „I”)

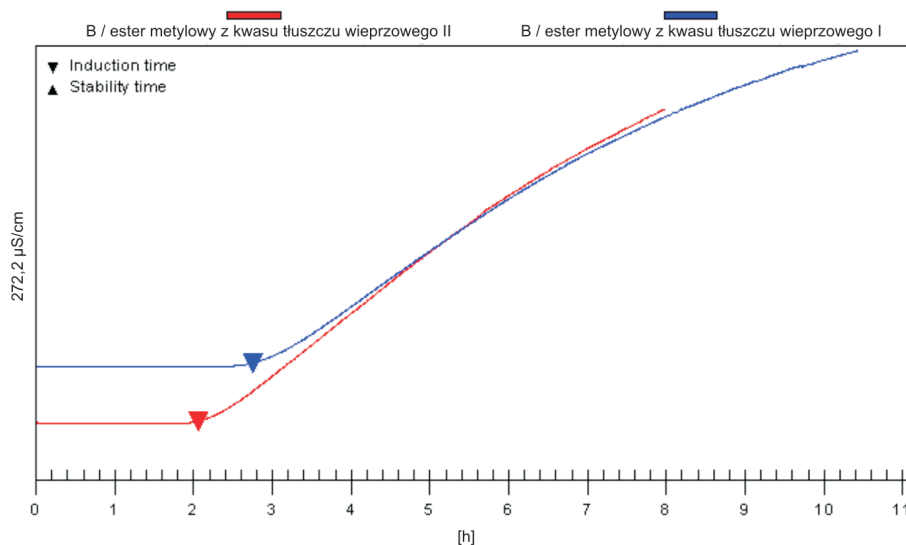


Rys. 6. Porównanie stabilności oksydacyjnej paliw z różną zawartością procentową estru metylowego pochodzenia zwierzęcego (ZME A + 300 mg/kg antyoksydantu „K”)



Rys. 7. Zmiana stabilności oksydacyjnej paliwa B5 w trakcie jego miesięcznego przechowywania w warunkach pokojowych

I – próbka wyjściowa,
 II – próbka przechowywana przez okres 30 dni (warunki pokojowe)



Rys. 8. Zmiana stabilności oksydacyjnej ZME-B (paliwa B100) niestabilizowanego, w trakcie jego miesięcznego przechowywania w warunkach pokojowych

I – próbka wyjściowa,
II – próbka przechowywana przez okres 30 dni (warunki pokojowe)

Artykuł nadesłany do Redakcji 26.01.2011 r. Zatwierdzony do druku 29.06.2011 r.

Recenzent: dr Michał Krasodomski, prof. INiG

Literatura

- [1] EN 15751:2008 *Paliwa silnikowe – estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) jako paliwo lub komponent paliwa do silników Diesla – Oznaczenie stabilności oksydacyjnej w teście przyspieszonego utleniania.*
- [2] EN 16091 *The Liquid petroleum products – Middle distillates and fatty acid methyl ester (FAME) fuels and blends – Determination of oxidation stability by rapid small scale oxidation method.*
- [3] Golimowski W., Nowak A.: *Badania lepkości kinematycznej biopaliw pochodzenia zwierzęcego.* Problemy Inżynierii Rolniczej, 4, 2008.
- [4] Gutowska A.E.: *Biomasa jako surowiec energetyczny.* Podlaska Fundacja Zarządzania Energią, 4, 2007.
- [5] Kotowski W.: *Sposób na drogą ropę naftową? Uptynienie biomasy.* Gigawat Energia nr 5, 2007.
- [6] Orszulik E., Lenkiewicz D.: *Zastosowanie tłuszczów utylizacyjnych jako paliwa do spalania w kotłach grzewczych.* Energia i Ekologia, 12, 2007.
- [7] PN ISO 12205 *Oznaczenie odporności na utlenianie średnich destylatów paliwowych.*
- [8] PN-EN 14112 *Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME). Oznaczenie stabilności oksydacyjnej (test przyspieszonego utleniania).*
- [9] PN-EN14214 *Paliwa do pojazdów samochodowych. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla). Wymagania i metody badań.*
- [10] PN-EN590 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Oleje napędowe – Wymagania i metody badań.*



Mgr inż. Dariusz SACHA – starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Oceny Właściwości Eksploatacyjnych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Prowadzi badania w zakresie oceny stabilności oksydacyjnej i odporności korozyjnej produktów naftowych oraz kompatybilności produktów naftowych z elastomerami.