

Tomasz Łączek

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Ocena właściwości niskotemperaturowych paliw zawierających biokomponent uzyskany z procesu estryfikacji tłuszczów zwierzęcych

Artykuł przedstawia ocenę podatności na depresowanie próbek biopaliw B7 i B10 zawierających w składzie biokomponent pochodzący z procesu estryfikacji tłuszczów zwierzęcych. Wykorzystując ocenę właściwości niskotemperaturowych, tj. temperaturę zablokowania zimnego filtra CFPP, temperaturę mętnienia CP oraz test firmy Aral, przeprowadzono analizę efektywności dodatków depresujących stosowanych do biopaliw. W ramach wykonanych badań określono skuteczność działania czterech nowych pakietów depresujących typu WAFI (*wax anti-settling flow improvers*). W kolejnym etapie badań, na podstawie metodyki firmy Aral (test QSAA FKL 027), została przeprowadzona ocena stabilności właściwości niskotemperaturowych próbek z wybranymi depresatorami. Otrzymane wyniki pozwoliły określić efektywność dozowanych do biopaliw dodatków depresujących WAFI, zawierających estry pochodzące z przeróbki odpadowych tłuszczów zwierzęcych.

Słowa kluczowe: estry, właściwości niskotemperaturowe, biokomponenty, pakiety depresujące.

Evaluation of low-temperature properties of fuel containing a bio-component derived from the esterification process of animal fats

This article contains the evaluation of the susceptibility to the use of depressants in biofuels B7 and B10 samples, containing a biocomponent obtained by the esterification of animal fats. Using the evaluation of low-temperature properties, cold filter plugging point (CFPP), cloud point (CP) and Aral's test, analysis of depressing additives effectiveness used in biofuels was done. Within the confines of tests performed, the operating effectiveness of four new depressing packages of WAFI type (Wax-Anti-Settling-Flow Improvers) was determined. During the next investigation stage, based on the Aral method – QSAA FKL 027, the evaluation of the low temperature properties stability, of the samples with chosen depressants was performed. Results obtained enabled to choose the most effective WAFI depressing additives, dosed into biofuels containing esters obtained from the processing of waste animal fats.

Key words: esters, low temperature properties, bio-components, packages depressants.

Wstęp

Obserwowane w ostatnich latach zmiany w produkcji paliw, a szczególnie coraz większy udział biokomponentów w paliwach handlowych, powodują wzrost zapotrzebowania na estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych FAME. Aktualne cele unijne zakładają zwiększenie udziału energii odnawialnej do 20% w 2020 roku (według bieżących propozycji Komisji Europejskiej do 2030 roku udział odnawialnych źródeł energii w unijnym miksie energetycznym ma wzrosnąć do poziomu 27%) [5]. Obecnie realizacja wytycznych

Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych, jak i wypełnienie Narodowego Celu Wskaźnikowego przyczyniają się do powstania deficytu olejów roślinnych, których podaż będzie ograniczana wielkością arealu upraw przeznaczanych na cele żywnościowe. Powyższe aspekty przyczyniły się do poszukiwania rozwiązań bazujących na wykorzystaniu do produkcji biopaliw surowców odpadowych, takich jak tłuszcze zwierzęce, zużyte

tłuszcze gastronomiczne itp. [1, 2]. Ewentualne użycie tych surowców do celów energetycznych może w istotny sposób wpłynąć na zwiększenie ilości dostępnych biokomponentów na rynku paliw, pod warunkiem że zostaną przezwyciężone trudności z utrzymaniem jakości biopaliw podczas transportu i magazynowania.

W wyniku procesu transestryfikacji otrzymuje się głównie estry metylowe (etylowe) kwasów tłuszczowych, które stosuje się jako biopaliwo, oraz glicerynę i mydło [3, 4].

Uproszczony bilans materiałowy, pokazujący m.in. wydajność procesu, przedstawiono poniżej [6]:

		<i>katalizator</i>	
tłuszcz roślinny/ zwierzęcy + metanol	100 kg	10 kg	10 kg
—			
gliceryna + ester metylowy (biodiesel)	100 kg	10 kg	100 kg

Wracając do tematu niskiej jakości biopaliw, można zauważyć, że problemy eksploatacyjne pojawiające się podczas stosowania estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych jako biopaliw są w głównej mierze związane z ich przyspieszoną degradacją [7, 8]. Niekorzystne zmiany jakości FAME podczas ich przechowywania to wynik wpływu kilku czynników, m.in.: nieodpowiednich warunków produkcji, warunków przechowywania, skażenia mikrobiologicznego oraz niekorzystnych właściwości niskotemperaturowych.

Z przedstawionych powyżej problemów największe trudności występują z przezwyciężeniem niekorzystnych właściwości niskotemperaturowych. Dotychczasowe badania, prowadzone na estrach pochodzenia zwierzęcego, wykazały obecność negatywnych zmian zachodzących w strukturze estrów w trakcie ich eksploatacji i przechowywania w warunkach zimowych [1], co wpływa negatywnie na właściwości niskotemperaturowe skomponowanych z nich biopaliw.

Istnieje kilka sposobów poprawy właściwości niskotemperaturowych paliw i biopaliw, tj. metoda „wymrażania” [3, 4], odparafinowanie rozpuszczalnikowe w heksanie [4], ozonizacja estrów metylowych kwasów tłuszczowych, proces alkoksylacji [4] oraz procesy katalityczne w wysokich temperaturach [7]. Jednak najprostszą

i powszechnie stosowaną efektywną metodą poprawy właściwości niskotemperaturowych – parametru temperatury zablokowania zimnego filtra CFPP, jest stosowanie dodatków modyfikujących ich płynność – depresatorów. W ramach niniejszego projektu zaplanowano poprawę właściwości niskotemperaturowych biopaliw zawierających w składzie biokomponent pochodzenia zwierzęcego poprzez wykorzystanie nowych pakietów depresujących typu WAFI (*wax anti-settling flow improvers*).

Cel badań

Celem projektu była ocena właściwości niskotemperaturowych próbek biopaliw zawierających biokomponent, tj. estry pochodzące z estryfikacji odpadowych tłuszczów

zwierzęcych, oraz określenie skuteczności działania nowych pakietów depresujących typu WAFI w przygotowanych próbkach biopaliw.

Wyniki badań

W badaniach wykorzystano próbki biopaliw B7 i B10 skomponowane w laboratorium INiG – PIB z następujących produktów:

- bazowy olej napędowy przeznaczony do eksploatacji w warunkach letnich (ON-l),
- bazowy olej napędowy przeznaczony do eksploatacji w warunkach zimowych (ON-z),
- estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych uzyskane z procesu estryfikacji odpadowych tłuszczów zwierzęcych, tłuszcze zmieszane (ZEM).

Z zastosowaniem powyższych surowców skomponowano próbki biopaliw o następującym składzie:

- 93% (V/V) oleju napędowego ON-l + 7% (V/V) estrów ZEM – kod: Biopaliwo 1,
- 90% (V/V) oleju napędowego ON-l + 10% (V/V) estrów ZEM – kod: Biopaliwo 2,

- 93% (V/V) oleju napędowego ON-z + 7% (V/V) estrów ZEM – kod: Biopaliwo 3,
- 90% (V/V) oleju napędowego ON-z + 10% (V/V) estrów ZEM – kod: Biopaliwo 4.

W tabelicy 1 przedstawiono w sposób porównawczy wybrane właściwości fizykochemiczne i użytkowe bazowych olejów napędowych i skomponowanych biopaliw.

Przedstawione w tabelicy 1 właściwości niskotemperaturowe badanych biopaliw, tj. temperatura mętnienia (CP), temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP) oraz temperatura płynięcia (PP), uległy niekorzystnym zmianom w stosunku do parametrów bazowych olejów napędowych, oznaczonych kodem ON-l i ON-z.

Zamieszczone wyniki wskazują na konieczność zastosowania dodatków depresujących w celu uzyskania wymaganych parametrów niskotemperaturowych dla biopaliw handlowych.

Tablica 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne i użytkowe bazowych olejów napędowych i skomponowanych biopaliw

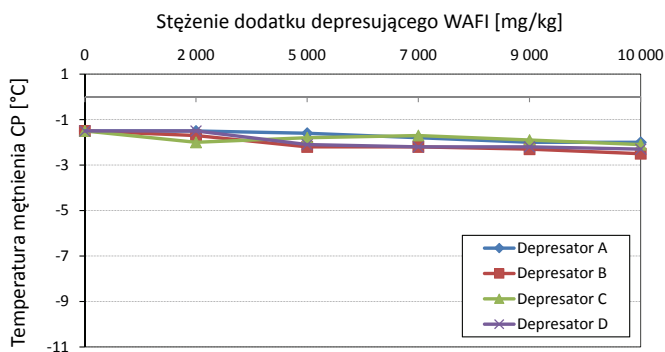
Właściwość	Jednostka	Wynik badań					
		Biopaliwo 1	Biopaliwo 2	Biopaliwo 3	Biopaliwo 4	Olej napędowy ON-1	Olej napędowy ON-z
Gęstość w temperaturze 15°C	kg/m ³	842 ± 0,6	843 ± 0,6	839 ± 0,6	840 ± 0,6	837 ± 0,5	830 ± 0,4
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C	mm/s ²	3,31 ± 0,023	3,32 ± 0,023	2,91 ± 0,022	2,97 ± 0,023	3,15 ± 0,024	2,62 ± 0,021
Temperatura zapłonu	°C	79,0 ± 3,5	79,5 ± 3,5	71,0 ± 3,4	71,0 ± 3,4	73,5 ± 3,4	65,0 ± 3,4
Zawartość siarki	mg/kg	7,3 ± 0,8	6,9 ± 0,8	7,5 ± 0,8	7,0 ± 0,8	8,0 ± 0,8	7,1 ± 1,5
Temperatura mętnienia, CP	°C	-1,5	0,4	-9,1	-8,3	-2,7	-10,1
Temperatura zablokowania zimnego filtra, CFPP	°C	-5	-2	-16	-13	-7	-20
Temperatura płynięcia, PP	°C	-20	-18	-28	-26	-24	poniżej -37

W badaniach wykorzystano cztery pakiety dodatków depresujących WAFI, oznaczone kodami A, B, C, D. Zastosowane w pracy pakiety depresujące są przeznaczone do poprawy właściwości niskotemperaturowych bioestrów i biopaliw. Głównym składnikiem użytych pakietów depresujących WAFI są polimerowe związki alkilowe.

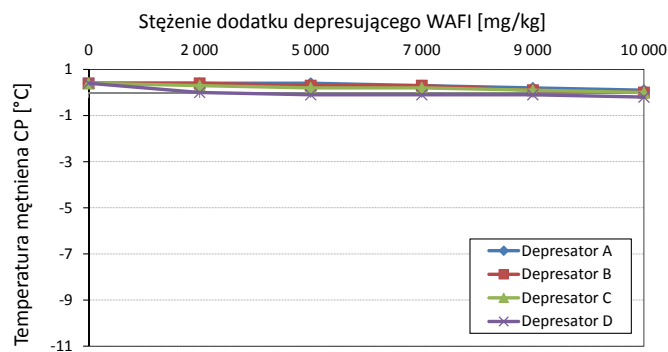
Na rysunkach 1÷8 zilustrowano efektywność działania

dodatków depresujących w poszczególnych biopaliwach zawierających biokomponent pochodzenia zwierzęcego w funkcji zmiany temperatury mętnienia CP i temperatury zablokowania zimnego filtra CFPP.

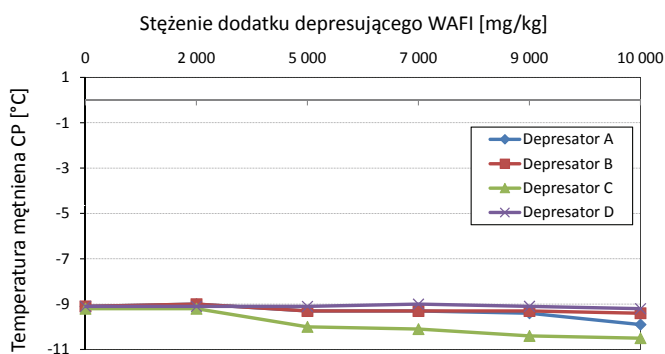
Z uzyskanych wyników pomiarów temperatury CP widać, że zastosowane depresatory nie wpływają w sposób istotny na ten parametr (zmiany CP w granicach błędu pomiarowego).



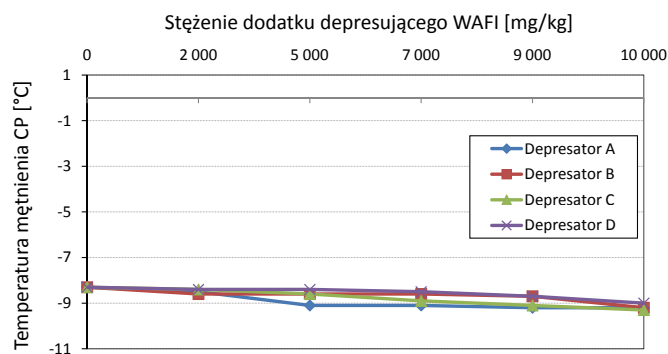
Rys. 1. Wpływ depresatorów na temperaturę mętnienia CP Biopaliwa 1



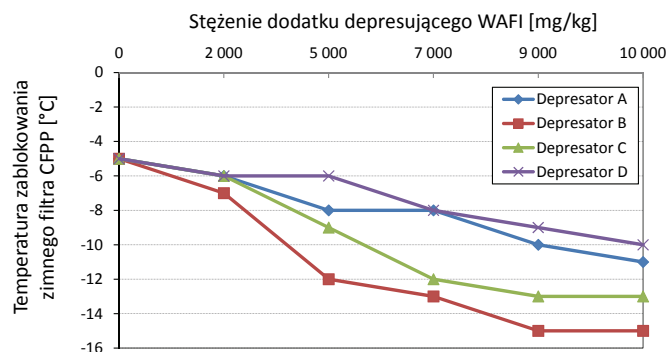
Rys. 2. Wpływ depresatorów na temperaturę mętnienia CP Biopaliwa 2



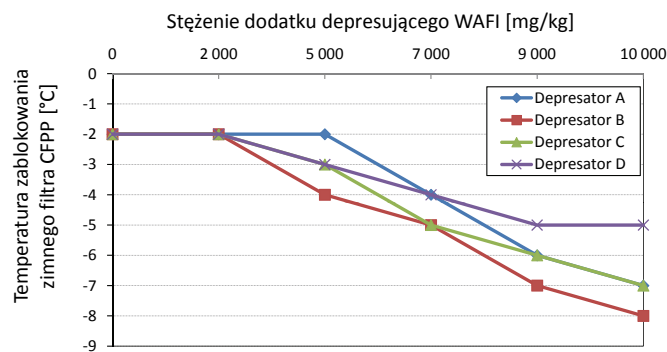
Rys. 3. Wpływ depresatorów na temperaturę mętnienia CP Biopaliwa 3



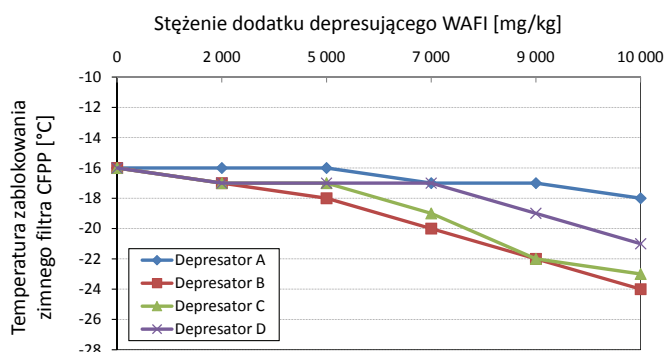
Rys. 4. Wpływ depresatorów na temperaturę mętnienia CP Biopaliwa 4



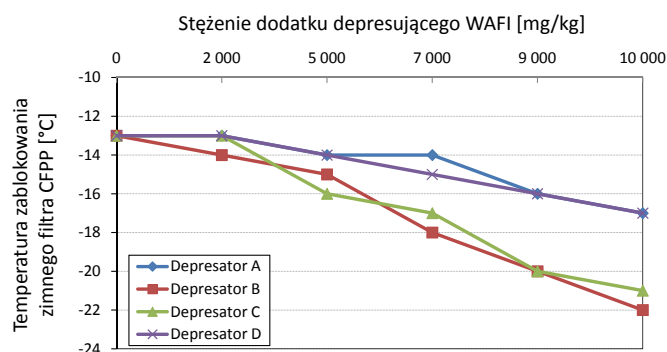
Rys. 5. Wpływ depresatorów na temperaturę CFPP Biopaliwa 1



Rys. 6. Wpływ depresatorów na temperaturę CFPP Biopaliwa 2



Rys. 7. Wpływ depresatorów na temperaturę CFPP Biopaliwa 3



Rys. 8. Wpływ depresatorów na temperaturę CFPP Biopaliwa 4

Inna sytuacja występuje natomiast z temperaturą zablokowania zimnego filtra CFPP, która maleje wraz ze wzrostem stężenia pakietu depresującego w próbkach.

Wyznaczone krzywe stężeniowe dla badanych biopaliw pozwalają na wytypowanie próbek do dalszych badań w teście sedymentacyjnym w komorze zimna według metody QSAA FKL 027 firmy Aral.

Ocenę stabilności właściwości niskotemperaturowych paliw i biopaliw depresowanych pakietami depresującymi w teście QSAA FKL 027 firmy Aral przeprowadza się w komorze zimna, w której przez okres 16 godzin przechowuje się badane paliwo w wymaganej temperaturze w szklanych cylindrach o pojemności 500 cm³.

Analiza otrzymanych wyników badań

Krzywe stężeniowe przedstawione na rysunkach 5–8, ilustrujące zmiany temperatury zablokowania zimnego filtra CFPP wraz ze wzrostem stężenia dodatków depresujących WAFI w biopaliwach, wskazują, że z czterech przebadanych biopaliw tylko w dwóch przypadkach uzyskano wynik CFPP poniżej –20°C. Dwa pakietu depresujące, tj. depresator B i depresator C, skutecznie obniżyły temperaturę CFPP do poziomu –21°C ÷ –24°C. Efektywne działanie pakietów depresujących zaobserwowano w dwóch badanych biopaliwach,

Po upływie 16 godzin poszczególne próbki rozdziela się na dwie części:

- górną, stanowiącą 80% objętości próbki wyjściowej,
- dolną, stanowiącą 20% objętości próbki wyjściowej.

W kolejnym etapie testu z części górnej i dolnej próbki oznacza się temperaturę mętnienia CP i temperaturę zablokowania zimnego filtra CFPP, które następnie porównuje się z wartościami próbki wyjściowej.

Wziąwszy pod uwagę przyjęte kryterium wyboru próbek (CFPP poniżej –20°C) do testu firmy Aral, do dalszych badań skierowano dwie z nich: Biopaliwo 3 i Biopaliwo 4, zawierające w składzie depresatory B i C (stężenie 9000 ÷ 10000 mg/kg).

Wyniki z testu firmy Aral przedstawiono w tabelicy 2.

oznaczonych jako Biopaliwo 3 i Biopaliwo 4. Są to biopaliwa oparte na bazie zimowego oleju napędowego oraz biokomponentu otrzymanego z procesu estryfikacji tłuszczów pochodzenia zwierzęcego w ilości 7% (V/V) i 10% (V/V). Z uzyskanych wyników jednoznacznie widać, że Biopaliwo 1 i Biopaliwo 2 nie spełniły wymagań niskotemperaturowych pomimo stosowania różnych pakietów dodatków depresujących oraz coraz wyższych stężeń tych depresatorów w przygotowanych biopaliwach (maksymalne stężenie: 10000 mg/kg). Również

Tablica 2. Stabilność właściwości niskotemperaturowych Biopaliwa 3 i 4 w temperaturze -13°C podczas testu QSAA FKL 027 firmy Aral

Próbka		Biopaliwo 3 + depresator B	Biopaliwo 3 + depresator B	Biopaliwo 3 + depresator C	Biopaliwo 3 + depresator C	Biopaliwo 4 + depresator B	Biopaliwo 4 + depresator C
Poziom zadozowania depresatora [mg/kg]		9 000	10 000	9000	10 000	10 000	10 000
Temperatura mętnienia próbki wyjściowej CP [$^{\circ}\text{C}$]		-9,1	-9,1	-9,2	-9,2	-8,3	-8,4
Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP [$^{\circ}\text{C}$]		-22	-24	-22	-23	-22	-21
Temperatura mętnienia CP [$^{\circ}\text{C}$]	Próbka z warstwy górnej 80% (V/V)	-9,9	-10,1	-10,4	-10,3	-10,1	-9,7
	Próbka z warstwy dolnej 20% (V/V)	-6,3	-5,7	-4,0	-3,8	-5,0	-4,3
	ΔCP (różnica pomiędzy temperaturą mętnienia próbki wyjściowej i próbki z dna cylindra)	2,8	3,4	5,2	5,4	3,3	4,1
Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP [$^{\circ}\text{C}$]	Próbka z warstwy górnej 80% (V/V)	-24	-26	-24	-25	-24	-24
	Próbka z warstwy dolnej 20% (V/V)	-17	-19	-16	-17	-17	-15
	ΔCFPP (różnica pomiędzy temperaturą zablokowania zimnego filtra próbki wyjściowej i próbki z dna cylindra)	5	5	6	6	5	6

Przyjmuje się, że depresowane paliwa spełniają warunki testu QSAA FKL 027 dla gatunku zimowego, gdy różnica temperatur mętnienia ΔCP pomiędzy temperaturą mętnienia próbki wyjściowej i temperaturą mętnienia próbki po teście (pobranej z dna cylindra) nie jest większa niż $2,0^{\circ}\text{C}$, a analogiczna różnica temperatur zablokowania zimnego filtra ΔCFPP nie przekracza $4,0^{\circ}\text{C}$.

w przypadku Biopaliw 3 i 4 depresowanych pakietami depresującymi B i C nie zaobserwowano znaczącej poprawy parametru CFPP. Odnosząc się do wyników testu firmy Aral dla próbek biopaliw, można stwierdzić – przyjmując jako wytyczne wymagania testu – że żadna próbka nie spełniła tych wymagań. Świadczy to o słabych właściwościach niskotemperaturowych przygotowanych próbek badawczych oraz o nadal niskiej skuteczności pakietów depresujących WAFI. Biorąc pod uwagę wyniki przedstawionych badań, można stwierdzić, że w biopaliwach, które zawierają estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych pochodzenia zwierzęcego, następuje pogorszenie parametrów niskotemperaturowych i istnieje konieczność uszlachetniania tego rodzaju paliw

pakietami depresującymi. W biopaliwach o znacznym udziale biokomponentu zwierzęcego bardzo trudno przeprowadzić skuteczny proces depresowania. Zastosowane w badaniach dostępne nowe depresatory nie pozwalają „jeszcze” w pełni uzyskać wysokiej jakości depresowanych biopaliw (zawierających w składzie komponent otrzymany z estryfikacji tłuszczów zwierzęcych). Wykorzystane dodatki albo nie obniżają dostatecznie temperatury CFPP, albo nie utrzymują wymaganych parametrów niskotemperaturowych w trakcie zimowego magazynowania. Przedstawione wyniki badań wskazują, że obecnie dostępne depresatory nie powinny być użytkowane w biopaliwach z biokomponentem pochodzenia zwierzęcego, ponieważ nie są wystarczająco skuteczne.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 8, s. 590–595

Artykuł nadesłano do Redakcji 12.12.2014 r. Zatwierdzono do druku 24.03.2015 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Ocena właściwości niskotemperaturowych paliw zawierających biokomponent uzyskany z procesu estryfikacji tłuszczów zwierzęcych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNSiW, nr zlecenia 43/TP/13, nr archiwalny: TP-4101-43/13.

Literatura

- [1] Baranik M., Łaczek T.: *Właściwości niskotemperaturowe biopaliw zawierających estry metylowe kwasów tłuszczowych pochodzących z przerobki tłuszczów zwierzęcych*. Nafta-Gaz 2010, nr 11, s. 1047–1058.
- [2] Demirbas A.: *Biodiesel – a realistic fuel alternative for diesel engines*. Springer 2008.
- [3] Kerschbaum S., Rinke G., Schubert K.: *Winterization of biodiesel by micro process engineering*. Fuel 2008, vol. 87, pp. 2590–2597.
- [4] Knothe G.: *Improving Biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition*. Energy and Environmental Science 2009, no. 2, pp. 759–766.
- [5] Krukowska M.: *Biopaliwa i energia z biomasy szkodliwe dla środowiska i ludzi?* <http://csr.forbes.pl/energia-z-biomasy-i-biopaliwa-szkodliwe-dla-srodowiska-i-ludzi,artykuly,178796,1,1.html> (dostęp 25.06.2014).
- [6] Marczak P.: *Wykorzystanie tłuszczu zwierzęcego jako biopaliwa – wybrane zagadnienia*. Kancelaria Senatu, Biuro Analiz i Dokumentacji, Dział Analiz i Opracowań Tematycznych, wrzesień 2010, s. 4–5.
- [7] Sacha D.: *Wpływ FAME pochodzenia zwierzęcego na stabilność oksydacyjną olejów napędowych*. Nafta-Gaz 2011, nr 9, s. 667–673.
- [8] Smith P., Ngothai Y., Nguyen Q., O'Neill B.: *Alkoxylation of biodiesel and its impact on low-temperature properties*. Fuel 2009, vol. 88, pp. 605–612.



Mgr inż. Tomasz ŁACZEK
 Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Paliw i Procesów Katalitycznych.
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25A
 31-503 Kraków
 E-mail: tomasz.laczek@inig.pl

OFERTA

ZAKŁAD PALIW I PROCESÓW KATALITYCZNYCH

Zakres działania:

- opracowywanie, rozwijanie i wdrażanie technologii produkcji LPG, benzyn silnikowych, paliw lotniczych, olejów napędowych, biopaliw I i II generacji oraz olejów opałowych, prowadzenie nadzoru technologicznego nad opracowanymi i wdrożonymi technologiami;
- ocena i atestacja komponentów paliwowych, w tym biokomponentów I i II generacji oraz komponentów ze źródeł alternatywnych;
- opracowywanie technologii uszlachetniania paliw i biopaliw silnikowych oraz olejów opałowych i rozpuszczalników, dobór odpowiednich dodatków uszlachetniających;
- wykonywanie badań i ekspertyz dotyczących jakości paliw i biopaliw silnikowych, olejów opałowych, rozpuszczalników i ich komponentów oraz ocena zgodności ze specyfikacją;
- ocena skażenia mikrobiologicznego paliw w systemie produkcji i dystrybucji;
- ocena właściwości niskotemperaturowych olejów napędowych i opałowych;
- badania stabilności pozostałościowych olejów opałowych i kompatybilności ich komponentów;
- opracowywanie, rozwijanie i wdrażanie nowych wodorowych procesów katalitycznych, ocena testowa i procesowa katalizatorów stosowanych w przemyśle rafineryjnym w procesach zeoformingu, hydroodsiarczania, hydrorafinacji i katalitycznego odparafinowania;
- ocena oddziaływania na środowisko paliw, biopaliw i innych produktów pochodzących z przemysłu rafineryjnego i petrochemicznego w oparciu o analizę cyklu życia produktu (LCA).



Kierownik: mgr inż. Jan Lubowicz
Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków
Telefon: 12 617-75-50
Faks: 12 617-75-22
E-mail: jan.lubowicz@inig.pl

