

PROPERTIES OF BIOFUELS WITH ETHYL COMPONENTS TO DIESEL ENGINES

Hubert Kołodziej*, Andrzej Pięta***, Mieczysław Struś***, Andrzej Vogt*

*Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
tel.: 0-71-3757333

**Politechnika Warszawska, Wydział Samochodów i Maszyn Roboczych,
ul. Narbutta 84, 02-278 Warszawa,
tel./fax: 0-22-8390303, e-mail: IPPW@simr.pw.edu.pl

*** Politechnika Wroclawska, Wydział Mechaniczny ul. Łukasiewicza 5; 50-371 Wrocław,
tel./fax: 0-71-3229437, e-mail: mieczstr@o2.pl

Abstract

Very useful proecological and energetic properties of Fatty Acid Ethyl Esters (FAEE) and also huge potential abilities of their producing from national resource have decided about trials of manufacturing biofuel with the major part of ethyl components: esters and ethanol.

The paper presents basic physical and chemical properties of fatty acid ethyl esters and mixtures mainly made of diesel oil, ethyl esters and anhydrous ethyl alcohol, which can be used as an engine fuel to feeding diesel engines. There are also submitting results of research on chemical affinity between these mixtures.

The researches show that normative properties of mixture including ethyl biocomponents are contained in range of diesel oil requirements except ignition temperature (-which has only logistic meaning).

In reference to water absorption, mixtures of aliphatic hydrocarbons, fatty acid ethyl esters and absolute (anhydrous) ethyl alcohol are considerably less hydrophilic then mixtures of the same hydrocarbons and absolute (anhydrous) ethyl alcohol – which is of great operational, exploitative important.

Keywords: Diesel engines, biofuel, Fatty Acid Ethyl Esters

WŁASNOŚCI BIOPALIW Z KOMPONENTAMI ETYLOWYMI DO SILNIKÓW O ZAPŁONIE SAMOCZYNNYM

Streszczenie

Bardzo korzystne własności proekologiczne i energetyczne estrów etylowych wyższych kwasów tłuszczowych, a także ogromne potencjalne możliwości ich wytwarzania z krajowych surowców, zdecydowały o próbie wytworzenia biopaliwa ze znaczącym udziałem biokomponentów etylowych: estrów i etanolu.

W referacie przedstawiono podstawowe właściwości fizykochemicznych estrów etylowych wyższych kwasów tłuszczowych oraz mieszanin złożonych głównie z oleju napędowego, estrów etylowych i bezwodnego alkoholu etylowego jako paliw silnikowych dla zasilania silników o ZS. Podano także wyniki badań powinowactwa wzajemnego komponentów tych mieszanin.

Przeprowadzone badania dowodzą, że właściwości normatywne sporządzonych mieszanin zawierających biokomponenty etylowe zawierają się w zakresie wymogów własności oleju napędowego z wyjątkiem temperatury zapłonu – (co ma jedynie znaczenie logistyczne).

- W zakresie pochłaniania wody, mieszaniny węglowodorów alifatycznych z estrami etylowymi wyższych kwasów tłuszczowych i bezwodnym alkoholem etylowym są znacznie mniej hydrofilowe niż mieszaniny tych samych węglowodorów z bezwodnym alkoholem etylowym - co ma istotne znaczenie eksploatacyjne.

Słowa kluczowe: Silniki o ZS, biopaliwa, estry etylowe kwasów tłuszczowych

1. Wprowadzenie

Zastosowanie do silników o zapłonie samoczynnym mieszanek oleju napędowego z estrami metylowymi i etanolem nie jest nowością - prace nad takimi mieszankami prowadzone są od co najmniej od kilkunastu lat i zaowocowały wprowadzeniem ich do kontrolowanej eksploatacji w kilku krajach. W Europie najbardziej znany jest przypadek Sztokholmu, gdzie stosuje się w komunikacji miejskiej w silnikach o ZS paliwo o handlowej nazwie Etamax D produkcji firmy SEKAB, zawierające wagowo 92 % etanolu. W kilkunastu stanach USA stosuje się paliwa z dodatkiem bioetanolu o handlowej nazwie E-Diesel, O2 Diesel, Oxy-Diesel, P-fuel o zawartości 10÷20% etanolu, ale również czysty etanol (silnik Pure Energy firmy Scania). Tego rodzaju paliw używa głównie komunikacja miejska, służby miejskie, poczta, jakkolwiek znane są przypadki ich stosowania w innych flotach i przez prywatnych użytkowników w specjalnych strefach chronionych, parkach narodowych, przy zasilaniu agregatów prądotwórczych itp., zarówno w bardzo dbającej o czystość swego powietrza Kalifornii jak i innych stanach czy dużych miastach jak Chicago czy Nowy York.

Po kontrolowanej eksploatacji przewiduje się w USA, że w agresywnym scenariuszu rozwoju rynku na paliwa tego typu zapotrzebowanie wzrośnie z 66 milionów galonów w roku 2010 do 730 milionów w roku 2020! Scenariusz ten uwzględnia zbliżające się wyczerpywanie złóż ropy naftowej, wzrost cen paliw, efekt cieplarniany oraz nowe, tanie metody otrzymywania syntetycznego etanolu. Istotnym czynnikiem wpływającym na rozwój paliw alternatywnych jest fakt braku obserwowanego jeszcze niedawno sceptycyzmu wielkich producentów silników co do ich stosowania. Wpłynęły na to przede wszystkim pozytywne wyniki badań eksploatacyjnych, zarówno silników o zapłonie iskrowym jak i samoczynnym.

Literatura dotycząca paliwa zawierającego etanol jest bardzo bogata - w Internecie można znaleźć pod słowami kluczowymi „etanol” i „Diesel” ponad 2150000 pozycji z licznymi raportami z badań

W Polsce badania paliw do silników o ZS zawierających m.in. estry metylowe i alkohol metylowy prowadzono już w roku 1994 w Instytucie Lotnictwa w Warszawie, a paliwa zawierające estry metylowe i etanol w tym samym czasie w Wyższej Szkole Oficerskiej Wojsk Zmechanizowanych we Wrocławiu.

Bardzo korzystne własności proekologiczne i energetyczne estrów etylowych, a także ogromne potencjalne możliwości ich wytwarzania z krajowych surowców zdecydowały o próbie wytworzenia przez naukowe środowisko wrocławskie biopaliwa ze znaczącym udziałem biokomponentów etylowych: estrów i etanolu.

2. Określenie podstawowych właściwości fizykochemicznych estrów etylowych wyższych kwasów tłuszczowych oraz mieszanin paliwowych z ich udziałem

W celu określenia właściwości fizykochemicznych estrów etylowych wyższych kwasów tłuszczowych otrzymanych z oleju rzepakowego wykonano badania laboratoryjne (normatywne), zgodnie z odpowiednimi normami. Badania przeprowadzono na jednej losowo wybranej szarży otrzymanych estrów z sześciu dostarczonych próbek oleju rzepakowego o pojemności 1000 dm³ każda. W toku badań określono: gęstość w 15 i 20°C, indeks cetanowy, lepkość kinematyczną, temperaturę zapłonu, temperaturę mętnienia, temperaturę krzepnięcia i temperaturę zablokowania zimnego filtra. Oznaczono również zawartość wody, stałych ciał obcych, zawartość siarki, skład frakcyjny do temperatury 370°C oraz przeprowadzono badania korodujące. Wyniki wykonanych badań przedstawiono w tabeli 1.

Dodatkowo przeprowadzono również badania zawartości poszczególnych składników otrzymanych estrów wykorzystując metody analityczne GC-MS i FTIR. Oznaczenia wykonano dla wszystkich szarż, a następnie otrzymane wyniki uśredniono. Uśredniony skład estrów etylowych wyższych kwasów tłuszczowych podano w tabeli 2.

Tab. 1. Właściwości fizykochemiczne estrów etylowych wyższych kwasów tłuszczowych otrzymanych z oleju rzepakowego

Tab. 1. Physical chemistry properties of Fatty Acid Ethyl Ester obtained from rape oil

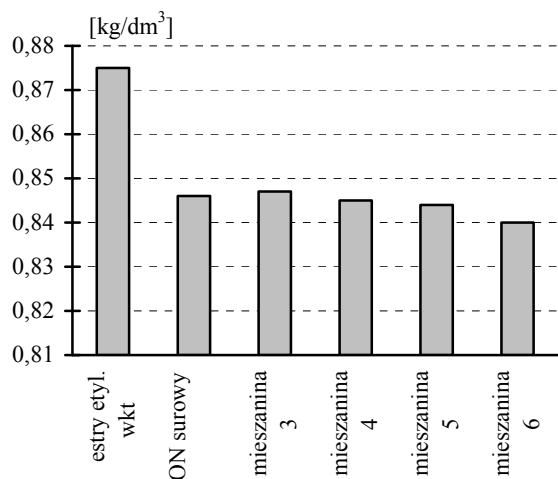
Rodzaj oznaczenia	próba 1	próba 2	próba 3	próba 4	próba 5	próba 6
Gęstość w 15°C [kg/dm ³]	0,876	0,878	0,876	0,876	0,877	0,876
Gęstość w 20°C [kg/dm ³]	0,873	0,874	0,875	0,873	0,874	0,873
Indeks cetanowy [-]	49	49,5	49	48,5	49	49
Lepkość kinematyczna [mm ² /s]	4,53	4,54	4,52	4,54	4,53	4,54
Temperatura zapłonu [°C]	135	133	134	136	135	135
Temperatura mętnienia [°C]	-12	-13	-12	-12	-12	-13
Temperatura krzepnięcia [°C]	-24	-25	-24	-24	-24	-25
Temperatura zablokowania zimnego filtra [°C]	-13	-13	-13	-13	-13	-13
Zawartość wody [mg/kg]	50	50	51	52	49	50
Zawartość ciał obcych	nie zawiera	nie zawiera	nie zawiera	nie zawiera	nie zawiera	nie zawiera
Skład frakcyjny						
do 250°C	0	0	0	0	0	0
do 350°C	90	90	90	90	90	90
do 370°C	-	-	-	-	-	-
Zawartość siarki	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Badania korodujące	1a	1a	1a	1a	1a	1a

Tab. 2. Usredniony skład estrów etylowych wyższych kwasów tłuszczowych

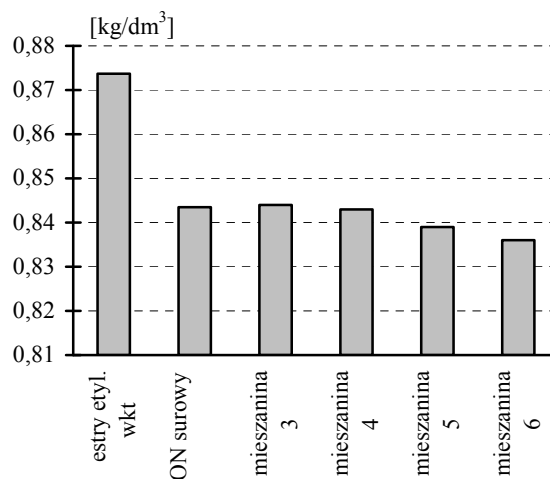
Tab. 2. Average contains of Fatty Acid Ethyl Esters

	Zawartość wagowa [%]
oleinian etylu	87,30
ester etylowy kwasu heksadecanoinowego	7,90
ester cyklopentanon – 2 – hydrohydeconinowego kw	2,25
ester etylowy kwasu heptadecanoinowego	1,00
ester etylowy kwasu octadecanoinowego	0,50
ester etylowy kwasu palmitynowego	0,35
ester etylowy kwasu stearynowego	0,48
zawartość sumaryczna wolnych kwasów wyższych kwasów tłuszczowych	0,22

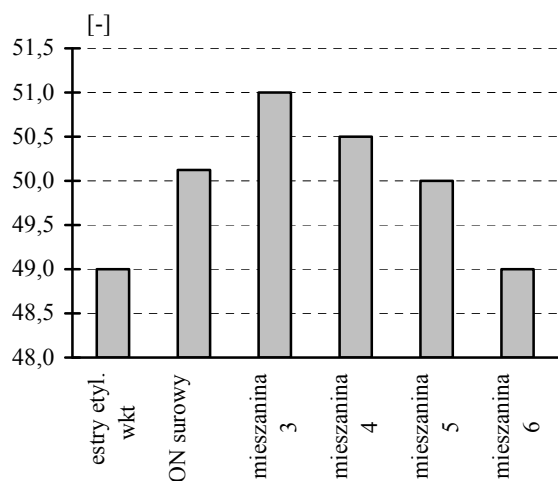
Na bazie otrzymanych estrów etylowych wyższych kwasów tłuszczowych i bioetanolu 99,9 % wykonano cztery mieszaniny badawcze na bazie oleju napędowego „surowego” oraz oleju napędowego Ekodiesel Ultra F, o różnej zawartości poszczególnych składników. Wyniki badań fizykochemicznych tych mieszanin pokazano na rys. 1-9.



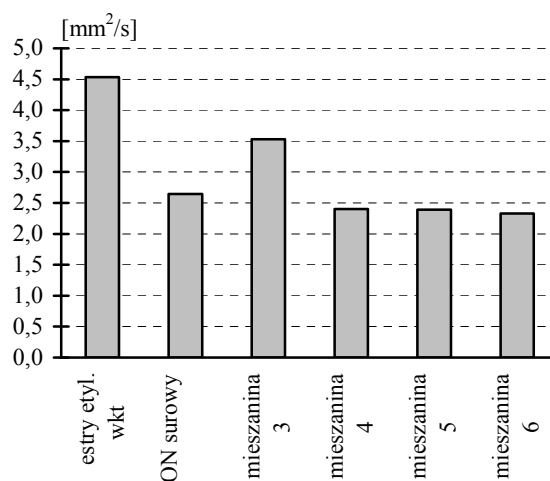
Rys. 1. Gęstość badanych paliw w temperaturze 15°C
Fig. 1. Density of examined fuels in 15°C



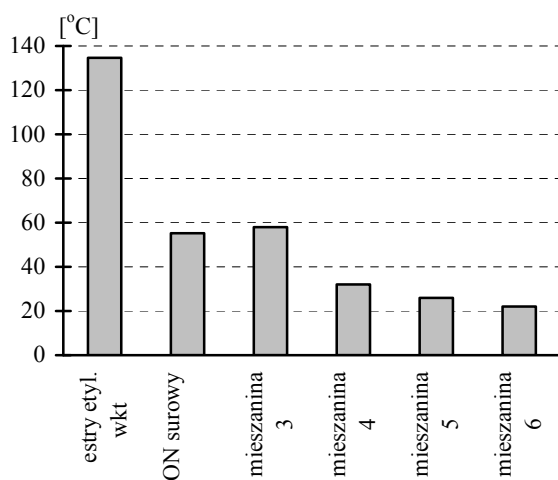
Rys. 2. Gęstość badanych paliw w temperaturze 20°C
Fig. 2. Density of examined fuels in 20°C



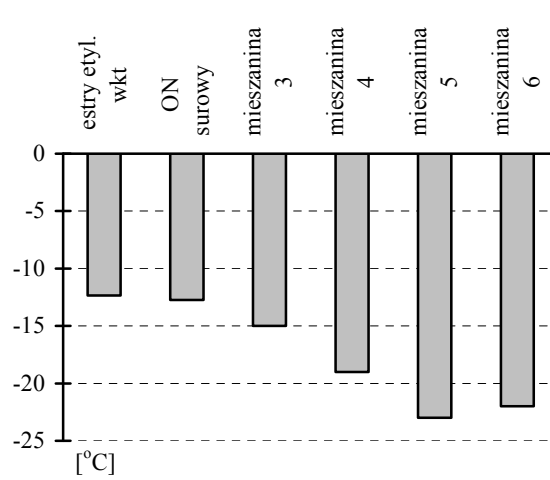
Rys. 3. Indeks cetanowy badanych paliw
Fig. 3. Viscosity index of examined fuels



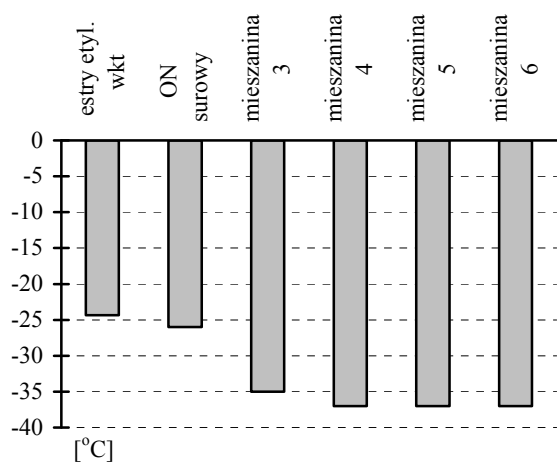
Rys. 4. Lepkość kinematyczna badanych paliw
Fig. 4. Kinematical viscosity of examined fuels



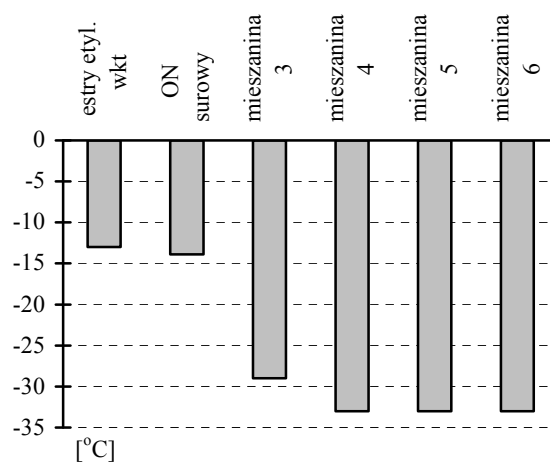
Rys. 5. Temperatura zapłonu badanych paliw
Fig. 5. Ignition temperature of examined fuels



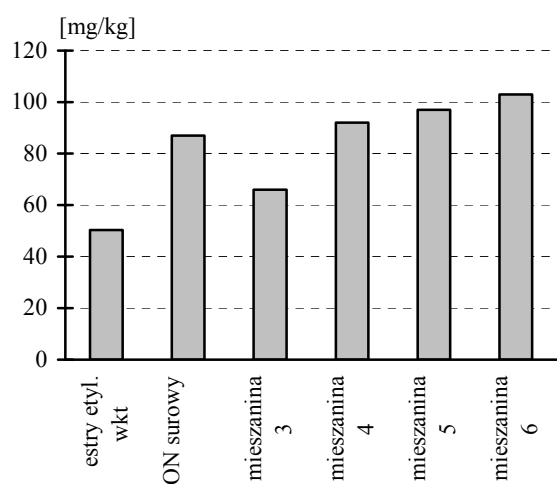
Rys. 6. Temperatura mętnienia badanych paliw
Fig. 6. Clouded temperature of examined fuels



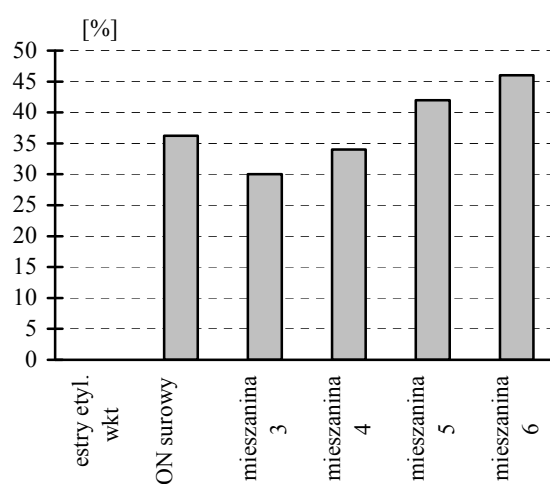
Rys. 7. Temperatura krzepnięcia badanych paliw
Fig. 7. Coagulation temperature of examined fuels



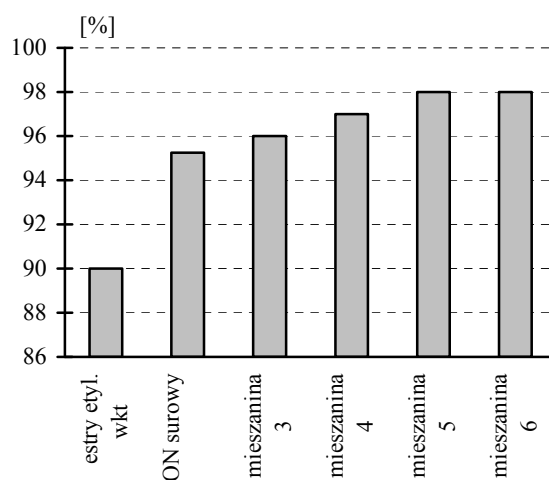
Rys. 8. Temperatura zablokowania zimnego filtru badanych paliw
Fig. 8. Temperature of cold filter plugging point of examined fuels



Rys. 9. Zawartość wody w badanych paliwach
Fig. 9. Water contains of examined fuels



Rys.10. Skład frakcyjny badanych paliw do temp. 250°C
Fig. 10. Fractional composition of examined fuels in temperature up to 250°C



Rys. 11. Skład frakcyjny badanych paliw do temp.350°C
Fig. 11. Fractional composition of examined fuels in temperature up to 350°C

3. Badania właściwości chemicznych i powinowactwa wzajemnego komponentów mieszaniny węglowodorów alifatycznych, estrów etylowych wyższych kwasów tłuszczowych i bezwodnego alkoholu etylowego

W celu stwierdzenia wzajemnych oddziaływań międzymolekularnych poszczególnych składników występujących w mieszaninach, których wyniki badań fizykochemicznych przedstawiono powyżej przeprowadzono badania spektroskopowe i termodynamiczne mieszanin dwu i trójskładnikowych. Miały one na celu określenie stopnia hydrofilowości względnie hydrofobowości tych mieszanin. Jest to niezmiernie ważne dla określenia właściwości eksploatacyjnych, a zwłaszcza szybkości pochłaniania cząsteczek wody z atmosfery i wiązania jej w sposób trwały w tych mieszaninach. W tym celu przygotowano mieszaniny o następujących składach:

- mieszaninę węglowodorów alifatycznych w postaci oleju napędowego typu F (zimowego) z estrami etylowymi wyższych kwasów tłuszczowych o ułamkach wagowych 0.70÷0.30 (70 % do 30 %) węglowodorów do estrów;
- mieszaninę węglowodorów (0.70 ułamka wagowego) i mieszaninę estrów etylowych wyższych kwasów tłuszczowych i bezwodnego alkoholu etylowego (0.30 ułamka wagowego);
- mieszaninę węglowodorów powyżej 0.90 ułamka wagowego i poniżej 0.10 ułamka wagowego bezwodnego alkoholu etylowego.

Badania tych mieszanin wykonano za pomocą metody spektroskopii oscylacyjnej IR i ramanowskiej, badań termo grawimetrycznych i NDES (spektroskopii nieliniowego efektu dielektrycznego). Następnie przez wszystkie mieszaniny przepuszczono (w czasie 30 minut) azot nasycony parą wodną i ponownie przeprowadzono te same badania i pomiary jak w przypadku próbek pierwotnych. Otrzymane wyniki świadczą jednoznacznie, że mieszanina składająca się z powyżej 0.90 ułamka wagowego węglowodorów i 0.1 ułamka wagowego bezwodnego alkoholu etylowego zaabsorbowała największą ilość pary wodnej. Najmniejsze zmiany w widmie IR jak i ramanowskim, tudzież w NDES obserwuje się w mieszaninie składającej się z 0.7 ułamka molowego węglowodorów, 0.24 ułamka wagowego estru wyższych kwasów tłuszczowych i 0.1 ułamka wagowego bezwodnego alkoholu etylowego. Uzyskany wynik nie jest zaskakujący, jako że estry alkilowe wyższych kwasów tłuszczowych zawierają między innymi mające charakter zasadowy silnie protono-akceptorowe grupy funkcyjne C=O, wiążą protony pochodzące od alkoholu alkilowego tworząc silne wiązanie wodorowe do wolnej pary elektronowej tlenu grupy karbonylowej. Cząsteczki wody w sytuacji przeprowadzonego eksperymentu mają dużą konkurencję w postaci bardziej zasadowej grupy karbonylowej niż obojętna grupa hydroksylowa, więc konkurencyjność oddziaływania grupy karbonylowej estru z grupą O-H alkoholu jest w tym przypadku większa, co wykazały jednoznacznie badania spektroskopowe.

W polskiej literaturze pojawiła się informacja, która jest w istocie des-informacją jakoby mieszanina węglowodorów z estrami alkilowymi wyższych kwasów tłuszczowych i alkoholem alkilowym wykazywała silne własności hydrofilowe. Jest to prawdopodobnie wynikiem rutynowego podejścia do problemu, które zwykle zakłada, że jeśli ma się do czynienia z bezwodnym alkoholem alkilowym niezależnie od środowiska w jakim się znajduje musi to powodować wzrost właściwości hydrofilowych. Nie zawsze tak jest !!!

W przypadku mieszaniny węglowodorów z alkoholem alkilowym cząsteczki wody nie mają żadnej konkurencji, ponieważ węglowodory alifatyczne nie posiadają centrów kwaśnych czy zasadowych poprzez które mogłyby oddziaływać na centra wolnych par elektronowych lub „kwaśne” protony grupy O-H. Tak więc taka mieszanina jest szczególnie podatna na uwodnienie. Układ ten jest de facto hydrofilowy i wymaga szczególnej ochrony przed wilgocią. Przeprowadzone badania dowodzą, że mieszaniny węglowodorów alifatycznych z estrami

alkilowymi wyższych kwasów tłuszczowych i bezwodnym alkoholem etylowym są znacznie mniej hydrofilowe niż mieszaniny tych samych węglowodorów z bezwodnym alkoholem etylowym (w podobnych proporcjach).

4. Wnioski

- Właściwości normatywne sporządzonych mieszanin zawierających biokomponenty etylowe zawierają się w zakresie wymogów własności oleju napędowego (z wyjątkiem temperatury zapłonu – co ma jedynie znaczenie logistyczne);
- Mieszaniny węglowodorów alifatycznych z estrami etylowymi wyższych kwasów tłuszczowych i bezwodnym alkoholem etylowym są znacznie mniej hydrofilowe niż mieszaniny tych samych węglowodorów z bezwodnym alkoholem etylowym.

Literatura:

Struś, M., *Paliwa roślinne do silników o ZS i eksploatacja zespołów napędowych – wybrane problemy WSOWL*, Wrocław 2003.

Struś, M., *Biopaliwo pochodzenia roślinnego i mineralnego optymalnym paliwem do silników o zapłonie samoczynnym*. IX Ogólnopolskie Forum Odnawialnych Źródeł Energii. Zakopane - Kościelisko 2003;

Struś, M., *Bioetanol jako składnik optymalizacyjny jakości paliw do tłokowych silników spalinowych*, Akademia Rolnicza Wrocław 2004.

Struś, M., *Efektywność zastosowania biopaliw i biokomponentów do tłokowych silników spalinowych*. European Scientific Congress. Kones 2005. Warszawa Wrocław Polanica Zdrój 2005.

Struś, M., *Mieszanina węglowodorów mineralnych i biokomponentów etylowych w zasilaniu silników o ZS*. Międzynarodowa Konferencja Naukowa Silniki Gazowe 2006. Orle Gniazdo, Hucisko 2006.

Szlachta, Z., *Zasilanie silników wysokoprężnych paliwami rzepakowymi*. WKiŁ, Warszawa 2002.

