

DETERMINATION OF GROSS HEAT OF COMBUSTION AND THE CALORIFIC VALUE OF RAPE BIOFUELS

Jan Monieta

Maritime University Szczecin, Institute of Marine Power Plant Operation
Wały Chrobrego 2, 70-500 Szczecin
tel.: +48 91 48-09-415; 48-09-479, fax: (4891) 480-95-75
e-mail: j.monieta@am.szczecin.pl

Abstract

This paper presented the results of gross heat of combustion and the calorific value of the methyl esters of rape oils. Their calorific values have been determined in laboratory condition behind the help of the automatic calorimeter according to normalizing requirements. Samples of examined fuels were being burnt in the atmosphere of the compressed oxygen in the calorimeter. Fuels were composition and properties moved close to diesel oil. The accuracy of the measurement was very great. The systematic relative errors of the measuring method were slight and he took out 0.17%.

The appointed calorific value is lower than of diesel oil what influences increasing wearing it out. The technology of receiving one of them lets much lower costs, since possible producing by the producer the rape is. Distributors of petroleum-derived fuels are suggesting that biofuels have the low durability. In these researches have been checked, whether the calorific value was changing within a few years. One should not regard significant this change. Further research concerns the influence of feeding of the engine with biofuels to the state of injection apparatus of internal-combustion engines. Examinations are being conducted in the aspect of wearing precise pairs and creating deposits.

Keywords: *biofuels, methyl esters, rape oil, calorific value*

WYZNACZANIE CIEPŁA SPALANIA I WARTOŚCI OPALOWEJ BIOPALIW RZEPAKOWYCH

Streszczenie

Artykuł zawiera wyniki badań ciepła spalania i wartości opalowej estrów metalowych kwasów tłuszczowych olejów rzepakowych. Wartości opalowe wyznaczono w warunkach laboratoryjnych za pomocą kalorymetru automatycznego zgodnie z wymaganiami normalizacyjnymi. Próbkki badanych paliw spalano w atmosferze sprężonego tlenu w bombie kalorymetrycznej. Paliwa składem i własnościami były zbliżone do oleju napędowego. Dokładność pomiaru była bardzo duża. Systematyczny błąd względny metody pomiarowej był nieznaczny i wyniósł 0,17%.

Wyznaczona wartość opalowa jest niższa niż oleju napędowego, co wpływa na zwiększenie jego zużycia. Technologia otrzymania jednego z nich pozwala znacznie obniżyć koszty, ponieważ jest możliwe wyprodukowanie przez producenta rzepaku.

Dystrybutorzy paliw ropopochodnych sugerują, że biopaliwa posiadają niską trwałość. W tych badaniach sprawdzono, czy wartość opalowa zmienia się w przeciągu kilku lat. Zmiany tej nie należy uważać za istotną. Dalsze badania dotyczą wpływu zasilania silnika biopaliwami na stan aparatury wtryskowej silników spalinowych. Badania prowadzone są w aspekcie zużycia par precyzyjnych i tworzenia osadów.

Słowa kluczowe: *biopaliwa, estry metylowe, olej rzepakowy, wartość opalowa*

1. Wstęp

Zaprojektowane parametry pracy silnika spalinowego są możliwe do osiągnięcia, przy zapewnieniu niezbędnej wartości opalowej paliwa. W obecnych czasach proponuje się zasilanie silników spalinowych, również okrętowych, różnymi paliwami, w tym biopaliwami [9, 10, 12, 13]. Wyprodukowano również w kraju dwusuwowy silnik stacjonarny do napędu prądnicy zasilany

surowym olejem palmowym, co sprawia, że problematyka jest aktualna również w branży silników dużej mocy [13].

Przy posiadanych przez nasz kraj warunkach glebowo-klimatycznych, rzepak ma coraz większe znaczenie jako surowiec nadający się do przetwarzania na produkty przemysłowe, w tym na nośnik energii do napędu silników wysokoprężnych. Szansą na realizację produkcji biopaliwa jest zmniejszenie nakładów przy produkcji nasion rzepaku, zmiany organizacyjne przez wykorzystanie i adaptację lokalnej bazy, jak również doskonalenie rozwiązań technologicznych. Biorąc pod uwagę powyższe uwarunkowania należy sądzić, że wzrost produkcji paliw na bazie rzepaku, które spowoduje zapotrzebowanie na surowiec niezbędny dla celów paliwowych, może być możliwy jedynie przez maksymalne ograniczenie kosztów jego produkcji.

Producenci i dystrybutorzy paliw pochodzenia z ropy naftowej wskazują na niedomagania i negatywny wpływ na stan silnika biopaliw stosowanych w 100% do zasilania silników, jak i zmieszanych w odpowiednich proporcjach z paliwami z ropy naftowej [1, 2]. W czasie konferencji EXPLO-DIESEL & GAS TURBINE'03 opublikowano i wygłoszono referat, bez prowadzenia badań, o licznych wadach paliw na bazie oleju rzepakowego [2].

Autor prowadząc wieloletnie badania biopaliw, pragnie przedstawić wyniki badań własności energetycznych.

2. Własności fizyczne biopaliw

Są różni producenci biopaliwa i różne technologie otrzymywania. Jedną z nich jest technologia opracowana przez PIMR w Poznaniu [11]. Właściwości fizykochemiczne paliwa rzepakowego, otrzymywanego według bazowej technologii PIMR, przebadano w Instytucie Technologii Nafty w Krakowie, a wybrane wyniki przedstawiono w pracy [11]. Wyniki te porównano z wymogami austriackiej normy ÖNORM C1190. Stwierdzono, iż z wyjątkiem dużej pozostałości po koksowaniu, paliwo to spełnia większość wymagań normy przedmiotowej ÖNORM C1190. Według tych badań, przekroczenie wymagań normy pozostałości po koksowaniu nie powodowało zakłóceń pracy silników. Do istotnych zalet otrzymanego biopaliwa, zaliczono między innymi niską zawartość siarki, która była 11 razy mniejsza od dopuszczalnej dla paliwa rzepakowego, oraz ponad 100-krotnie mniejsza od dopuszczalnej dla paliwa ropopochodnego [11].

Budowa chemiczna cząsteczek olejów roślinnych jest odmienna od oleju napędowego pochodzącego z ropy naftowej. Oleje roślinne są estrami glicerolu i kwasów tłuszczowych. Kwasy tłuszczowe, wchodzące w skład olejów roślinnych, zawierają od 14 do 24 atomów węgla z wyraźną przewagą kwasów z 16-18 atomów węgla w cząsteczce. Są to m.in. kwasy mirystynowy (C14:0), palmitynowy (C16:0), stearynowy (C18:0), oleinowy (C18:1), linolowy (C18:2), linolenowy (C18:3), arachidowy (C20:0), behenowy (C22:0), erukowy (C22:1), lignocerynowy (C24:0) [11]. Kwasy te różnią się długością łańcucha węglowego oraz ilością wiązań podwójnych [11].

Większość olejów roślinnych w ponad 50%, składa się z estrów kwasów nienasyconych o 1-3 wiązaniach podwójnych. Zawartość tych kwasów decyduje o ich lepkości i im większa jest ich zawartość, tym lepkość oleju jest mniejsza. Decyduje to o obniżeniu temperatury krzepnięcia, dzięki czemu odznaczają się korzystniejszymi cechami, ze względu na zastosowanie w silniku. Z kolei oleje o dużej zawartości grup estrowych oraz wiązań nienasyconych powoduje, że paliwo rzepakowe różni się pod względem chemicznym od paliwa naftowego. Jedyne podobieństwo stanowić może obecność w obu paliwach długich łańcuchów węglowodorowych. Jest to istotna zaleta pozwalająca na mieszanie obu paliw w dowolnym stosunku ze sobą, ze względu na ich wzajemną rozpuszczalność.

Estry metylowe kwasów oleju rzepakowego cechują się lepszą smarnością, niż niskosiarkowe oleje napędowe. Wskazuje się natomiast, że wadą estrów metylowych kwasów tłuszczowych jest zawartość w nich wody, którą w przeciwieństwie do oleju napędowego stosunkowo trudno oddzielić od estru. Zawartość wody w paliwie rzepakowym powyżej 300 mg/kg uważa się za przyczynę znacznego wzrostu rozwoju bakterii, co osłabia jego stabilność [11]. Obecność

w cząsteczce grupy estrowej powoduje także skłonność paliwa do rozpuszczania niektórych lakierów i uszczelnień gumowych.

3. Przedmiot badań

Badaniom poddano między innymi olej rafinowany rzepakowy przeznaczony do celów spożywczych oraz ester metylowy oleju rzepakowego. Olej rafinowany jest otrzymywany z deklarowanego oleju surowego poddanego zabiegowi odśluzowania [6]. Własności badanego oleju nie zamieszczono w artykule.

Drugie badane paliwo otrzymane zostało w technologii niskotemperaturowej i przy ciśnieniu atmosferycznym i przekazane do badania w 2001 roku. Ważniejsze własności tego paliwa przedstawia tabela 1. Paliwo to poddane zostało wszechstronnym badaniom laboratoryjnym i eksploatacyjnym pod kątem przydatności do zasilania silników spalinowych ciągników rolniczych.

Widok próbki badanego paliwa po przechowywaniu w temperaturze pokojowej przedstawia Rys. 1. Z przedstawionego zdjęcia, nie wynika, aby paliwo to uległo wyraźnemu przebarwieniu i starzeniu.

Tab. 1. Wartości ważniejszych wielkości charakteryzujących estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego [11]
 Tab. 1. Values of more important sizes being characteristic of methylic esters of fatty acids of the rape oil [11]

Lp.	Własność	Jednostka	Wynik i błąd pomiaru
1	Gęstość w 15°C	g/cm ³	0,8850 ± 0,0001
2	Gęstość w 20°C	g/cm ³	0,8790 ± 0,0001
3	Temperatura zapłonu	°C	65 ± 1
4	Temperatura zablokowania zimnego filtra	°C	- 12,0 ± 0,5
5	Lepkość kinematyczna w 20°C	mm ² /s	7,73 ± 0,02
6	Zawartość siarki	%	0,00018 ± 0,00002
7	Pozostałość po koksowaniu	% (m/m)	0,12 ± 0,01
8	Popiół siarczanowy	% (m/m)	0,046 ± 0,003
9	Liczba cetanowa	-	48,2 ± 0,4
10	Zawartość wody	%	0,080 ± 0,001
11	Wartość opałowa	kJ/kg	37 00

4. Metoda pomiaru

Zasada oznaczania polegała na spalaniu próbki badanego paliwa w bombie kalorymetrycznej w atmosferze sprężonego tlenu, umieszczonej w kalorymetrze wodnym i pomiarze przebiegu temperatury w czasie układu kalorymetrycznego [5, 7, 8]. Widok stanowiska pomiarowego przedstawia Rys. 2. Badania prowadzono z wykorzystaniem dwóch kalorymetrów znajdujących się w jednym pomieszczeniu laboratoryjnym, spełniającym wymagania. Pojemność cieplną kalorymetrów wyznaczano zgodnie z wymaganiami przez spalanie kwasu benzoesowego.

Przykładowy przebieg temperatury w naczyniu kalorymetrycznym przedstawia Rys. 3. Ciepło spalania w bombie kalorymetrycznej badanego paliwa Q_c obliczono wg zależności [5, 7, 8]:

$$Q_c = \{ [K (t_3 - t_2) - k_1] - \Sigma k_i \} / m, \text{ [kJ/kg]}, \quad (1)$$

gdzie:

K - pojemność cieplna kalorymetru,

t_3 - temperatura końcowa okresu głównego,

t_2 - temperatura końcowa okresu początkowego,

k_1 - poprawka temperatury, związana z przekazywaniem ciepła między naczyniem kalorymetrycznym a płaszczem kalorymetru,

Σk_i - suma poprawek, przedstawiająca ciepło uzyskane ze spalania drucika zapłonowego i ciepło tworzenia kwasu siarkowego oraz azotowego,

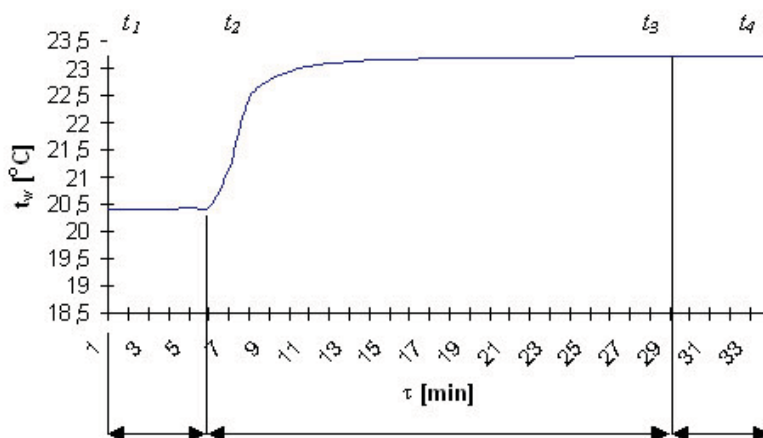
m - masa próbki spalonego paliwa.



Rys. 1. Widok próbki badanego paliwa po 8 latach od daty wyprodukowania
 Fig. 1. View of tester of examined fuel after 8 years from the date of producing



Rys. 2. Widok stanowiska badawczego
 Fig. 2. View of the research stand



Rys. 3. Przykładowy przebieg temperatury w naczyniu kalorymetrycznym t_w w czasie τ : t_1 - temperatura początkowa, t_2 - temperatura końcowa okresu początkowego, t_3 - temperatura końcowa okresu głównego, t_4 - temperatura końcowa

Fig. 3. Exemplary course of the temperature in calorimetric vessel t_w in the time τ : t_1 - initial temperature, t_2 - final temperature of the initial period, t_3 - final temperature of the main period, t_4 - final temperature

Z kolei wartość opałową badanego Q_w paliwa obliczono z zależności [7, 8]:

$$Q_w = Q_c - r(9H + W), \quad (2)$$

gdzie:

r - ciepło parowania wody,

H - zawartość wodoru w próbce paliwa w %,

W - zawartość wody w paliwie w %.

5. Wyniki pomiarów i ich analiza

Za wyniki oznaczania ciepła spalania i wartości opałowej należy przyjąć średnie arytmetyczne, z co najmniej dwóch równoległych pomiarów. Tutaj była to średnia arytmetyczna z 25 pomiarów. O wiarygodności pomiarów informację daje oszacowany błąd bezwzględny średni kwadratowy ciepła spalania zgodnie z wzorem [4]:

$$\sigma(Q_c) = \sqrt{\left[\frac{\partial Q_c}{\partial K} \sigma(K)\right]^2 + \left[\frac{\partial Q_c}{\partial t_3} \sigma(t_3)\right]^2 + \left[\frac{\partial Q_c}{\partial t_2} \sigma(t_2)\right]^2 + \left[\frac{\partial Q_c}{\partial k_1} \sigma(k_1)\right]^2 \left[\frac{\partial Q_c}{\partial \Sigma k_i} \sigma(\Sigma k_i)\right]^2 + \left[\frac{\partial Q_c}{\partial m} \sigma(m)\right]^2}. \quad (3)$$

Podobnie oszacowano błąd bezwzględny wartości opałowej:

$$\sigma(Q_w) = \sqrt{\left[\frac{\partial Q_w}{\partial Q_c} \sigma(Q_c)\right]^2 + \left[\frac{\partial Q_w}{\partial H} \sigma(H)\right]^2 + \left[\frac{\partial Q_w}{\partial W} \sigma(W)\right]^2}. \quad (4)$$

Błąd względny średni kwadratowy wartości opałowej obliczono następująco:

$$\bar{\sigma}(Q_w) = \frac{\sigma(Q_w)}{Q_w} 100\%, \quad (5)$$

Ostatecznie wartość średnią oznaczonej wartości opałowej wraz z błędem bezwzględnym oraz względnym można zaprezentować w postaci:

$$Q_w = Q_{w\bar{s}r} \pm \sigma(Q_w), \quad (6)$$

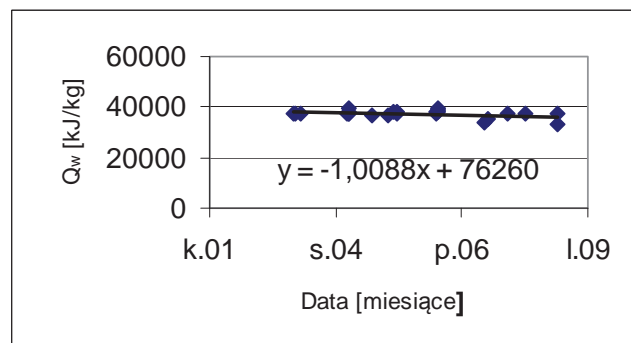
$$Q_w = 37\,340 \pm 67 \text{ J/g},$$

$$Q_w = Q_{w\bar{s}r} \pm \bar{\sigma}(Q), \quad (7)$$

$$Q_w = 37\,340 \text{ J/g} \pm 0,17\%.$$

Wartość ta jest nieznacznie większa od podanej przez dostawcę o 240 kJ/g. Niższa wartość opałowa biopaliwa, niż oleju napędowego powoduje większe zużycie paliwa. Dopuszczalne wyniki między wartościami opałowymi wykonanymi w tym samym laboratorium wynoszą 120 J/g [5]. O rozrzucie wyników świadczy błąd przypadkowy. Oszacowany błąd względny średni kwadratowy średniej arytmetycznej względny, też był nieznaczny [4].

Wpływ czasu przechowywania paliwa na wartość opałową przedstawia Rys. 4.



Rys. 4. Przebieg wyznaczanych wartości opałowych w czasie
Fig. 4. Course of appointed calorific values in the time

Z Rys. 4 wynika, że wartość opałowa badanego paliwa w czasie 7 lat utrzymuje się na stałym poziomie z nieznaczną tendencją spadkową.

6. Podsumowanie

Wartość opałowa estru metylowego oleju rzepakowego jest niższa niż oleju rzepakowego i wynosi 37 MJ/kg, co skutkuje jego większym zużyciem. Oznaczanie wartości opałowej zostało przeprowadzone w jednym pomieszczeniu laboratoryjnym za pomocą dwóch kalorymetrów z dużą dokładnością, bowiem systematyczny błąd względny ostatecznego wyniku pomiaru wyniósł 0,17%.

Przechowywany w warunkach pokojowych przez okres 8 ester metylowy oleju rzepakowego nie wykazał zmian barwy dostrzegalnych okiem nieuzbrojonym, a badana dyskretnie wartość opałowa w tym czasie utrzymywała się na stałym poziomie z nieznaczną tendencją spadkową. W świetle przeprowadzonych badań, ze względu na własności energetyczne, opinia o szybkim starzeniu się estru metylowego oleju rzepakowego nie jest słuszna.

Istotną własnością paliw jest skłonność do tworzenia osadów. Badania zużycia rozpylaczy wtryskiwaczy przy zasilaniu silnika olejem napędowym i biopaliwem przeprowadzono w oddzielnej pracy. Masy powstałych osadów dla poszczególnych rozpylaczy były zróżnicowane, a rodzaj stosowanego paliwa ma wpływ na stan techniczny rozpylaczy [3].

Literatura

- [1] Agaewal, A. K., Bijwe, J., Das, L. M., *Effect of biodisel utilization of wear of vital parts i compression ignition of engine*, Trans. ASME Jornal Engineering Gas Turbines and Power 2003, No. 2, s. 604-611, Wrentham 2003.
- [2] Dzięgielewski, W., Karp, G., Bonczek, J., *Fatty acid methyl esters as naval fuel benefits*, *Explo-Diesel & Gas Turbine'03*, Gdańsk – Międzyzdroje – Lund, s. 181-184, 2005.
- [3] Monieta, J., *Wykonanie pomiarów cech stanu technicznego rozpylaczy wtryskiwaczy zasilanych przedmiotowymi paliwami (ON i B10)*, Sprawozdanie z pracy badawczej na zlecenie Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie, Akademia Morska w Szczecinie, Szczecin 2008.
- [4] Monieta, J., *Ćwiczenia laboratoryjne z termodynamik*, *Praca nie publikowana*, Akademia Morska w Szczecinie, Szczecin 2008.
- [5] PN-71-C04062, *Przetwory naftowe, Oznaczanie ciepła spalania i wartości opałowej w bombie kalorymetrycznej*.
- [6] PN-86-A-86908, *Tłuszcze roślinne jadalne, Rafinowane oleje roślinne*.
- [7] *Pomiary cieplne*, Praca zbiorowa, WNT, Cz. 1, Warszawa 2001.
- [8] Pudlik, W., [red.], *Termodynamik, Laboratorium miernictwa cieplnego*, Wyd. Politechniki Gdańskiej, Cz. 1, Gdańsk 1993.
- [9] Szlachta, Z., *Zasilanie silników wysokoprężnych paliwami rzepakowym*, WKiŁ, Warszawa 2002.
- [10] Struś, M., Kowalski, K., *Zużycie i podstawowe parametry funkcjonalne aparatury wtryskowej zasilanej estrem metylowym oleju rzepakowego*, *KONES'99*, s. 293-300, Zakopane 1999.
- [11] Tys, J., Piekarski, W., Jackowska, I., Kaczor, A., Zajac, G., Starobrat, P., *Technologiczne i ekonomiczne uwarunkowania produkcji biopaliwa z rzepaku*, Wyd. Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie, Rozprawy i Monografie, Lublin 2003.
- [12] Wisło, G., *Wyznaczenie własności reologicznych biopaliwa typu Biodiesel CSME*, *Combustion Engines 2009-SC1*, s. 20-25, Poznań 2009.
- [13] Wojtyła, Z., *New Ship propulsion engines in production by HCP-Company*, *Combustion Engines 2008*, No. 3, pp. 61-63, Poznań 2009.