

CHARAKTERYSTYKA OLEJU RZEPAKOWEGO JAKO PALIWA DO ZASILANIA CIĄGNIKOWYCH SILNIKÓW Z ZAPŁONEM SAMOCZYNNYM

Streszczenie

Kryzys energetyczny lat siedemdziesiątych, wywołany dwukrotną znaczną podwyżką cen ropy naftowej zwrócił uwagę na możliwość poważnego ograniczenia w przyszłości tego surowca energetycznego, zwłaszcza w państwach wysoko uprzemysłowionych. Stąd też w przemyśle motoryzacyjnym zaznaczyły się dwa główne nurty działań. Pierwszy prowadzi do ograniczenia zużycia paliw pochodzących z ropy naftowej poprzez budowę coraz to doskonalszych silników, natomiast drugi prowadzi do poszukiwania i wdrażania paliw alternatywnych, tzn. pochodzących z innych źródeł niż ropa naftowa, bardziej dostępnych i przyjaznych dla środowiska. Jednym z poważniejszych źródeł zanieczyszczenia atmosfery jest motoryzacja. Według danych światowych 75% całkowitej emisji tlenu węgla pochodzi z procesów spalania w pojazdach. Ponadto motoryzacja przyczynia się do znacznych emisji takich gazów, jak tlenki azotu i tlenek węgla. Konsekwencją niekontrolowanej i nadmiernej emisji wyżej wymienionych gazów jest zanieczyszczenie środowiska naturalnego i efekt cieplarniany.

1. Charakterystyka olejów roślinnych

Budowa chemiczna cząsteczek olejów roślinnych jest inna niż oleju napędowego otrzymanego z przerobu ropy naftowej. Oleje roślinne są estrami gliceryny i kwasów tłuszczowych. Kwasy tłuszczowe wchodzące w skład olejów roślinnych zawierają od 14 do 24 atomów węgla w cząsteczce. Przeważającą grupę stanowią jednak cząsteczki tłuszczów, które mają 16 i 18 atomów węgla. Cząsteczki węglowodorów tworzących olej napędowy mają od 14 do 20 atomów węgla w cząsteczce.

Kwasy tłuszczowe mają różną ilość atomów węgla w cząsteczce, co powoduje, że ich długość zmienia się. Cząsteczki kwasów mogą mieć też wiązania podwójne, co decyduje o stopniu ich nasycenia. Oleje roślinne to głównie estry kwasów nienasyconych, o 1 do 3 wiązań podwójnych. Ilość estrów nienasyconych wpływa na lepkość oleju roślinnego, ponieważ im jest ich więcej tym lepkość jest mniejsza, a to decyduje między innymi o płynności olejów. Jest to z jednej strony bardzo korzystne, ponieważ im mniejsza lepkość tym temperatura krzepnięcia jest niższa, co pozwala na jego stosowanie w szerszym zakresie temperatur. Jednak im większa liczba wiązań podwójnych, tym cząsteczki olejów roślinnych łatwiej ulegają polimeryzacji, co powoduje, że powstają osady węglowe na elementach aparatury wtryskowej.

Oleje roślinne stanowią grupę potencjalnych surowców roślinnych do wytwarzania paliw płynnych. Obecnie silniki o zapłonie samoczynnym (Diesla) budowane są do zasilania olejem napędowym i nie mogą być bez przekonania zasilane olejami roślinnymi. Zastosowanie nieprzetworzonego oleju rzepakowego w silnikach o zapłonie samoczynnym z wtryskiem bezpośrednim (np. w ciągnikach) powoduje zazwyczaj tworzenie się nadmiernych ilości osadów (nagaru) w komorze spalania – głównie wokół otworów wtryskowych rozpylaczy, zmieniając ich charakterystykę. Wobec niemożności efektywnego wykorzystania oleju wprost w istniejących silnikach, należałoby zmodyfikować bądź paliwo – olej rzepakowy, bądź silniki [5].

Obie te drogi były i są stosowane. Nieliczne wytwórnie (np. Elsbett w Niemczech) podjęły produkcję silników dostosowanych do napędu nieprzetworzonym olejem rzepakowym. Silniki takie, pomimo że uzyskują bardzo dobre wyniki, nie rozpowszechniły się z uwagi na relatywnie wysoki koszt produkcji.

Tłoczony surowy olej rzepakowy zawiera m.in. szereg niepożądanych dla paliwa silnikowego związków chemicznych, w tym ok. 3% związków fosforowych (fosfolipidów) oraz do 3% (w zależności od sposobu magazynowania nasion) wolnych kwasów tłuszczowych (WKT) [6].

Biopaliwo rzepakowe otrzymuje się na drodze syntezy oleju rzepakowego i metanolu. Z chemicznego punktu widzenia biopaliwa są mieszaniną estrów wyższych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego.

Rozwiązanie drugie może wydawać się znacznie prostsze technologicznie (odpada konieczność rafinacji oleju), może się jednak okazać droższe, zarówno w eksploatacji jak i pod względem nakładów inwestycyjnych. Instalacja do oczyszczania estru jest skomplikowana technicznie i stanowi poważny nakład inwestycyjny. Ponadto jest znacznie trudniej zagospodarować odpady po filtracji produktu finalnego, niż po rafinacji oleju. Biopaliwa znajdujące się w powszechnym użyciu odpowiadać muszą obowiązującym normom. Zwiększenie plonów rzepaku poprzez zastosowanie nawożenia siarką, wiąże się ze zwiększonym udziałem wolnych kwasów tłuszczowych w oleju, a to może wpływać z jednej strony na pogorszenie oddzielenia biopaliwa od pozostałych produktów ubocznych, z drugiej na zwiększony udział mydeł w produktach ubocznych. W wielu krajach prowadzone były prace badawcze nad sposobami najwłaściwszego otrzymywania i wykorzystania oleju rzepakowego. Zrealizowane prace badawcze umożliwiły opracowanie różnych technologii i podjęcie przemysłowego przetwarzania oleju rzepakowego na paliwo do silników wysokoprężnych, w różnej skali produkcji wahającej się od kilkuset tysięcy do kilku ton rocznie.

Do otrzymywania estrów metylowych (etylowych) kwasów tłuszczowych w procesie transestryfikacji trójglicerydów metanolem (etanolem) stosuje się różne technologie.

2. Estry jako paliwo

Silniki wysokoprężne od ponad stu lat są udoskonalane w kierunku efektywnego spalania oleju napędowego. Również ulepszono technologię przetwarzania ropy naftowej. Modyfikacja silnika, jak i oleju napędowego, ma na celu osiągnięcie jak najlepszej sprawności energetycznej, trwałości silnika i niezawodności, przy zminimalizowaniu negatywnego wpływu na środowisko. Obecnie nie ma lepszego paliwa do zasilania

lania silnika wysokoprężnego niż olej napędowy. Produkcja paliwa z olejów roślinnych na drodze transestryfikacji pozwala na wyprodukowanie paliwa o właściwościach podobnych do oleju napędowego. W wielu przypadkach paliwo to uzyskuje lepsze parametry. Estry metylowe nie powinny zawierać metanolu i nieprzereagowanych resztek oleju [4].

W RME (rzepakowy ester metylowy, biodiesel, ang. *rape methyl ester*) są związki zawierające wiązania nienasycone, które są podatne na utlenianie i polimeryzację, co wpływa na mniejszą stabilność w procesie magazynowania.

Temperatura zablokowania zimnego filtra dla estrów wynosi -8 do -11°C. Wynika z tego, że stosowanie RME w temperaturach poniżej -10°C jest znacznie ograniczone [4].

Właściwości fizykochemiczne EMKOR (skrót używany w projekcie PN oznaczający estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego) podczas przechowywania mogą ulec zmianie. Estry metylowe kwasów tłuszczowych posiadają wiązania estrowe, jak również kwasy tłuszczowe zawierają w łańcuchu węglowym wiązania nienasycone podatne na przemianę a w szczególności hydrolizę, autooksydację i polimeryzację. Dlatego też najczulszym parametrem dotyczącym jakości jest stabilność RME w czasie ich przechowywania [5].

Chcąc zabezpieczyć estry przed autooksydacją stosuje się antyutleniacze. Za hydrolizę estrów metylowych kwasów tłuszczowych odpowiedzialna jest woda. Obecność wody jest nie wskazana, ponieważ umożliwia rozwój drobnoustrojów i tworzenie substancji szlamistych, które mogą się odkładać w zbiorniku samochodowym, w filtrze paliwa lub na ściankach przewodów paliwowych, co utrudnia przepływ paliwa. Zdolność RME do wiązania wody jest ponad 40 razy większa niż oleju napędowego.

Istotnym parametrem RME jest stabilność termiczna. Pod wpływem temperatury mogą następować zmiany zawartości związków polimerowych, co może wpływać na zwiększenie lepkości, w wyniku czego może nastąpić zablokowanie zimnego filtra w okresie zimowym.

Na stabilność EMKOR ma wpływ kilka zasadniczych czynników:

- jakość zastosowanego oleju rzepakowego,
- sposób przechowywania i pozyskiwania surowca,
- odpowiednie przeprowadzenie procesów estryfikacji,
- stopień czystości RME po reakcji metanolizy,
- pozostawienie oleju bądź estrów metylowych przy dostępie światła i tlenu.

W procesie nieodpowiedniego przechowywania zachodzą różne reakcje chemiczne, które prowadzą do zmiany lepkości, wzrostu liczby kwasowej, co w konsekwencji powoduje znaczne zmiany ważne dla spalania estrów. Wszystkie niepożądane zmiany wpływają negatywnie na eksploatację silnika, co w konsekwencji może doprowadzić do jego uszkodzenia.

Dużą zaletą RME jest ich znacznie większa biodegradowalność w porównaniu z olejem napędowym, co stwarza dodatkowe problemy przy przechowywaniu. W czasie 28 dni przechowywania 85-88% estrów ulega w wodzie biodegradacji, natomiast oleju napędowego z ropy naftowej tylko 23%.

3. Surowy olej rzepakowy jako paliwo i jego właściwości

Paliwa, które otrzymujemy z roślin nazywamy również paliwami zielonymi. W silnikach wysokoprężnych wykorzystujemy najczęściej przetworzone chemicznie oleje roślinne. Procesy chemiczne mają na celu zmianę właściwości fizykochemicznych oleju roślinnego tak, aby były one zbliżone do oleju napędowego.

Pomysł zastosowania oleju jest znany już od ponad 100 lat.

Już w 1892 roku Rudolf Diesel opatentował wykorzystanie oleju roślinnego jako paliwa do silnika wysokoprężnego, którego był konstruktorem. Przez ponad sto lat paliwa roślinne nie były wykorzystywane jako nośnik energii do zasilania silników, gdyż były droższe od paliw otrzymanych z ropy naftowej.

Próby wykorzystania naturalnego oleju rzepakowego surowego, filtrowanego lub rafinowanego do napędu silnika wysokoprężnego są interesujące na dzień dzisiejszy ze względów ekonomicznych. Produkcję oleju surowego, a następnie filtrowanego można uruchomić niewielkim kosztem w każdej gminie, wsi, a nawet w gospodarstwie rolnym.

Budowa chemiczna cząsteczek olejów roślinnych jest całkowicie inna niż oleju napędowego. Cząsteczki oleju napędowego zawierają od 14 do 20 atomów węgla. Łańcuchy zbudowane z tych atomów są proste, rozgałęzione lub pierścieniowe, co czyni je bardzo przydatnymi do silników wysokoprężnych. Do najlepszych węglowodorów wchodzących w skład ropy naftowej zaliczamy te węglowodory, które zawierają w swej budowie grupy metylowe CH_3 znajdujące się na końcach i metylenowe CH_2 znajdujące się wewnątrz cząsteczki. Natomiast najgorsze właściwości wykazują cząsteczki aromatyczne o budowie pierścieniowej [4, 5, 6].

Oleje roślinne są estrami gliceryny i kwasów tłuszczowych, które zawierają od 14 do 24 atomów węgla w cząsteczce, co powoduje, że są znacznie większe od cząsteczek, które tworzą olej napędowy, co wpływa negatywnie na lepkość oleju roślinnego. Najważniejsze kwasy wchodzące w skład oleju roślinnego to: mirystynowy ($\text{C}_{14:0}$), palmitynowy ($\text{C}_{16:0}$), stearynowy ($\text{C}_{18:0}$), oleinowy ($\text{C}_{18:1}$), linolowy ($\text{C}_{18:2}$), linolenowy ($\text{C}_{18:3}$), arachidowy ($\text{C}_{20:0}$), behenowy ($\text{C}_{22:0}$), erukowy ($\text{C}_{22:1}$), lignocerynowy ($\text{C}_{24:1}$). Duże cząsteczki oleju roślinnego są około czterokrotnie cięższe od cząsteczek oleju napędowego z ropy naftowej. Kwasy tłuszczowe zasadniczo różnią się ilością wiązań podwójnych i ilością atomów węgla w cząsteczce. Im więcej jest wiązań podwójnych tym stopień nienasylenia jest większy, a im więcej atomów węgla tym łańcuch cząsteczki jest dłuższy. Głównymi składnikami olejów roślinnych są estry kwasów nienasyconych, w których mamy od 1 do 3 wiązań podwójnych i stanowią one około 50% zawartości. Zawartość estrów mających wiązania nienasycone wpływa pozytywnie na lepkość olejów roślinnych, ponieważ im jest ich więcej tym lepkość jest mniejsza i niższa jest temperatura krzepnięcia oleju. Jednak olej taki jest mniej stabilny termicznie i wykazuje się większą zdolnością do polimeryzacji, co przyczynia się do powstawania osadów węglowych na elementach aparatury wtryskowej i komory spalania silnika. Natomiast wysokonasycone oleje krzepną już w temperaturze pokojowej, co je eliminuje całkowicie jako paliwa. Wśród olei roślinnych jest pewna grupa związków posiadających połączenia olefinowe. Są to wiązania podwójne cechujące się dużą aktywnością chemiczną szczególnie w odniesieniu do łańcuchów kwasów tłuszczowych. Gdy podgrzejemy wiązania olefinowe rozpadają się i powstają lotne substancje, które ulegają zapłonowi [2, 3, 4, 5, 6].

4. Podsumowanie

Wieloletnie badania dowiodły, że stosowanie surowego oleju rzepakowego, estrów metylowych oleju rzepakowego, jak również ich mieszanin z olejem napędowym w silnikach z zapłonem samoczynnym przystosowanych do spalania oleju napędowego, jest technicznie możliwe. Najważniejszym powodem zastosowania paliw pochodzenia roślinnego jest problem ekonomiczny. Dlatego na dzień dzisiejszy produkcja biopaliw rozwinęła się w państwach wysoko rozwiniętych.

Jednak coraz częstsze głosy dotyczące wykorzystania paliwa pochodzącego z olejów roślinnych na szeroką skalę słyszy się w Polsce. Dowodem na to jest ustawa uchwalona przez Sejm Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 25 sierpnia 2006 roku. Ustawa ta określa zasady wykonywania działalności gospodarczej w zakresie wytwarzania biokomponentów oraz w zakresie wprowadzania do obrotu biokomponentów i biopaliw ciekłych, zasady wytwarzania przez rolników biopaliw ciekłych na własny użytek.

5. Literatura

- [1] Drapała T.: Podstawy Chemii. Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne, 1992.
- [2] Mastalerz P.: Chemia organiczna. Wydawnictwo Naukowe PWN, 1986.
- [3] Morrisom T. R., Boyd N. R.: Chemia organiczna. Wydawnictwo Naukowe PWN, 1998.
- [4] Podkówka W.: Biopaliwo, gliceryna, pasza z rzepaku. Wydawnictwo Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy, 2004.
- [5] Szlachta Z.: Zasilanie silników wysokoprężnych paliwami rzepakowymi. Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2002.
- [6] Tys J., Piekarski W., Jackowska I., Kaczor A., Zając G., Starobrat P.: Technologiczne i ekonomiczne uwarunkowania produkcji biopaliw z rzepaku. Acta Agrophysica ISSN 1234 4125, Wydawnictwo Instytut Agrofizyki, 2003.
- [7] Zwierzycki W.: Oleje i smary przemysłowe. Wydawnictwo Instytutu Eksploatacji w Radomiu, 1999.

CHARACTERISTIC OF RAPESEED OIL AS A FUEL FOR TRACTOR ENGINES WITH SELF-IGNITION

Summary

Energetic crisis of seventieth years, caused by essential increase of crude oil prices, drew attention on possibility of limiting in future the using of this source of energy, especially in high industrialized countries. There are two ways of doing that. The first leads to limiting of using of fuels from crude oil by designing and building the more perfect engines. The second way is to search for alternative fuels more accessible and environmentally friendly. The motorization is the most serious source of poisoning the atmosphere. According to world data 75% of carbon monoxide total emission comes from combustion processes in vehicles. Moreover the motorization contributes to considerable emissions of such gases as nitrogen oxides and carbon monoxide. The consequence of such non-controlled and excessive emission of above mentioned gases is pollution of environment and the greenhouse effect.