

A NEW METHOD TO OBTAIN METHYL ESTERS FROM *CAMELINA SATIVA L.* OIL TO FEED PISTON COMPRESSION-IGNITION ENGINES

Summary

One of the methods to do so is to find adequate plant-origin additives, which either as self-contained fuels or additives to fuels could reduce the emission of toxic compounds to the natural environment. Investigations described in this paper concerned the technical utilization of oil produced from false flax (*Camelina sativa L.*). This plant, known for centuries, used to be very popular, but it has been replaced by higher-yielding rape and is rarely grown at present. This study presents an attempt to obtain biofuels using a new method in a small processing plant. Esterification of produced false flax oil was performed at the Industrial Institute of Agricultural Engineering in Poznań, the Department of Research and Development of Renewable Energy Facilities. This research team developed a novel technology of methanolysis of false flax oil, patent pending. It was shown that the production of methyl esters of higher fatty acids from false flax (gold of pleasure, camelina madwort) oil is possible and under such conditions 30.74 kg of biofuel may be produced from 34.3 kg of oil.

NOWA METODA OTRZYMYWANIA Z OLEJU LNIANKI SIEWNEJ (*CAMELINA SATIVA L.*) ESTRÓW METYLOWYCH DO ZASILANIA TŁOKOWYCH SILNIKÓW SPALINOWYCH Z ZAPŁONEM SAMOCZYNNYM (ZS)

Streszczenie

Badania, jakim poświęcona jest niniejsza praca dotyczą technicznego wykorzystania oleju z lnianki siewnej (*Camelina sativa L.*). Roślina, która znana od dawna, była kiedyś bardzo popularna, dziś jest rzadko uprawiana, gdyż wyparta została przez lepiej plonujący rzepak. Praca ta przedstawia próbę wyprodukowania biopaliwa nową metodą w warunkach małej przetwórci. Estryfikację pozyskanego oleju lniankowego przeprowadzono w Przemysłowym Instytucie Maszyn Rolniczych w Poznaniu, w Zespole Badań i Rozwoju Urzędzeń do Pozyskiwania Energii Odnawialnej. Zespół ten opracował własną technologię metanolizy oleju lniankowego, którą zastrzegł w Urzędzie Patentowym. W wyniku przeprowadzonych badań i dokonanych reakcji chemicznych stwierdzono, że produkcja estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych z oleju lnianki siewnej jest możliwa i w takich warunkach z 34,3 kg oleju można otrzymać 30,74 kg biopaliwa.

1. Wstęp

Niniejsza praca poświęcona jest badaniom nad technicznym wykorzystaniem oleju z lnianki siewnej (*Camelina sativa L.*). Roślina, która była kiedyś bardzo popularna, o czym świadczy wiele powszednich nazw: lnicznik, judra, rydz, ryżyk, rzyj, lennica. Roślina ta jest znana już od dawna, jednak wyparta przez lepiej plonujący rzepak, jest dziś rzadko uprawiana.

2. Cel pracy

Celem pracy było określenie przydatności oleju pozyskanego z lnianki siewnej (*Camelina sativa L.*) do produkcji estrów metylowych. Przy czym głównym zadaniem było sprawdzenie przydatności nowej technologii estryfikacji opracowanej w Przemysłowym Instytucie Maszyn Rolniczych w Poznaniu.

3. Paliwo do silników z zapłonem samoczynnym - olej napędowy

Oleje napędowe, czyli paliwo do silników z zapłonem samoczynnym, są to frakcje naftowe, stanowiące mieszaninę ciekłych węglowodorów o temperaturze wrzenia od 180 do 350°C. Frakcje te są wydzielane z ropy naftowej przez destylację lub wytwarzanie z olejów

ciężkich i pozostałości w procesach rafineryjnych jak kraking katalityczny czy hydrokraking. Skład oleju napędowego decyduje o właściwościach fizykochemicznych, a te z kolei o charakterystyce eksploatacyjnej, zarówno pod względem efektywności pracy silnika, jak i toksyczności emitowanych przez silnik produktów spalania [2].

Ważniejsze właściwości oleju napędowego i ich wpływ na spalanie i parametry pracy silnika.

Liczba cetanowa jest jedną z najważniejszych właściwości paliwa i określa jego zdolność do samozapłonu. Charakteryzuje ona proces spalania i określa zawartość związków toksycznych w spalinach.

Skład frakcyjny olejów napędowych. Oleje napędowe są mieszaniną węglowodorów, głównie parafinowych i naftalenowych. Ich skład może być rozpatrywany w trzech obszarach: frakcje lekkie, odpowiadające za charakterystykę rozruchową silnika, frakcje ok. 50% oddestylowanego paliwa, wpływają na lepkość i gęstość oraz odpowiadają za jednorodność rozpylenia paliwa oraz ustabilizowanie procesów odparowania i spalania, frakcje ciężkie (temperatura oddestylowania 90 do 95% objętości paliwa) istotnie rzutują na emisję toksycznych składników spalin.

Lepkość oleju napędowego jest miarą tarcia wewnętrznego, charakteryzującą opór, jaki występuje przy

przepływie paliwa. Zależy ona od składu chemicznego paliwa i jest silnie zależna od temperatury i ciśnienia. Od lepkości zależy też struktura i zasięg strugi paliwa wtryskiwanego do komory oraz stopień jego rozpylenia. Zbyt duża lepkość może powodować zakłócenia w rytmiczności wytwarzania mieszanki. Zbyt mała lepkość może być przyczyną szybszego zużycia się pomp wtryskowych. Dla każdego rodzaju silnika istnieje graniczna lepkość paliwa, która przy danej konstrukcji układu zasilania uniemożliwia normalne rozpoczęcie pracy, na skutek zbyt dużych oporów hydraulicznych i zakłóceń w zasilaniu.

Zawartość związków siarki w oleju napędowym zależy od rodzaju ropy użytej do jego wyprodukowania, miejsca jej wydobywania oraz technologii jej przeróbki. Dąży się do ograniczenia występowania siarki w paliwach, gdyż tlenki siarki (SO_2) powstałe w wyniku spalania jej związków, są szkodliwe i wraz z gazami spalinowymi przedostają się do atmosfery.

Gęstość oleju napędowego - jest to stosunek masy paliwa do jego objętości w określonej temperaturze. Gęstość wpływa głównie na zasięg strumienia paliwa w komorze spalania. Zmniejszenie gęstości paliwa wiąże się ze spadkiem jego wartości opałowej, a co za tym idzie zmniejszonej mocy silnika. Zwiększona gęstość powoduje nadmierne zużywanie się tulei cylindrowych i pierścieni oraz wpływa na powstawanie zwiększonej ilości osadów w komorze spalania.

Niskotemperaturowe właściwości olejów napędowych mają istotny wpływ na pracę układów zasilania i spalania w silnikach wysokoprężnych.

Smarność jest miarą zdolności substancji smarnej do zapobiegania zużyciu stykających się powierzchni. Smarność oleju napędowego jest o tyle ważna, że pompa wtryskowa, niezależnie od rodzaju i typu jak i wtryskiwacz są smarowane paliwem. Odpowiednia smarność oleju napędowego przyczynia się do zmniejszenia zużycia współpracujących powierzchni par precyzyjnych [2]. Zdolność do wytworzenia warstwy smarnej zależy od obecności związków polarnych, głównie siarki i węglowodorów aromatycznych. Wymogi ochrony środowiska, narzucające producentom oleju napędowego ograniczenie w jego składzie zawartości siarki i węglowodorów aromatycznych doprowadziły do obniżenia jego właściwości smarnych.

Napięcie powierzchniowe określane jest siłą, z jaką ciecz przeciwstawia się zwiększaniu swojej powierzchni. Właściwość ta ma podstawowe znaczenie dla wielkości kropli rozpylanej cieczy. Napięcie powierzchniowe oleju napędowego zależy od zawartych w nim związków o charakterze polarnym i wywiera znaczący wpływ na jednorodność jego rozpylenia.

Zawartość węglowodorów aromatycznych ma wpływ na emisję cząstek stałych, a w silnikach wysokoprężnych powoduje podwyższenie temperatury spalania, co wpływa na wzrost emisji tlenków azotu (NO_x).

Temperatura zapłonu - jest określana jako najniższa temperatura, w której ON podgrzewany w znormalizowanych warunkach wydzieli wystarczającą ilość par do wytworzenia z otaczającym powietrzem mieszanki zapalającej się przy zbliżeniu płomienia [21].

Wartość opałowa paliwa określa ilość ciepła, jaka się wydzieli przy spaleniu jednostki ciężarowej paliwa, z pominięciem ciepła wywiązane przy skropleniu pary wodnej. Wartość opałowa może służyć do prognozowania zużycia paliwa, sprawności silnika oraz ilości emitowanych produktów spalania.

Dodatkami uszlachetniającymi nazywamy indywidualne związki chemiczne lub ich mieszaniny, dodawane do paliw, aby spełniały w nich określone funkcje. Mogą one poprawiać właściwości eksploatacyjne, umożliwiając paliwom spełnienie stawianych im wymagań. Mogą to być stabilizatory, które zapobiegają utlenieniu paliwa i osadzeniu się szlamów w zbiornikach magazynowych, inhibitory utleniania, które przeciwdziałają wytrącaniu się osadów i zwiększają odporność paliwa na utlenianie, przy długim przechowywaniu. Innymi są dodatki antykorozyjne jako związki powierzchniowo czynne, które zabezpieczają układy paliwowe i zbiorniki przed procesami korozji czy detergenty, które jako środki myjące zapobiegają osadzeniu się i pomagają usuwać osady żywiczne i węglowe, dodatki zwiększające liczbę cetanową poprawiają zdolność paliwa do samozapłonu. Z kolei dodatki dyspergujące zmniejszają napięcie powierzchniowe, ograniczając wielkość kropli rozpylonego paliwa a dodatki obniżające temperaturę blokowania zimnego filtra zapewniają przepływ paliwa przez filtry w niskiej temperaturze. Nie mniej istotnymi są dodatki smarowościowe zapewniają smarowanie przy stosowaniu paliw o małej zawartości siarki, dodatki zmniejszające zawartość toksyn w paliwach, dodatki przeciw pienne w postaci związków silikonowych, wprowadzone do paliwa zmieniając jego napięcie powierzchniowe zapobiegają pienieniu.

Dodatki uszlachetniające stosowane dziś spełniają wiele funkcji (dodatki wielofunkcyjne), co pozwala na zmniejszenie ilości stosowanych dodatków oraz na uniknięcie niepożądanych interakcji pomiędzy nimi.

3.1. Wymagania normatywne stawiane w Polsce olejom napędowym ON

Jakość rozprowadzanych w Polsce olejów napędowych regulowana jest przez Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 września 2006 roku, zmieniające rozporządzenie w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych.

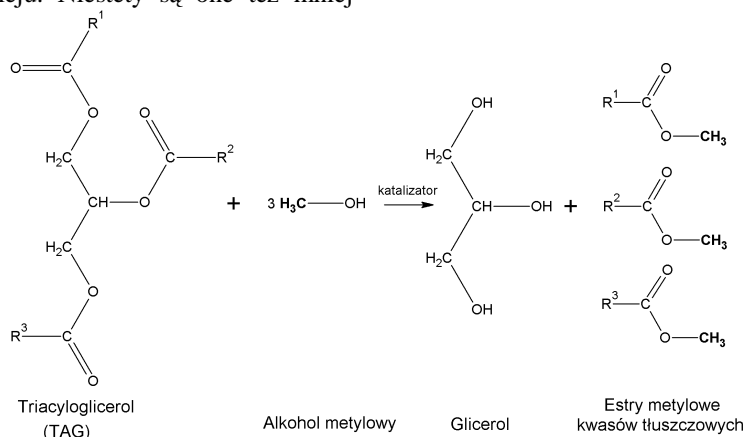
3.2. Olej roślinny jako paliwo do silnika ZS

W dobie kurczących się zasobów ropy naftowej, która wedle niektórych prognoz może się skończyć nawet za 45 lat, prowadzone są usilne badania nad poszukiwaniem nowych, alternatywnych źródeł energii. Zaawansowane badania trwają między innymi nad zastosowaniem biopaliw. Biopaliwem ciekłym w świetle Ustawy z dnia 25 sierpnia 2006 r. o biokomponentach i biopaliwach ciekłych, nazywamy „olej napędowy zawierający powyżej 5,0% objętościowo biokomponentów, ester, bioetanol, biometanol, dimetyloeter oraz czysty olej roślinny stanowiące samoistne paliwa”. Ustawa nie przewiduje dodawania olejów roślinnych do paliw.

Oleje roślinne jako estry gliceryny i kwasów tłuszczowych, posiadają w swej cząsteczce od 14 do 24 atomów węgla, przy czym dominują te z 16 lub 18 atomami. Głównymi składnikami, które stanowią ponad 50% ich składu, są estry kwasów nienasyconych. Mają one wpływ na lepkość takich olejów, a dokładniej, im więcej jest estrów

tym mniejsza jest lepkość oleju, a tym samym lepsze właściwości, jeżeli chodzi o zastosowanie w silniku. Jednocześnie wraz ze wzrostem zawartości estrów obniża się temperatura krzepnięcia oleju. Niestety są one też mniej

stabilne termicznie i bardziej skłonne do polimeryzacji, w wyniku czego mogą tworzyć osady na elementach aparatury wtryskowej.



Rys. 1. Reakcja chemiczna powstawania estrów metylowych kwasów tłuszczowych

Fig. 1. A chemical reaction of formation of fatty acid methyl esters

Zaletami oleju pochodzenia roślinnego są dobre właściwości smarne i całkowita biodegradowalność w ciągu 21 dni [11].

Próby bezpośredniego zastąpienia ON olejem rzepakowym, lub jego mieszaninami nie daje zadowalających efektów [11, 22]. Główne problemy polegają na zbyt wysokiej lepkości OR, która utrudnia rozpylanie, powoduje podwyższone opory tłoczenia, gorsze odparowanie i niepełne spalanie. Z powodu wysokiej lepkości OR może również blokować filtry dokładnego oczyszczania. Podczas stosowania takiego oleju, na ścianach komory spalania i pierścieniach tłokowych mogą tworzyć się węgliste osady. Może on też powodować zaburzenia pracy zaworów i rozpylaczy.

Olej zasychający może powodować unieruchamianie elementów aparatury wtryskowej. Zasychanie wynika z zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, głównie linolowego i linolenowego. OR przedostając się do oleju silnikowego może go rozcieńczyć i przyczynić się do powstawania polimerów. Zmywa również film olejowy z tulei cylindrów, powodując ich szybsze zużycie. Olej rzepakowy nie nadaje się do stosowania jako paliwo w niższych temperaturach, z powodu bardzo wysokiej temperatury zablokowania zimnego filtra. Z uwagi na fakt, iż liczba cetanowa oleju rzepakowego uzależniona jest od temperatury, podczas eksploatacji pojazdu zasilanego takim olejem będą występowały problemy z uruchomieniem zimnego silnika.

Podsumowując, silniki o zapłonie samoczynnym (ZS) nie są przystosowane do zasilania olejem roślinnym, zarówno czystym jak i mieszaninami z olejem napędowym. Wynika to z różnic we właściwościach fizycznych i chemicznych oraz ze względu na wyżej wymienione problemy. Powinno się je przetworzyć na estry metylowe lub estry etylowe wyższych kwasów tłuszczowych.

3.2.1. Estry metylowe jako paliwo do silników ZS

Czysty olej rzepakowy jako paliwo do silnika ZS się nie nadaje, jednak można w procesie transestryfikacji chemicznie przebudować cząsteczkę oleju tak, aby zbliżyć jej właściwości fizykochemiczne do oleju napędowego. Po

raz pierwszy estry alkoholowe zostały użyte w roku 1939 r. do zasilania autobusu na trasie Bruksela - Louvain, pokonując bezawaryjnie trasę 2000 km.

3.2.2. Estryfikacja

Estryfikacja zachodzi z użyciem alkoholu (zazwyczaj metylowego, czasem etylowego) w obecności katalizatorów: wodorotlenek sodu lub potasu. Polega ona na zastąpieniu grupy glicerynowej grupą alkoholową (np. CH₃) według schematu przedstawionego niżej.

Trójwartościowe cząsteczki gliceryny ulegają przekształceniu na trzy cząsteczki jednowartościowych alkoholi. Każda cząsteczka alkoholu tworzy z resztą kwasu tłuszczowego jedną cząsteczkę monoestru [11]. Estryfikacja może być prowadzona na skalę przemysłową, lub półprzemysłową w małych przetwórnich wiejskich. Tę pierwszą przeprowadza się zwykle technologia gorącą to znaczy w temperaturze około 240°C i pod ciśnieniem około 10 MPa. Technologia ta wymaga dużych nakładów energii i nadmiaru metanolu, który następnie jest odzyskiwany w procesie. W technologiach na mniejszą skalę, proces prowadzony jest w temperaturach od 20 do 70°C i warunkach ciśnienia atmosferycznego, przy mniejszym nadmiarze alkoholu i przy użyciu katalizatorów KOH lub NaOH. Produktami tego procesu są estry metylowe oraz dosyć łatwo dająca się oddzielić gliceryna.

Surowcem do produkcji estrów mogą być nie tylko świeże oleje, ale również oleje odpadowe, po użyciu w smażalniach lub tłuszcze pochodzenia roślinnego i zwierzęcego [11]. Estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych określa się często jako FAME (Fatty Acid Metyl Esters), a estry etylowe FAEE (Fatty Acid Etyl Esters), a mianem RME (Rape-seed Oil Metyl Esters) nazywamy estry metylowe oleju rzepakowego [21]. W polskim nazewnictwie funkcjonuje jeszcze akronim: EMKOR – estry metylowe kwasów oleju rzepakowego.

3.2.3. Właściwości estrów metylowych jako paliwa

Głównym efektem procesu estryfikacji jest: istotne zmniejszenie drobin paliwa oraz znaczne (nawet

dziesięciokrotne) obniżenie lepkości. W procesie tym usuwane są trójglicerydy, które odpowiedzialne są za tworzenie niepożądanych osadów w komorze spalania. Ostatecznie w wyniku estryfikacji obniżona zostaje temperatura mętnienia i krzepnięcia oraz polepszona zostaje lotność produktu w porównaniu do OR.

Jak wynika z powyższego zestawienia, EMKOR posiada ogólnie gorsze właściwości fizykochemiczne niż olej napędowy. Głównie wskutek niższej wartości opałowej, wynikającej z mniejszej zawartości atomów węgla i wodoru w cząsteczce estru. Wpływ na tę właściwość ma również rodzaj alkoholu, zastosowanego przy transestryfikacji. Największa energia zawarta jest w estrach butylowych, a najmniejsza w estrach metylowych.

EMKOR odbiega dosyć istotnie od oleju napędowego właściwościami niskotemperaturowymi. Ze względu na wyższe temperatury mętnienia, krzepnięcia i zablokowania zimnego filtra, stosowanie estrów metylowych w temperaturach poniżej -10°C staje się niebezpieczne. Wynika to z mogących wystąpić problemów z rozruchem i zasilaniem silnika. Zablokowaniu ulec mogą filtry paliwa oraz samo paliwo może zamrznąć w zbiorniku.

Pompa wtryskowa odmierząc objętościowo dawki paliwa, może dostarczać ilościowo mniej energii do cylindra, w przypadku zasilania estrami metylowymi z uwagi na ich nieco większą gęstość niż ON. Większa niż w oleju napędowym o około 12% zawartość tlenu i wiązania nienasycone, powinny sprzyjać lepszemu zapłonowi i bardziej pełnemu spalaniu estrów.

Pozytywną cechą EMKOR jest bardzo niska zawartość siarki, co powinno skutkować obniżoną zawartością cząstek stałych w spalinach, przy równoczesnym zachowaniu lepszej smarności. Swoje właściwości smarnościowe zawdzięcza wyższej lepkości i spolaryzowanym cząstkom. Ponadto wysoka temperatura zapłonu estrów kwalifikuje je jako bezpieczne pożarowo.

Obecność grupy estrowej, która upodobnia chemicznie EMKOR do właściwości niektórych lakierów oraz tworzyw sztucznych, powoduje skłonność tego paliwa do rozpuszczania pewnych lakierów i gumowych uszczelnień. Występujące w niewielkiej ilości kwasy tłuszczowe mogą być przyczyną korozji elementów silnika i niekorzystnie oddziaływać na system paliwowy [11].

W publikacjach zagranicznych autorów dosyć licznie pojawia się temat stosowania estrów metylowych do zasilania silników ZS i pomijając niewielkie rozbieżności, stwierdzają one spadek osiągnięć pojazdów zasilanych EMKOR o około 7-9%, wynikających z niższej wartości opałowej [11]. Stwierdzono również spadek zawartości toksycznych składników w spalinach przy niewielkim wzroście zawartości NOx. Dużą zaletą RME z uwagi na oddziaływanie na środowisko jest bardzo szybka biodegradowalność w porównaniu do ON. Warto dodać, że wymienione niekorzystne cechy EMKOR mogą być zniwelowane lub całkowicie wyeliminowane poprzez dodawanie do paliwa różnych dodatków uszlachetniających, takich samych jak dodaje się do ON.

Podsumowując można stwierdzić, że estry metylowe oleju rzepakowego mogą być użyte jako samoistne paliwo, lub jako biokomponent dodawany do oleju napędowego i stosowane w silnikach z zapłonem samoczynnym, bez ich przebudowywania.

4. Metodyka badań

Badania przydatności olejów roślinnych jako olejów napędowych w niniejszej pracy ograniczono do jednej rośliny oleistej, jaką jest Inianka siewna (*Camelina sativa* L.).

Zakres badań obejmował hodowlę Inianki, wytlóczenie oleju oraz etap wyprodukowania z oleju estrów metylowych na skalę laboratoryjną oraz półprzemysłową. Ostatni etap badań przeprowadzono w Przemysłowym Instytucie Maszyn Rolniczych w Poznaniu.

Uprawa Inianki została założona w gospodarstwie pana J. Bzdziela w Dusznikach. Wlkp. Nasiona do uprawy uzyskano z Katedry Genetyki i Hodowli Roślin Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu. Zbiór nastąpił na przełomie lipca i sierpnia jednoetapowo, kombajnem marki Bizon.

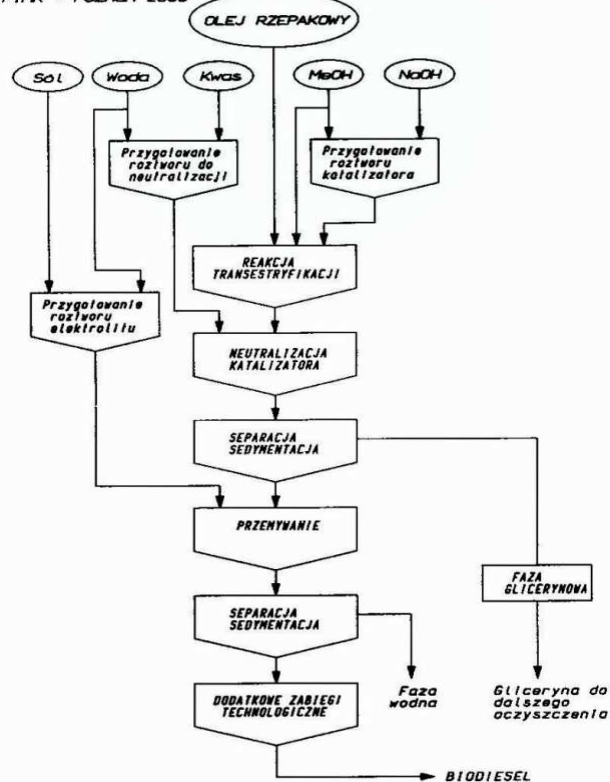
Olej z nasion Inianki wytłoczony został metodą tłoczenia „na zimno” w Zakładzie Wytłaczania Oleju w Grodzisku Wielkopolskim.

4.1. Wytworzenie estrów metylowych z oleju Iniankowego nową metodą w warunkach laboratoryjnych

Estryfikację pozyskanego oleju Iniankowego przeprowadzono w Przemysłowym Instytucie Maszyn Rolniczych w Poznaniu, pod nadzorem pana Pawła Frąckowiaka z Zespołu Badań i Rozwoju Urzędzeń do Pozytkiwania Energii Odnawialnej. Zespół ten opracował własną technologię metanolizy oleju Iniankowego, na którą zgłoszenie patentowe zostało złożone w Urzędzie Patentowym.

ZMODYFIKOWANA TECHNOLOGIA METANOLIZY OLEJU RZEPAKOWEGO

PIMR - Poznań 2006



Rys. 2. Schemat technologiczny opracowanej w 2006 r. w PIMR zmodyfikowanej technologii produkcji biopaliwa rzepakowego, zastosowanej w badaniach

Fig. 2. A flow chart for the modified technology of rapeseed

Przedstawiony na rys. 2 schemat, został opracowany przez pracowników PIMR z myślą o estryfikacji oleju rzepakowego, z uwagi na jego powszechność. Jednak również dobrze sprawdza się on przy estryfikacji innych olejów, tak jak w naszym przypadku oleju z lnianki siewnej.

W pierwszym etapie odmierzono 2000 cm³ (to jest ok. 1821 g) oleju lniankowego i zmieszano go z 340 cm³ metanolu. Roztwór sporządzono w pojemniku wyposażonym w mieszadło elektryczne i przy ciągłym mieszaniu, podgrzewając na piecyku elektrycznym doprowadzono do temperatury 60°C. Z wcześniejszych doświadczeń wynika, że taka temperatura jest optymalną do przeprowadzenia reakcji transestryfikacji. Wyższa temperatura (powyżej 65°C) byłaby niewskazana, gdyż wtedy zaczyna odparowywać metanol. Mogłoby to zaburzyć jej prawidłowy przebieg. Do przeprowadzenia reakcji transestryfikacji niezbędny jest również katalizator (rys. 3).



Rys. 3. Roztwór oleju i metanolu przed i po dodaniu katalizatora
Fig. 3. A solution of oil and methanol before and after addition of catalyst

Najczęściej stosowanymi katalizatorami, przy tego typu reakcjach są roztwory metanolu i wodorotlenków potasu lub sodu. Potrzebny w prowadzonym procesie katalizator uzyskano poprzez rozpuszczenie 19,1 g wodorotlenku sodu w 178 cm³ metanolu. W wyniku połączenia roztworu katalizatora z roztworem oleju i metanolu nastąpiła reakcja transestryfikacji. Objawiło się to nagłą zmianą barwy i podwyższeniem temperatury roztworu do 63°C. Następnie roztwór mieszano przez 30 minut utrzymując temperaturę około 65°C.

Gdy reakcja transestryfikacji przebiega zbyt długo roztwór narażony jest na działanie niekorzystnych zjawisk, jakimi są: tworzenie się mydeł w obecności wolnych kwasów tłuszczowych oraz spadku aktywności katalizatora w obecności wody.

Wodorotlenek sodu może też przechodzić do fazy wodnej opuszczając środowisko reakcji. Dlatego został wcześniej przygotowany roztwór do neutralizacji katalizatora, który składał się z 12,8 cm³ kwasu ortofosforowego rozcieńczonego wodą w stosunku 1:1 objętości.

Następnie roztwór zneutralizowano mieszaniną wody i kwasu, a powstałą cieść zlano do dwóch naczyń, gdzie pozostawiono ją do odstania przez około 30 min. Nastąpił

rozdziół faz, na fazę estrów metylowych i glicerynę, która jako gęstsza osadziła się na dnie naczynia (rys. 4).



Rys. 4. Rozdziół faz (po lewej) oraz faza glicerynowa (po prawej)
Fig. 4. Phase separation (left) and glycerin phase (right)

Glicerynę oddzielono i została ona przekazana do dalszego oczyszczenia. Może ona następnie zostać użyta jako dodatek do płynnych nawozów organicznych np.: gnojowicy. Gliceryna może też stanowić doskonały dodatek do pasz dla drobiu oraz trzody chlewnej w ilości 5-10%. Z uwagi na swoją wartość opałową mieszczącą się w przedziale: 18600 – 25200 kJ/kg, można wziąć również pod uwagę użycie gliceryny jako materiału opałowego.

4.2. Wytworzenie estrów metylowych z oleju lniankowego nową metodą w warunkach półprzemysłowych

Po przeprowadzeniu reakcji na skalę laboratoryjną i stwierdzeniu, że nowa reakcja zaproponowana przez pracowników PIMR daje zadowalające efekty – wysoką efektywność metanolizy, estryfikacji poddano pozostałą część oleju. Do tego celu został użyty estryfikator wyprodukowany w PIMR o wydajności 60 l na dobę (rys. 5).



Rys. 5. Estryfikator zaprojektowany w PIMR
Fig. 5. Esterifier designed at the Industrial Institute of Agricultural Engineering

W pierwszej kolejności odmierzono odpowiednie ilości reagentów wedle wzorów opracowanych przez pracowników PIMR. Do reakcji użyto 38,45 dcm³ (34,4 kg)

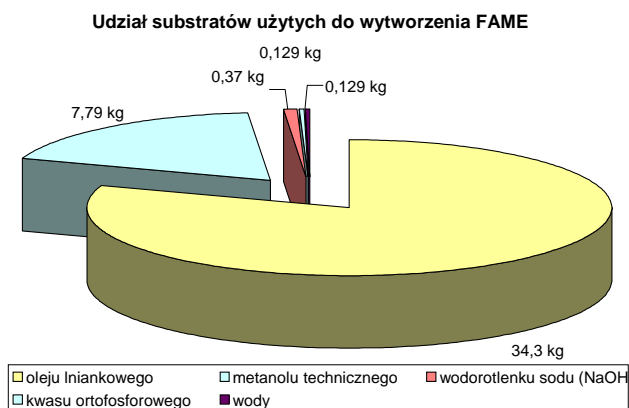
oleju roślinnego, 9,817 dcm³ (7,771 kg) metanolu technicznego, 0,368 kg wodorotlenku sodu technicznego, 0,123 dcm³ kwasu ortofosforowego.

Zaczęto od przygotowania mieszaniny katalizatora. W oddzielnym naczyniu rozpuszczono wodorotlenek sodu w 3,272 dcm³ metanolu. Następnie w komorze estryfikatora zmieszano całą objętość oleju z 9,817 dcm³ metanolu i ogrzano do temperatury 60-62°. Kolejnym etapem było dodanie do oleju 3,272 dcm³ katalizatora, przy równoczesnym intensywnym mieszanii (ok. 30 min) i utrzymywaniu temperatury ok. 65°C. Po zakończonej estryfikacji aby uniknąć niepożądanych efektów opisanych w poprzednim rozdziale, dodano 0,256 dcm³ roztworu kwasu ortofosforowego rozcieńczonego wodą w stosunku 1:1 objętości. Następnie mieszano przez 5 minut i pozostawiono do odstania przez około 0,5 godziny. Służyło to zneutralizowaniu katalizatora i ostatecznego zakończenia reakcji. Przy pomocy zaworów umieszczonych w dolnej części estryfikatora oddzielono cięższą fazę glicerynową i od powstałych estrów metylowych. W końcowej fazie zważono otrzymane produkty.

5. Wyniki

W wyniku przeprowadzonych badań i dokonanych reakcji chemicznych podczas doświadczeń laboratoryjnych przy wykorzystaniu określonej ilości związków otrzymano 1632,5 g (to jest 1,87 l) estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych w tab. 1 określonych jako FAME (Fatty Acid Methyl Esters) i 642,5 g fazy glicerynowej. Udział procentowy estrów metylowych w gotowym produkcie wynosi 71,74%, a w stosunku do masy początkowej oleju lniankowego jest równy 89,65%.

Przeprowadzone doświadczenia i reakcje chemiczne w warunkach laboratoryjnych, gdzie w miarę dokładnie można było zachodzące procesy obserwować i kontrolować, przeprowadzono doświadczenie w warunkach produkcyjnych - w małej wytwórni biopaliwa, specjalnie skonstruowanej do estryfikacji olejów roślinnych przede wszystkim oleju rzepakowego. Wykazało ono, że produkcja estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych z oleju lnianki siewnej (oleju lniankowego, oleju rydzowego) jest możliwa i w takich warunkach można otrzymać 30,74 kg (to jest 35,17 l) biopaliwa. Udział procentowy estrów metylowych (FAME) w wyniku takiej produkcji wynosi 71,97%, a w stosunku do masy początkowej oleju lniankowego jest równy 89,62%.



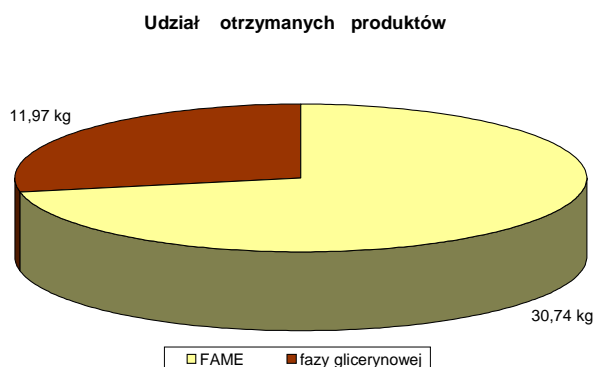
Rys. 6. Udział wagowy użytych składników do wytworzenia estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych
Fig. 6. Proportions (kg) of components used to produce of methyl esters of higher fatty acids

Tab. 1. Substraty i produkty reakcji na skalę laboratoryjną

Table 1. Substrates and products of the reaction run on a laboratory scale

Substraty	wagowo [g]	objętościowo [cm ³]	Produkty	wagowo [g]	objętościowo [l]
olej lniankowy	1821	2000	FAME (estry metylowe) fazy glicerynowej	1632,5	1,87
metanol techniczny	409,22	518			
wodorotlenek sodu (NaOH)	19,1				
kwas ortofosforowy	13,44	12,8			
woda	12,8	12,8			
Suma	2275,56 g		Suma:	2275,56 g	

gdzie: gęstość oleju lniankowego 0,892 g/cm³, metanolu 0,79 g/cm³, FAME 0,874 g/cm³, kwasu ortofosforowego 1,05 g/cm³



Rys. 7. Udział uzyskanych produktów - estrów metylowych i gliceryny - w wyniku przeprowadzonej reakcji chemicznej
 Fig. 7. Proportions of obtained products - methyl esters and glycerin - as a result of the chemical reaction

Tab. 2. Substraty i produkty reakcji na skalę półprzemysłową

Table 2. Substrates and products of reaction run on a semi-commercial scale

Substraty	wagowo	objętościowo	Produkty	wagowo	objętościowo
	[kg]	[dm ³]		[kg]	[l]
olej lniankowy	34,3	38,45	FAME (estry metylowe) fazy glicerynowej	30,74	35,17
metanol techniczny	7,79	9,871			
wodorotlenek sodu (NaOH)	0,37				
kwas ortofosforowy	0,129	0,123			
woda	0,129	0,129			
Suma	42,71 kg		Suma:	42,71 kg	

gdzie gęstość: oleju lniankowego 0,892 g/cm³, metanolu 0,79 g/cm³, FAME 0,874 g/cm³, kwasu ortofosforowego 1,05 g/cm³

6. Analiza wyników

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają stwierdzić, że z oleju lnianki siewnej (*Camelina sativa* L) – oleju lniankowego, często sprzedawanego pod inną nazwą np. olej rydzowy, można produkować estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych, określonych jako FAME (Fatty Acid Methyl Esters) które mogą służyć do zasilania tłokowych silników spalinowych z zapłonem samoczynnym – ZS.

Niniejsze badania wykazały, że istnieje możliwość wyprodukowania paliwa z oleju lnianki natomiast bardzo ważny element, jakim jest analiza kosztów estryfikacji jest poruszona w innym artykule. Wiąże się ona ze stosunkiem ilości uzyskanych estrów do ilości użytego oleju. Wyraża się to w procentach. W rozpatrywanym przypadku wskaźnik ten wynosi 89,62%.

7. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można wysunąć następujące wnioski:

- Olej roślinny, pozyskiwany z lnianki siewnej nadaje się do stosowania jako substrat do wytwarzania estrów metylowych, a sama roślina może stanowić alternatywę dla rzepaku, gdyż istnieje możliwość jej uprawy wszędzie tam, gdzie hodowla rzepaku jest nieopłacalna lub warunki klimatyczne nie sprzyjające.
- Nowa technologia estryfikacji różniaca się od poprzedniej zastosowaniem neutralizatora, wykorzystana w badaniach, okazała się odpowiednia do wytworzenia estrów metylowych z oleju lnianki siewnej.
- Opracowana metoda może być stosowana na skalę przemysłową jak również w mniejszych przydomowych

reaktorach do estryfikacji.

8. Literatura

- Bocheński C. I.: Biodiesel paliwo rolnicze. Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2003.
- Bocheński C. I.: Paliwa i oleje smarujące w rolnictwie. Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2005.
- Bruchwałd M.: Możliwości wykorzystania wybranych olejów roślinnych oraz ich estrów metylowych do zasilania tłokowych silników spalinowych ZS (z zapłonem samoczynnym) w maszynach leśnych. Maszynopis. Katedra Techniki Leśnej, Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego, Poznań 2007.
- Gradziuk P., Grzybek A., Kowalczyk K., Kościk B.: Biopaliwa., Warszawa 2003.
- Janiszewski T., Mavrantzans S.: Elektroniczne układy wtryskowe silników wysokoprężnych. Wyd. Nauk.-Tech. Warszawa 2003.
- Jastrzębska G.: Odnawialne źródła energii i pojazdy proekologiczne. Wyd. Nauk-Tech. Warszawa 2007.
- Kasedorf J.: Zasilanie wtryskowe olejem napędowym. Wyd. Komunikacji i Łączności, Warszawa 1990.
- Kasedorf J.: Układy wtryskowe i katalizatory. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1998.
- Leśniak W.: ABC samochodowego silnika wysokoprężnego. Wyd. Komunikacji i Łączności, Warszawa 1978.
- Lotko W.: Zasilanie silników wysokoprężnych paliwami węglowodorowymi i roślinnymi. Wyd. Nauk.-Techn., Warszawa 1997.
- Szlachta Z.: Zasilanie silników wysokoprężnych paliwami rzepakowymi. Wyd. Komunikacji i Łączności, Warszawa 2002.
- Ulbrich R.: Alternatywne źródła energii. Oficyna wydawnicza, Opole 2000.
- Wajand J. A., Wajand J. T.: Tłokowe silniki spalinowe średnio- i szybkoobrotowe. Wyd. Nauk.-Techn., Warszawa 2000.

- [14] Wasilewski J., Kresowski E.: Tłokowe silniki spalinowe. Wydawnictwo AR Lublin, Lublin 2007.
- [15] Struktura zużycia energii pierwotnej na świecie w 2004 r. wg Urzędu Regulacji Energetyki, na podstawie „Energia na świecie 2004”, ARE SA, Warszawa 2005.
- [16] Polska - Arkusz informacyjny o energii ze źródeł odnawialnych. Dyrekcja Generalna ds. Energii i Transportu, Warszawa 23.01.2008 r.
- [17] <http://www.darmowa-energia.eko.org.pl/> 21.04.2008.
- [18] <http://www.biopaliwa.pl/> 21.04.2008.
- [19] <http://www.ure.gov.pl/> 21.04.2008.
- [20] http://ec.europa.eu/energy/res/index_en.htm/ 21.04.2008.
- [21] Barczewski K., Kałdoński T.: Paliwa do silników o zapłonie samoczynnym. Wyd. Komunikacji i Łączności, Warszawa. 2004, s. 10, 20, 21, 28.
- [22] Cisek J., Zabłocki M.: Zastosowanie oleju rzepakowego do napędu silników wysokoprężnych. Mater. Konf.: „Rzepak – stan obecny i perspektywy”. Radzików 1993, s. 25.