

DEPRESSANTS INFLUENCE ON DYNAMIC VISCOSITY OF CRUDE VEGETABLE OILS

Summary

The aim of this study was to determine the impact of three, available in the market, depressants for diesel fuel, on the dynamic viscosity of crude sunflower oil (OS), corn oil (OK) and rape oil (OR). To measured at 20°C volumes of oils, there was added 1% and 5% [v/v] of depressants. After thorough mixing, the viscosity curves as a function of temperature in the range of 5-55 °C for each of the test cases was determined. The measurement was performed on a rotating viscometer RC1 CS with measurement system CC48 that complies with standard ISO 3219. It was demonstrated that in the case of sunflower oil addition 5% [v/v] of depressant caused 20% reduction of dynamic viscosity. Based on the statistical analysis it was found that result due to the presence of depressant increases with its participation and the temperature decrease.

Key words: biofuel, dynamic viscosity, sunflower oil, corn oil, rape oil

WPLYW DEPRESATORÓW NA LEPKOŚĆ DYNAMICZNĄ SUROWYCH OLEJÓW ROŚLINNYCH

Streszczenie

Przedmiotem badań było określenie wpływu trzech, dostępnych na rynku krajowym, depresatorów do oleju napędowego na lepkość dynamiczną surowego oleju słonecznikowego (OS), kukurydzianego (OK) i rzepakowego (OR). Do odmierzonych w 20°C objętości olejów dodano 1% i 5% [v/v] depresatorów. Po dokładnym zmieszaniu wyznaczono krzywą lepkości w funkcji temperatury w przedziale 5-55°C dla każdego z badanych przypadków. Pomiar wykonywano na wiskozymetrze rotacyjnym RC1 typu CS z systemem pomiarowym CC48, zgodnym z normą ISO 3219. Dowiedziono, że w przypadku oleju słonecznikowego dodanie 5% [v/v] depresatora wywołało 20% efekt redukcji lepkości dynamicznej. Na podstawie analizy statystycznej stwierdzono, że efekt wywołany obecnością depresatora wzrasta wraz ze wzrostem jego udziału i spadkiem temperatury.

Słowa kluczowe: biopaliwa, lepkość dynamiczna, olej słonecznikowy, olej kukurydziany, olej rzepakowy

1. Wstęp

Silniki wysokoprężne (ZS) są głównym źródłem napędu maszyn budowlanych i rolniczych na całym świecie ze względu na swoją wysoką sprawność i trwałość [1, 2]. Jeszcze do niedawna zasilane były wyłącznie lekką frakcją ropy naftowej, zwaną olejem napędowym. W obawie przed wyczerpaniem się źródeł ropy naftowej zaczęto prowadzić badania nad możliwością spalania w silnikach olejów roślinnych. Powszechnie znane są dwie możliwości stosowania olejów roślinnych jako paliw do zasilania silników z zapłonem samoczynnym: jako samoistne paliwo dla przystosowanego silnika lub dostosowanie parametrów olejów do istniejących już silników. Jedną ze znanych metod zmiany parametrów fizykochemicznych oleju, głównie jego lepkości, jest produkcja estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych [3, 4].

Budowa chemiczna olejów roślinnych jest inna niż oleju napędowego. Oleje roślinne, jak i tłuszcze zwierzęce, zbudowane są głównie ze związków organicznych zwanych triacyloglicerolami (TAG). TAG są to estry kwasów tłuszczowych i glicerolu (1,2,3-propanotriolu) [5]. Niezależnie od pochodzenia, TAG olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych zawierają różne łańcuchy kwasów tłuszczowych, które są dołączone do jednego szkieletu glicerolu. Ponieważ kwasy tłuszczowe mają różne właściwości fizyczne i chemiczne uzależnione od długości łańcuchów, i ilości wiązań podwójnych, na podstawie profilu kwasów tłuszczowych można porównać właściwości tłuszczów [6-9]. Wraz ze

wzrostem nasycenia kwasów tłuszczowych pogorszeniu ulegają parametry niskotemperaturowe tj. wzrasta temperatura mętnienia, blokady zimnego filtra i krzepnięcia [10] oraz parametry reologiczne tj. wzrasta gęstość i lepkość olejów [11, 12].

W porównaniu do oleju napędowego oleje roślinne charakteryzują się dużo wyższą lepkością [13, 14]. Wysoka lepkość oleju zakłóca prawidłową pracę wtryskiwacza, co powoduje nieprawidłową atomizację paliwa. Ponadto większe krople paliwa wpływają na pogorszenie właściwości powstającej mieszanki paliwowo-powietrznej, co jest powodem niecałkowitego jej spalania i powstawania osadów na wtryskach [15, 16]. Lepkość wpływa także na własności smarne, co jest szczególnie ważne w przypadku rotacyjnych pomp wtryskowych, ponieważ w tego typu pompach smarowanie elementów pompy odbywa się olejem napędowym. W wyniku prowadzonych badań eksperymentalnych nie stwierdzono jednak negatywnego oddziaływania oleju rzepakowego na elementy robocze rzędowej pompy wtryskowej [17].

Dowiedziono, że od ekonomicznej i ekologicznej strony zastąpienie oleju napędowego olejem roślinnym w obrębie gospodarstw rolnych przynosi wiele korzyści [18]. Na całym świecie prowadzone są badania parametrów energetycznych pracy silników ZS zasilanych różnego rodzaju olejami i otrzymanymi z nich estrami [19, 20]. Jednocześnie stwierdzono, że wysoka lepkość olejów roślinnych wymaga zastosowania dodatkowych układów podgrzewania paliw, dzięki którym silniki mogą pracować na czystych

olejach roślinnych [21]. Jak wykazał Golimowski i in. [22], niezależnie od rodzaju tłuszczów ich lepkość jest porównywalna w temperaturach 70°C. Prowadzono także badania nad emulgowaniem olejów roślinnych w celu poprawy ich parametrów fizycznych, jednak otrzymywane emulsje charakteryzowały się krótkim okresem stabilności [23]. Dowiedziono, że skuteczną metodą obniżenia lepkości oleju roślinnego jest dodawanie oleju napędowego [24].

Dostępne na stacjach benzynowych produkty ropopochodne, zwane depresatorami, są stworzone w celu poprawy właściwości niskotemperaturowych paliw. Ze względu na ich niską względem olejów roślinnych lepkość, założono, że dodawanie wybranych depresatorów do olejów roślinnych poprawi ich lepkość. Dlatego też niniejsza praca poświęcona jest badaniom nad obniżeniem lepkości surowego oleju rzepakowego, słonecznikowego i kukurydzianego przy pomocy depresatorów, produkowanych jako dodatki do oleju napędowego. Na podstawie analizy krzywej lepkości w funkcji temperatury zostanie oceniony ich wpływ na poprawę lepkości oleju w zakresie temperatur od 5 do 55°C.

2. Metody badań

Przedmiotem badań było określenie wpływu depresatorów do oleju napędowego na lepkość dynamiczną surowego oleju słonecznikowego (OS), kukurydzianego (OK) i rzepakowego (OR). Do badań użyto depresatory trzech różnych producentów w dwóch dawkach 1% i 5% (v/v). W pierwszym etapie badań określono wybrane parametry olejów: gęstość, wartość opałową, stabilność oksydacyjną, zawartość wody i substancji lotnych. Następnie do określonych objętości surowych olejów dodawano precyzyjnie odmierzoną dawkę depresatorów. Wszystkie próby zostały szczelnie zamknięte, dokładnie wymieszane i odstawione do następnego dnia. Do wykonania pomiaru lepkości użyto reometr RC1 typu CS, z systemem pomiarowym CC48, zgodnym z normą ISO 3219. Do cylindra probierczego wprowadzano próby o odpowiedniej objętości i zaprogramowano aparaturę badawczą. Temperatura próby wynosiła 56°C ±1°C przed przystąpieniem do pomiaru lepkości, następnie przez 3h próba była schładzana do 4°C ±1°C. W trakcie pomiaru prędkość obrotowa wirnika wynosiła 120 obr./min. Zarejestrowano 51 punktów pomiarowych z częstotliwością co 1°C.

W celu porównania wyników badań przeprowadzono analizę matematyczną oddziaływania depresatorów na badane oleje, która obejmowała porównanie powierzchni pól ograniczonych funkcją logarytmiczną i osią odciętych, dopasowaną we wszystkich przypadkach $R^2 > 0,99$ do wartości otrzymanych wyników.

$$f(t) = A \ln(t) + B$$

Tab. 1. Parametry olejów roślinnych użytych do badań
Table 1. Rapeseed oil properties used to study

Nazwa próby	Metoda pomiaru	OR	OK	OS
Gęstość w 20°C [kg m ⁻³]	własna	915	918	910
Lepkość dynamiczna w 40°C [mPa s]	własna	33,57	32,79	37,49
Stabilność oksydacyjna [h]	ISO 6886:1996	3,0	4,9	6,4
Zawartość wody i substancji lotnych [%]	PN-EN ISO 662-2001	0,01	0,08	0,06
Temperatura zapłonu [°C]	ISO 2592:2000	184	198	188
Wartość opałowa [MJ kg ⁻¹]	ISO 1928:2009	39,989	39,476	39,739

$$X = \int_{t_2}^{t_1} f(t) dt = f(t_2) - f(t_1) \quad (1)$$

f(t) - zmiana lepkości dynamicznej w funkcji temperatury

A - współczynnik proporcjonalności,

B - przesunięcia funkcji w pionie,

t_{1,2} - temperatury początkowa i końcowa zakresu w którym mierzona była lepkość,

X - wartość pola pomiędzy funkcją f(t) i osią odciętych.

Kolejnym krokiem było określenie efektu wywołanego dodatkiem depresatora, obliczonego na podstawie poniższego wzoru.

$$D = 1 - \left(\frac{X_1}{X_0} \text{ lub } \frac{X_5}{X_0} \right) \cdot 100\% \quad (2)$$

D - wartość wskaźnika procentowego efektu wywołanego udziałem depresatora,

X₀; X₁; X₅ - dodatek depresatora (0, 1, 5%).

W celu weryfikacji efektu oddziaływania depresatorów w różnych temperaturach przeprowadzono analizę statystyczną zebranych wyników. Dla pięciu przedziałów temperaturowych obliczono średnią wartość lepkości. Określono korelacje średnich wartości lepkości względem temperatury dla wszystkich przypadków osobno dla każdej wielkości udziału depresatora. Wyznaczono linię trendu, którą przedstawiono w formie graficznej.

3. Omówienie wyników badań

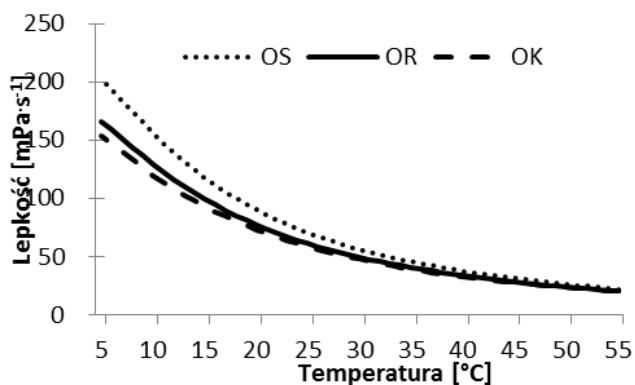
Wykorzystane w badaniach oleje roślinne otrzymywane były w wyniku tłoczenia na zimno. Olej rzepakowy i słonecznikowy były cieczami jasnożółtymi, natomiast olej kukurydziany cieczą ciemniejszą, o lekko brunatnej barwie. Wszystkie oleje miały charakterystyczne zapachy. W tab. 1 przedstawiono parametry badanych olejów.

Użyte do badań depresatory opracowane zostały na bazie solwentu nafty i składały się z tych samych składników dobranych w różnych proporcjach. Depresator nr 1 był ciemnobrunatną, przezroczystą cieczą o charakterystycznym dla tego związku zapachu. Depresatory 2 i 3 były bezbarwnymi cieczami o charakterystycznym zapachu. Depresatory użyte do badań były cieczami niepolarnymi, po 24 godzinach od ich zmieszania z olejami nie stwierdzono oznak rozwarstwienia. W tab. 2 przedstawiono skład użytych do badań depresatorów, a dokładne proporcje poszczególnych składników są tajemnicą producenta.

W pierwszym etapie badań porównano krzywe lepkości olejów roślinnych bez udziału depresatorów. Stwierdzono, że lepkość oleju rzepakowego i kukurydzianego była porównywalna, natomiast słonecznikowego różniła się znacząco w najniższych badanych temperaturach. Wynikać to może z tego, że udział kwasów nasyconych względem nienasyconych dla OR i OK jest zbliżony i różni się od OS [25].

Tab. 2. Skład depresatorów użytych do badań
Table 2. Content of depressants used to study

Depresator nr 1	Depresator nr 2	Depresator nr 3
<ul style="list-style-type: none"> • azotan etyloheksylu • benzyna ciężka hydroodsiarczona • solwent nafta • frakcja naftowa hydroodsiarczona • 1,2,3-trimetylobenzen • naftalen 	<ul style="list-style-type: none"> • solwent nafta (ropa naftowa), węglowodory ciężkie aromatyczne. • frakcja naftowa – niespecyfikowana (zawiera <0,1 % benzenu) • trimetylobenzen (mieszanina izomerów) • naftalen 	<ul style="list-style-type: none"> • solwent nafta (ropa naftowa), węglowodory ciężkie aromatyczne • 1,2,3-trimetylobenzen • mezytylen, 1,3,5-trimetylobenzen • naftalen



Rys 1. Krzywe lepkości dynamicznej olejów roślinnych: OS- olej słonecznikowy; OR- olej rzepakowy; OK- olej kukurydziany

Fig. 1. Dynamic viscosity curve of vegetable oil: OS-sunflower oil; OR-rapeseed oil; OK corn oil

Na rys. 1 przedstawiono rozkład wartości lepkości dynamicznej w funkcji temperatury. Lepkość olejów roślinnych wraz ze wzrostem temperatury maleje, dopasowanie funkcji opisującej zjawisko do populacji wyników wynosi $R^2 > 0,99$. W temperaturze 55°C mierzone wartości lepkości dynamicznej niezależnie od rodzaju oleju wynosiły

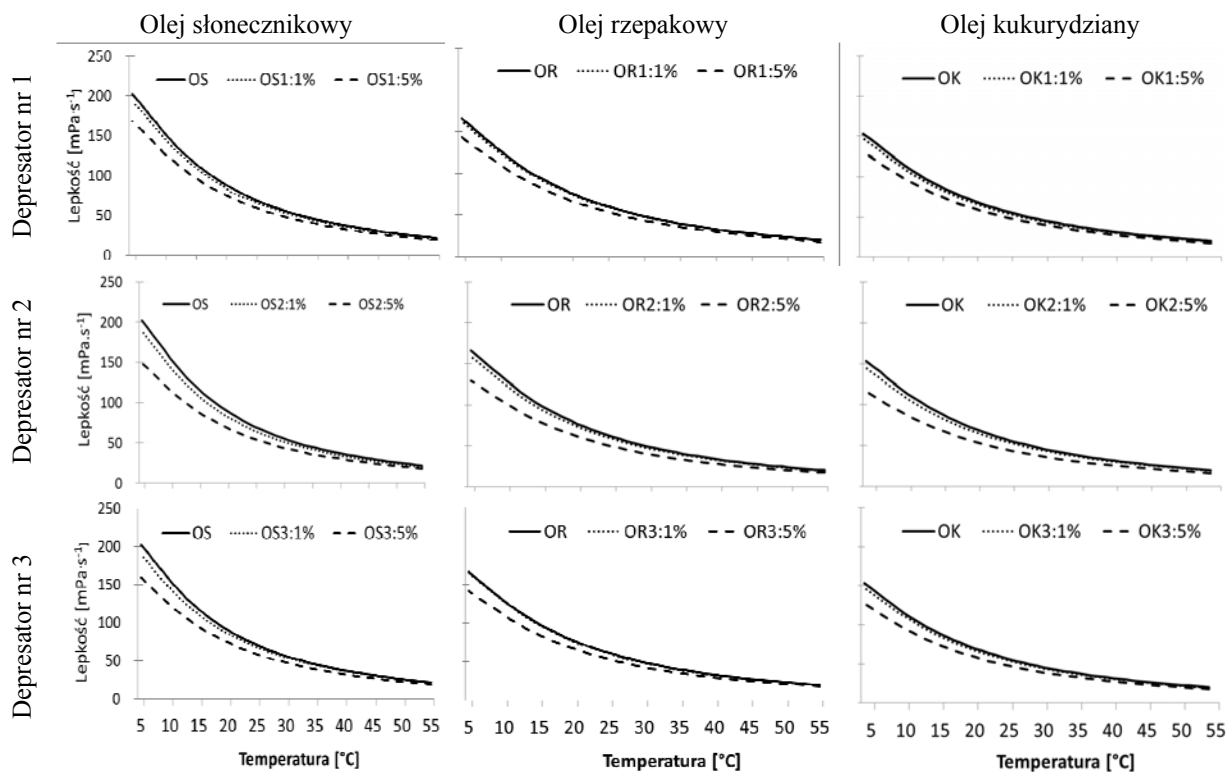
20,5 mPa·s \pm 1mPa·s. W skrajnie niskiej wartości badanych temperatur, czyli 5°C, wartość lepkości wynosiła: dla OR 164 mPa·s, OS 202 mPa·s, OK 153 mPa·s. Natomiast Bernat Esteban [26] wraz z zespołem dowiedli, że lepkość kinematyczna rafinowanych olejów roślinnych w temperaturze 120°C jest porównywalna do lepkości oleju napędowego w temperaturze 10°C. Dowiedli również, że olej kukurydziany charakteryzuje się najmniejszą lepkością spośród badanych olejów.

We wszystkich przypadkach zaobserwowano obniżenie lepkości w wyniku dodania depresatora. Na podstawie analizy zebranych wyników zaobserwowano wpływ zastosowanego rodzaju depresatora na wartości efektów. Najlepszy efekt uzyskano przy zastosowaniu depresatora nr 2, gdyż w wyniku dodania 5% [v/v] ilości tego depresatora lepkość została obniżona od 19,8 do 23,2%. Ponadto 1% [v/v] dodatek wywołał efekt na poziomie 4,2-7,2%. Rodzaj oleju również miał wpływ na skuteczność badanych depresatorów. Zaobserwowano najwyższy, w każdym przypadku, poziom redukcji lepkości oleju słonecznikowego, o 15-23,2% przy 5% [v/v] dawce depresatorów.

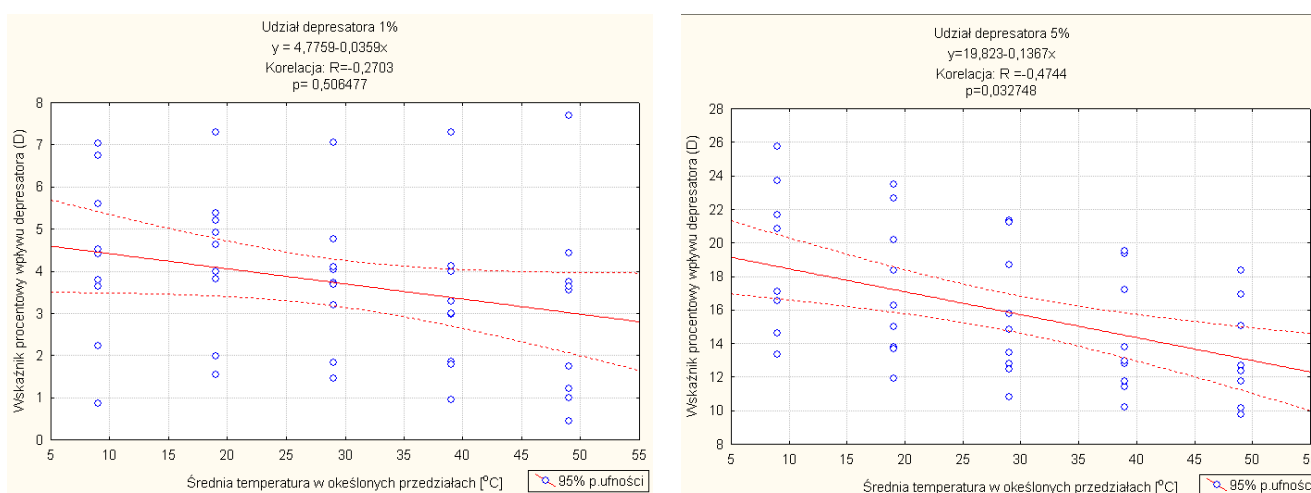
W tab. 3 przedstawiono dokładne wyniki analizy danych otrzymanych na podstawie przedstawionych w metodzie wzorów.

Tab. 3. Wyniki analizy poziomu efektu wywołanego dodaniem depresatorów
Table 3. Results of effect level analysis caused by addition of depressants

Symbol próba	R ² [-]	A [-]	B [-]	t ₁ [°C]	t ₂ [°C]	X [-]	D [%]
OS	0,9919	-80,21	334,43	5	55	3699	-
OS1:1	0,9913	-76,51	319,16	5	55	3536	4,4
OS1:5	0,9937	-66,28	278,09	5	55	3144	15,0
OS2:1	0,9921	-74,68	311,16	5	55	3433	7,2
OS2:5	0,9935	-58,14	245,63	5	55	2842	23,2
OS3:1	0,9933	-73,81	310,07	5	55	3520	4,8
OS3:5	0,9943	-62,12	262,30	5	55	3029	18,1
OR	0,9937	-65,00	274,37	5	55	3165	-
OR1:1	0,9919	-63,37	267,94	5	55	3108	1,8
OR1:5	0,9950	-55,82	236,97	5	55	2786	12,0
OR2:1	0,9938	-61,87	261,52	5	55	3031	4,2
OR2:5	0,9944	-50,00	213,13	5	55	2539	19,8
OR3:1	0,9930	-64,54	272,04	5	55	3124	1,3
OR3:5	0,9939	-54,86	232,99	5	55	2743	13,4
OK	0,9955	-56,39	240,40	5	55	2865	-
OK1:1	0,9951	-53,97	230,50	5	55	2763	3,6
OK1:5	0,9965	-47,75	204,62	5	55	2478	13,5
OK2:1	0,9959	-53,00	226,46	5	55	2718	5,1
OK2:5	0,9959	-42,24	181,85	5	55	2235	22,0
OK3:1	0,9955	-54,27	231,42	5	55	2760	3,7
OK3:5	0,9959	-45,97	197,68	5	66	2521	12,0



Rys. 2. Oddziaływanie depresatorów w różnych stężeniach na badane oleje roślinne
 Fig. 2. Impact of various concentrations of depressants on vegetable oils



Rys. 3. Rozkład wielkości efektu redukcji lepkości w funkcji temperatury
 Fig. 3. Level reduction effect of viscosity as a function of temperature

Wzrost udziału depresatorów w badanych olejach powodował większy efekt wraz ze wzrostem temperatury, co można zaobserwować na rys. 2, gdzie zestawiono w układzie macierzy kwadratowej trzeciego stopnia wszystkie badane przypadki.

W wyniku analizy statystycznej korelacji wielkości efektu i temperatury stwierdzono, że w całym przedziale badanej funkcji efekt wywołany obecnością depresatora wzrastał wraz ze spadkiem temperatury. Na podstawie średnich temperatur i wartości efektów z przyjętych pięciu przedziałów wyznaczono linię trendu, którą przedstawiono na rys. 3.

Na podstawie dynamiki wzrostu efektu względem spadku temperatury wszystkich badanych przypadków dowiedziano, że stężenie depresatora na poziomie 1% nie miało

istotnego wpływu na wartość wskaźnika efektu, natomiast 5% udział depresatora miał istotny wpływ.

5. Wnioski

- Spośród badanych surowych olejów roślinnych lepkość dynamiczna oleju słonecznikowego w skrajnie niskiej badanej temperaturze była o ponad 20% większa niż w przypadku pozostałych badanych olejów. Ponadto wpływ temperatury na zmianę lepkości dynamicznej oleju kukurydzianego był najmniejszy.
- Dowiedziano, że mimo stosowania depresatorów o podobnym składzie chemicznym uzyskuje się różne poziomy efektu. Największą wartość wskaźnika efektu uzyskano przy zastosowaniu 5% [v/v] depresatora nr 2 w oleju sło-

necznikowym i kukurydzianym. Powierzchnia pola pod wykresem w obu przypadkach została zredukowana o ponad 20%.

- Dowiedziono, że wartość wskaźnika efektu udziału depresatorów wzrasta wraz ze spadkiem temperatury i wzrostem jego udziału.
- Wartość współczynnika proporcjonalności funkcji logarytmicznej opisującej rozkład lepkości jest mniejszy przy większym stężeniu depresatorów w oleju. Na tej podstawie można stwierdzić, że udział depresatora wpływa na zmniejszenie zmiany lepkości oleju względem zmiany temperatury. W przypadku stosowania olejów roślinnych jako paliwa do silników ZS ważne jest, aby lepkość paliwa nie ulegała zmianie przy zmieniających się warunkach eksploatacyjnych silnika.

6. Bibliografia

- [1] S.W. Lee, S. Park, Y. Daisho, An experimental study of the effects of combustion systems and fuel properties on the performance of a diesel engine. *Journal of Automobile Engineering*, 2004, 218, 1317.
- [2] M. Mbarawa, The effect of clove oil and diesel fuel blends on the engine performance and exhaust emissions of a compression-ignition engine. *Biomass Bioenergy*, 2010, 34, 1555.
- [3] A.K. Babu, G. Devarajane, Vegetable oils and their derivatives as fuels for CI engines: an overview, SAE paper No. 2003-01-0767.
- [4] R.D. Misra, M.S. Murthy, Straight vegetable oils usage in a compression ignition engine – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14, 3005.
- [5] J. Gawęcki, Praca zbiorowa. Prawda o tłuszczach, Wydawca: Instytut Danone – Fundacja Promocji Zdrowego Żywnienia, Warszawa 1997.
- [6] A. Karmakar, S. Karmakar, S. Mukherjee, Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production, *Bioresource Technology* 2010, 101, 7201.
- [7] G. Knothe, J. Van Gerpen, J. Krahl, *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press 2005.
- [8] M. Mittelbach, C. Remschmidt, *Biodiesel: The Comprehensive Handbook*, Boersedruck Ges. M.B.H., Vienna 2004.
- [9] A. Myczko, R. Golimowska, Porównanie właściwości estrów metylowych w zależności od pochodzenia. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*, 2011, Vol. 56, 111.
- [10] M.J. Ramos, C.M. Fernández, A. Casas, L. Rodríguez, A. Pérez, Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*, 2009, 100, 261.
- [11] M. Canakci, H. Sanli, Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *Industrial Microbiology*, 2008, 35, 431.
- [12] M.S. Graboski, R.L. McCormick, Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science* 1998, 24, 125.
- [13] Ramadhas A.S., Jayaraj S., Muraleedharan C. Use of vegetable oils as I.C. engine fuels – A review, *Renewable Energy*, 2004, 29, 727.
- [14] Z. Szlachta, Zasilanie silników wysokoprężnych paliwami rzepakowymi. WKŁ, Warszawa 2002.
- [15] N. Hemmerlein, V. Korte, H. Richter, G. Schroeder, Performance, exhaust emissions and durability of modern diesel engines running on rapeseed oil, SAE Technical, 1991, Papers Series 910848.
- [16] C.Y. Choi, R. D. Reitz R, A numerical analysis of the emissions characteristics of biodiesel blended fuels, *Journal of engineering for gas turbines and power*, 1999, 121, 31.
- [17] M. Czechowski, A. Krysztofiak, M. Adamski, W. Antczak, Wpływ stosowania oleju rzepakowego jako paliwa na trwałość aparatury wtryskowej silników ZS, *Inżynieria Rolnicza*, 2006, 87, 85.
- [18] P. Pasyniuk, Olej roślinny jako alternatywne paliwo silnikowe w rolnictwie zrównoważonym – aspekt ekonomiczny. *Problemy Inżynierii Rolniczej*, 2009, 63, 94.
- [19] A.K. Hossain, P.A. Davies, Plant oils as fuels for compression ignition engines: A technical review and life-cycle analysis. *Renewable Energy*, 2010, 35, 1.
- [20] P. Pasyniuk, W. Golimowski, Effect of rapeseed oil on the parameters of a diesel engine of John Deere tractor, model 6830, *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*, 2011, Vol. 56, 118.
- [21] J. Rathbauer, K. Krammer, T. Kriechbaum, H. Prankl, J. Breinesberger, Rapsöl als Treibstoffalternative für die Landwirtschaft BMLFUW-LE.1.3.2/0037-II/1/2006. Forschungsprojekt No. 1337.
- [22] W. Golimowski, R. Golimowska, A. Kliber, Temperature effect on kinematics viscosity of animal fats, vegetable oils and its transesterification product, *Journal of research and Applications in Agricultural Engineering*, 2011, Vol. 56, 50.
- [23] A. Kerihuel, M.K. Senthil, J. Bellettre, M. Tazerout, Use of animal fats as CI engine fuel by making stable emulsions with water and methanol, *Fuel*, 2005, 84, 1713.
- [24] R. Golimowska, Poprawa temperatury blokady zimnego filtra biopaliw z tłuszczów zwierzęcych otrzymywanych metodą transestryfikacji niskotemperaturowej. Praca doktorska, Instytut Technologiczno-Przyrodniczy, Warszawa, 2012
- [25] O.O. Fasina, M. Craig-Schmidt, Z. Colley, H. Hallman, Predicting melting characteristics of vegetable oils from fatty acid composition, *LWT*, 2008, 41, 1501.
- [26] B. Esteban, J.R. Riba, G. Baquero, A. Rius, R. Puig, Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 42, 164.