

Stanisława SANAK-RYDLEWSKA, Dominika STAŚTO  
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

## WYKORZYSTANIE WYBRANYCH ODPADÓW ORGANICZNYCH DO MODYFIKACJI OLEJU NAPĘDOWEGO

**Streszczenie.** Światowe zasoby ropy naftowej są coraz uboższe, a biopaliwa coraz powszechniej stosowane. Korzyścią ich stosowania jest nie tylko mała szkodliwość dla środowiska naturalnego, ale również to, że surowce do ich produkcji to już nie naturalne kopaliny, ale produkty roślinne oraz różnego rodzaju odpady i surowce wtórne. W pracy podano wyniki badań dotyczące określenia wartości punktu temperatury płynięcia paliwa tzw. CFPP. Parametr ten określano dla mieszanin zimowego oleju napędowego z biopaliwem i dodatkami substancji chemicznych Chimec 6536 i Infineum R488.

## THE USE OF SELECTED ORGANIC WASTE FOR MODIFICATION OF DIESEL FUEL

**Summary.** The world resources of mineral crude oil are diminishing, and biodiesel fuels are becoming more commonly used. They are more advantageous not only because they are less harmful for the environment, but also because they are produced of plants, by-products and wastes instead of natural minerals. In the study there are shown the results of research on determining temperature of flow of fuel, the so-called CFPP. This parameter has been defined for mixture of winter crude oil with biodiesel fuel and addition of chemical substances such as Chimec 6536 and Infineum R 488.

### 1. Wprowadzenie

Światowe zasoby ropy naftowej liczy się już w dziesiątkach lat. Według szacunków udział ropy naftowej w globalnym zużyciu energii pierwotnej na świecie powoli maleje i obecnie kształtuje się w granicach 35–40 %. Przewidywany jest dalszy jego spadek, który zależeć będzie od stopnia wykorzystania innych nośników energii, głównie gazu ziemnego

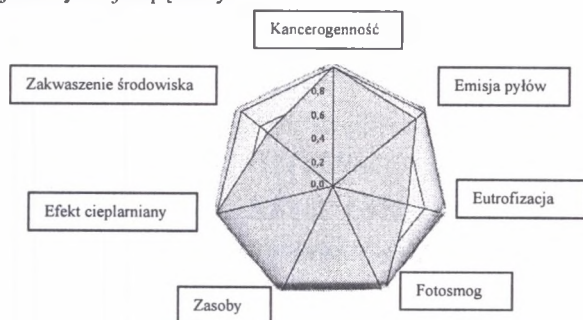
i energii niekonwencjonalnej (Bilans Gospodarki Sur. Min. Polski i Świata, 2004). Wobec prognoz wyczerpywania się naturalnych zasobów ropy naftowej, szukanie alternatywnych źródeł energii jest bardzo aktualne. Oprócz bodźca ekonomicznego, przemawiającego za szukaniem alternatywnych źródeł paliw występuje również bodziec ekologiczny. Znaczenia nabierają tłuszcze pochodzenia roślinnego bądź zwierzęcego, służące do produkcji tzw. „biopaliw” jako paliw silnikowych.

Do produkcji paliwa można wykorzystywać tłuszcz zwierzęcy. Technicznie, nie jest to nowość, jednakże ten sposób pozyskiwania energii nie jest powszechnie znany i wykorzystywany. Pozyskiwanie paliwa z tłuszczu zwierzęcego zaczyna nabierać znaczenia. Wpływać na to będzie szybko rozwijający się rynek przemysłu spożywczego. Odpady zwierzęce pochodzące z rzeźni, sklepów mięsnych, farm, hodowli, itp., nieoznaczone kodem 02.01.08 (Katalog Odpadów, 2001) poddaje się procesom utylizacji. Na podstawie porównania danych, m.in. Rocznika Statystycznego RP za 2003 rok z latami wcześniejszymi, wynika, że nastąpił wyraźny wzrost produkcji oraz spożycia mięsa, tłuszczów i podrobów. Ze wzrostem produkcji mięsa oraz jego spożyciem nierozzerwalny jest wzrost ilości odpadów odzwierzęcych, które po procesach utylizacji mogą stanowić materiał wyjściowy do produkcji paliwa.

Produkowane z tłuszczu zwierzęcego paliwo (tzw. TFME-Tierfettmethylester) w porównaniu z konwencjonalnym paliwem, jak również z paliwem z rzepaku, charakteryzuje się małą szkodliwością dla środowiska (Mittelbach, 2004). Z uwagi na organiczny charakter ograniczeniem do stosowania takiego paliwa jest temperatura. Kwasy tłuszczowe zawarte w tak otrzymanym paliwie krzepną w niskich temperaturach, przez co paliwo to traci swoją płynność. W celu obniżenia temperatury krzepnięcia (tzw. PP – Pour Point) stosuje się specjalne modyfikatory.

Wykresy radarowe na rysunku 1a–c przedstawiają porównanie konwencjonalnego paliwa, paliwa z rzepaku (jako najbardziej popularnego biopaliwa) oraz paliwa na bazie tłuszczów zwierzęcych pod względem oddziaływania na środowisko naturalne. Na ich podstawie można stwierdzić, że stosowanie paliwa ze zwierzęcych kwasów tłuszczowych prowadzi do obniżenia: zachorowalności na raka, zakwaszenia środowiska, efektu cieplarnianego, emisji pyłów, eutrofizacji oraz ilości powstałego fotosmogu. Ponadto stosowanie paliwa na bazie tłuszczu zwierzęcego w bardzo małym stopniu przyczynia się do zmniejszania naturalnych zasobów ciekłych paliw (broszura firmy ecoMotion GmbH, 2003)

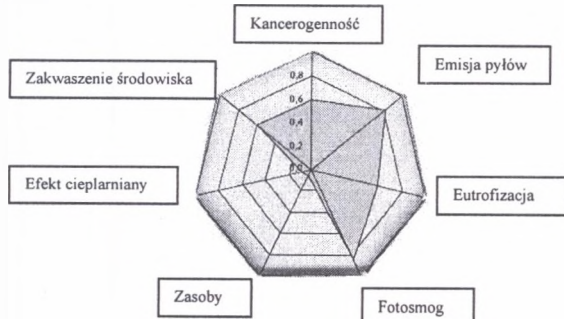
a) Konwencjonalny olej napędowy:



b) Paliwo z rzepaku:



c) Paliwo z tłuszczu zwierzęcego:



Rys. 1. Porównanie paliw konwencjonalnego, rzepakowego oraz z tłuszczu zwierzęcego (brochure firmy EcoMotion GmbH, 2003)

## 2. Cel badań

Celem badań było określenie zmienności cieplnej paliwa z tłuszczu zwierzęcego oraz produktów jego frakcjonowania (biooleiny oraz stearyny), jak również ich mieszanek

z paliwem rzepakowym i konwencjonalnym olejem napędowym przy dodawaniu różnego rodzaju modyfikatorów.

W badaniach zostały wykorzystane dwa modyfikatory, a mianowicie: Chimec 6536 oraz Infineum R488.

Zakresem badań objęto wyznaczenie wartości CFPP (Cold Filter Plugging Point), czyli takiej wartości temperatury, dla której próbka paliwa w czasie krótszym niż 60 sekund nie jest w stanie przepłynąć przez filtr urządzenia służącego do tego pomiaru.

W pracy zostały wykonane badania mające na celu wyznaczenie wartości CFPP dla :

- wybranej „biooleiny” oznaczonej 12/5/2000,
- zimowego oleju napędowego,
- stearyny,
- paliwa TFME,
- paliwa rzepakowego,
- próbek mieszanek biooleiny (12/5/2000) oraz zimowego oleju napędowego,
- stearyny z dodatkiem zimowego oleju napędowego,
- TFME z dodatkiem zimowego oleju napędowego,
- oraz „biooleiny” z paliwem rzepakowym.

Wartości CFPP zostały wyznaczone dla ww. substancji również bez użycia modyfikatorów i zestawione w tablicy 2 (Staśto 2005, Linder and oth., 2005), a z modyfikatorami w tablicach 3–8.

### 3. Metodyka badań

Do pomiaru wartości CFPP zastosowano urządzenie składające się z pipety, zatyczki, manometru, naczynia testowego oraz łaźni oziębiającej, w której umieszczona zostaje próbka z badanym materiałem. Działanie tego urządzenia zostało opisane w pracach (Staśto 2005, Linder and oth., 2005). Badania wykonano w co najmniej trzech powtórzeniach, a w przypadku dużych rozbieżności doświadczenie przygotowano ponownie.

#### 4. Omówienie wyników badań

W Unii Europejskiej dodatek biopaliwa do konwencjonalnego oleju napędowego określa norma EN 590, a parametry temperaturowe dla tych paliw określa norma EN 14214.

W punkcie 5.3 ww. normy EN 590 określono maksymalną zawartości biopaliwa, jaka powinna znajdować się w oleju napędowym, wynosi do 5 % obj. biopaliwa. W normie tej podane są także graniczne wartości CFPP dla proponowanych klas paliwa.

W normie EN14214 (dotyczącej biopaliw) zawarte są parametry, jakie powinny posiadać biopaliwa oraz wymagania dotyczące granicznych wartości temperatur, dla których filtracyjność biopaliwa jest możliwa. Wartości te przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Najwyższe wartości Cold Filter Plugging Point (CFPP) dla biopaliw w ciągu roku według normy EN14214

Od	Do	CFPP [°C]
15.04	30.09	0
01.10	15.11	-10
16.11	28.02	-20
01.03	14.04	-10

W tablicy 2 zamieszczono wyniki badań wartości CFPP dla paliwa bez modyfikatorów. Analiza danych wskazuje, że paliwa te różnią się wartościami temperatur krzepnięcia. Olej napędowy, zimowy wykazuje niską temperaturę (-20 °C), a przykładowo próbka TFME osiąga temperaturę +11 °C, co według normy EN 14 214 nie odpowiada wartości biopaliwa dla żadnej pory roku (tabl. 1).

Tablica 2

Wartości Cold Filter Plugging Point (CFPP) dla wybranych odczynników bez użycia modyfikatorów

Lp	Produkt	CFPP [°C] (bez modyfikatora)
1	Biooleina 12/5/2000	-2
2	Olej napędowy zimowy (Aral)	-20
3	Stearyna	24
4	TFME	11
5	Paliwo rzepakowe	-8

Tablica 3

Wartości Cold Filter Plugging Point (CFPP) dla mieszanin „biooleiny” (12/5/2000) z zimowym olejem napędowym przy dodatku 0,8 % obj. modyfikatora Infineum R488

Lp	Biooleina(12/5/2000) [% obj.]	Olej napędowy [% obj.]	CFPP
			[°C]
1	0	100	-20
2	10	90	-20
3	20	80	-20
4	30	70	-19
5	40	60	-19
6	50	50	-17
7	60	40	-17
8	70	30	-14
9	80	20	-9
10	90	10	-6
11	100	0	-3

Badania wykonane dla mieszaniny zimowego oleju napędowego i „biooleiny” (12/5/2000) wraz z modyfikatorem Infineum R488 wskazują na możliwość utrzymania niskich temperatur tak sporządzonych mieszanin. Jak pokazują wyniki pomiarów CFPP, dodając nawet do 40 % obj. biooleiny (12/5/2000) paliwo utrzymuje mierzony parametr na poziomie  $-19^{\circ}\text{C}$ . Wprowadzenie do mieszanki składającej się z oleju napędowego i 5 % obj. biooleiny (12/5/2000) i modyfikatorów w ilościach 0,3, 0,4 i 0,8 %, umożliwia utrzymanie temperatury CFPP na poziomie  $-20^{\circ}\text{C}$ . To stwarza dodatkowe możliwości przygotowania mieszanek paliwowych. Podobnie przygotowanie mieszaniny oleju napędowego i dodanie stearyny do 3 % obj. umożliwia otrzymanie paliwa o wartości CFPP wynoszącej  $-10^{\circ}\text{C}$  (tabl. 5, Lp. 4). Jeżeli do takiej mieszanki zostanie wprowadzony modyfikator – Infineum R 488 w ilości 0,8 % w stearynie z 10 % obj. etanolu to wartość CFPP osiągnie wartość  $-16^{\circ}\text{C}$ .

Tablica 4

Wartości Cold Filter Plugging Point (CFPP) dla mieszanin „biooleiny” (12/5/2000)  
oraz zimowego oleju napędowego

Lp.	Biooleina (12/5/2000) [% obj.]	Olej napędowy [% obj.]	CFPP [°C] przy dodatku	
			[0,3 %] Chimec 6536 w biooleinie (12/5/2000)	[0,8 %] Infineum R488 w biooleinie (12/5/2000)
1	0	100	-20	-20
2	1	99	-20	-20
3	2	98	-20	-20
4	3	97	-20	-20
5	4	96	-20	-20
6	5	95	-20	-20
			Infineum R488[0,4%] w biooleinie(12/5/2000)	
7	5	95	-20	

Tablica 5

Wartości Cold Filter Plugging Point (CFPP) dla mieszanin stearyny  
oraz zimowego oleju napędowego

Lp	Stearyna [% obj.]	Olej napędowy [% obj.]	CFPP [°C] przy dodatku	
			[0,3 %] Chimec6536 w stearynie	[0,8 %] Infineum R488 w stearynie
1	0	100	-20	-20
2	1	99	-13	-16
3	2	98	-11	-11
4	3	97	-9	-10
5	4	96	-7	-9
6	5	95	-7	-8
			[1,5 %] InfineumR488 w stearynie	
7	5	95	-9	
			[0,8 %] InfineumR488w stearynie z dodatkiem 10% obj. alkoholu etylowego	
8	3	97	-16	

Tablica 6

Wartości Cold Filter Plugging Point (CFPP) dla mieszanin paliwa z tłuszczu zwierzęcego z zimowym olejem napędowym przy dodatku 0,3% obj. modyfikatora Chimec 6536 oraz 0,8% obj. Infineum R488

Lp.	TFME [% obj.]	Olej napędowy [% obj.]	CFPP [°C] przy dodatku	
			[0,3 %] Chimec 6536 w TFME	[0,8 %] Infineum R488 w TFME
1	0	100	-20	-20
2	1	99	-20	-20
3	2	98	-20	-20
4	3	97	-18	-20
5	4	96	-16	-20
6	5	95	-17	-20

Wyznaczono także wartość CFPP dla mieszanek zimowego oleju napędowego i różnych udziałów paliwa otrzymanego z tłuszczu zwierzęcego (oznaczonego jako TFME), podawanego w ilościach od 1 do 5 % obj. Niezależnie od zastosowanego modyfikatora, który także wprowadzano w paliwie TFME, mieszaniny wykazywały wartość CFPP równą -20 °C dla dwu- i trzyprocentowego dodatku TFME w mieszaninie. Wraz ze wzrostem ilości TFME skuteczniejszy okazał się modyfikator Infineum R 488, utrzymujący maksymalną wartość temperatury -20 °C dla wszystkich warunków, jakie zastosowano w doświadczeniach.

Tablica 7

Wartości Cold Filter Plugging Point (CFPP) dla mieszanin 5% obj. paliwa z tłuszczu zwierzęcego z 95 % obj. zimowego oleju napędowego, przy dodatku różnych % obj. modyfikatora Infineum R 488 w TFME

Lp.	TFME [% obj.]	Olej napędowy [% obj.]	Modyfikator Infineum w TFME [% obj.]	CFPP [°C]
1	5	95	0,3	-13
2	5	95	0,4	-18
3	5	95	0,6	-18
4	5	95	0,7	-20
5	5	95	0,8	-20

Jak wykazują badania najkorzystniej jest wprowadzać modyfikator w ilości co najmniej 0,4 % obj., wówczas wartość CFPP wynosi -18 °C. Większe jego ilości umożliwiają



osiągnięcie temperatury CFPP równej  $-20^{\circ}\text{C}$ , ale z ekonomicznego punktu widzenia takie postępowanie staje się nieopłacalne.

Tabela 8

Wartości Cold Filter Plugging Point (CFPP) dla mieszanin „biooleiny” (5/2000) z dodatkiem 0,8 % obj. modyfikatora Infineum R488 oraz paliwa rzepakowego z dodatkiem 0,3 % obj. modyfikatora Chimec 6536

Lp	Biooleina(12/5/2000) [% obj.]	Paliwo rzepakowe z dodatkiem 0,3 % obj modyfikatora Chimec 6536 [% obj.]	CFPP [ $^{\circ}\text{C}$ ]
			[0,8 %] Infineum R 488 w biooleinie
1	0	100	-17
2	10	90	-15
3	20	80	-14
4	30	70	-11
5	40	60	-10
6	50	50	-8
7	60	40	-7
8	70	30	-7
9	80	20	-6
10	90	10	-5
11	100	0	-3

Wyniki CFPP uzyskane w doświadczeniach dla mieszaniny biooleiny (12/5/2000) i paliwa rzepakowego z dodatkiem modyfikatora Infineum R 488 lub Chimec 6436 wykazują, że w porównaniu z olejem napędowym paliwo rzepakowe jest gorszym solwatem. Uzyskane wartości CFPP są zdecydowanie wyższe niż w analogicznym badaniu przy użyciu oleju napędowego (tabl. 3). W okresie letnim jako pełnowartościowe biopaliwo korzystnie jest stosować mieszanki nawet z zawartością biooleiny od 50 do 100 % (tabl. 8). W okresie jesiennym i wiosennym należałoby stosować mieszanki z mniejszą zawartością biooleiny, dla których wartość CFPP kształtuje się w zakresie temperatur poniżej  $-10^{\circ}\text{C}$ .

## 5. Dyskusja wyników

Podczas chłodzenia biopaliwa w pierwszej kolejności wytrącają się kwasy stearynowy i palmitynowy. Również nienasycone mono- i diglicerydy mają duży udział w zatykaniu przewodów paliwowych. Pomijając fakt, że formowanie kryształów podczas chłodzenia

biopaliw zaczyna się w znacznie wyższych temperaturach niż ma to miejsce w przypadku paliw kopalnych, należy zaznaczyć, że dodatkowo tempo ich wzrostu też jest przyspieszone. Potwierdzeniem tego jest porównanie wartości parametrów CP (temperatura mętnienia – Clou Point) i PP (temperatura krzepnięcia – Pour Point) dla paliwa kopalnego z tymi parametrami dla określonych biopaliw, jakie zestawiono w tablicy 9.

Tablica 9

Temperatury CP, PP i CFPP dla różnych biopaliw

	Olej napędowy	Olej rzepakowy	Oliwa	Olej słonecznikowy	Olej sojowy	Olej kokosowy	Olej palmowy	TFME
CP [°C]	-15	-2	-2	-1	0	12	13	14
PP [°C]	-33	-9	-6	-3	-2	-	-	12
CFPP [°C]	-18	-15	-9	-3	-2	8	1	13

Znane i stosowane są różne sposoby na polepszenie funkcjonowania biopaliw w niskich temperaturach. Jeden z nich to domieszka tych paliw do innych substancji o dobrych właściwościach przepływowych w warunkach niskich temperatur. W tym względzie najbardziej efektywną i tanią metodą jest mieszanie biopaliw z konwencjonalnym olejem napędowym. Następnym sposobem jest dodawanie do biopaliw specjalnych modyfikatorów. Pomimo tego, że ich oddziaływanie na CP jest ograniczone, substancje te zakłócają rozwój kryształów podczas chłodzenia paliwa, a więc efektywnie obniżają PP. Jednak od dawna uważa się, że realne metody polepszania filtracyjności estrów kwasów tłuszczowych w niskich temperaturach powinny koncentrować się raczej na wartościach CP niż na PP. Dlatego też wyłączny dodatek modyfikatorów obniżających wartość PP nie zawsze daje oczekiwany efekt.

Zupełnie innym podejściem do tego problemu jest modyfikacja chemicznej struktury biopaliwa. Zazwyczaj stosowany do transestryfikacji metanol może być zastąpiony również innymi alkoholami o dłuższych łańcuchach i drugorzędowych strukturach. Powstające w ten sposób długołańcuchowe lub rozgałęzione estry charakteryzują się korzystniejszymi wartościami PP oraz nieco gorszymi parametrami CP oraz CFPP (tabl. 10). Niestety, stosowanie do transestryfikacji alkoholi o długich łańcuchach i drugorzędowych strukturach jest ekonomicznie o wiele mniej opłacalne, dlatego wciąż wykorzystuje się metanol.

Tabela 10

Wpływ wyboru alkoholu do transestryfikacji tłuszczów zwierzęcych  
na wartość CP, PP i CFPP

	CP [°C]	PP [°C]	CFPP [°C]
<i>Metylowe estry</i>	17	15	9
Etylowe estry	15	12	8
1-Propyloestry	12	9	7
1-Butyloestry	9	6	3
2-Butyloestry	9	0	4

## LITERATURA

1. Broszura firmy ecoMotion GmbH, 2003.
2. Linder H., Reinsdorf U., Sanak-Rydlewska S., Staśto D.: The modification of diesel fuel with use of selected chemical substances, International Conference "Oils and Environment", AUZO 2005, Gdańsk.
3. Katalog Odpadów, 2001 r. Dz.U. Nr 112, poz. 1206.
4. Ministerstwo Środowiska, 2004, „Bilans Gospodarki Sur. Min. Polski i Świata 1998-2002”, PAN Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią, Kraków.
5. Mittelbach M., Remschmidt C.: Biodiesel the comprehensive handbook, Martin Mittelbach 2004.
6. Norma Europejska, EN 14214, 2003, „Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge-Fettsäure-Methylester (FAME) für Dieselmotoren“.
7. Norma Europejska, EN 590, „Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge-Dieselmotoren“ 2004.
8. Rocznik Statystyczny 2003.
9. Staśto D.: Modyfikacja ciekłego paliwa za pomocą substancji chemicznych. Praca magisterska AGH, manuskrypt. Biblioteka Zakładu Przeróbki Kopaliny, Ochrony Środowiska i Utylizacji Odpadów, Kraków 2005.

Recenzent: Dr hab. inż. Anna Patrzalek, prof. nzw. w Pol. Śl.