

Badania wpływu procesu rozpuszczalnikowego na zmianę właściwości niskotemperaturowych estrów metylowych kwasów tłuszczowych

Research on the effect of the solvent process on the change in properties of low-temperature fatty acid methyl esters

Stefan Ptak

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Rozwój alternatywnych źródeł energii jest istotny ze względu na ograniczone zasoby ropy naftowej oraz ochronę klimatu. Biodiesel stanowi dobry przykład takiego alternatywnego paliwa znajdującego zastosowanie do zasilania silników o zapłonie samoczynnym. Zwiększający się udział estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) jako komponentu olejów napędowych spowodował coraz wyższe wymagania dotyczące jakości produkowanych biopaliw. FAME, podobnie jak klasyczne paliwa naftowe, ulegają krystalizacji w niskich temperaturach, co prowadzi do powstawania kryształów, które utrudniają przepływ paliwa do komory spalania w silniku. Proces ten powoduje utratę płynności i krzepnięcie paliwa, a więc ogranicza zastosowanie tego biopaliwa w okresie przejściowym, a w szczególności w okresie zimowym. W Unii Europejskiej wymagania jakościowe zebrane są w normie EN 14214. W artykule przedstawiono ogólną charakterystykę stosowania FAME jako komponentu w klasycznym, pochodzenia naftowego oleju napędowym, wskazując na ich zalety i wady, wraz z metodami stosowanymi do poprawiania właściwości niskotemperaturowych tego biopaliwa. W części doświadczalnej przedstawiono wyniki badań dla uzyskanych zmodyfikowanych FAME, charakteryzujących się polepszonymi właściwościami niskotemperaturowymi. Badane estry metylowe kwasów tłuszczowych zostały poddane procesowi krystalizacji rozpuszczalnikowej chlorowcopochodnymi, 1,2-dichloropropanem (PDC) i mieszaniną 1,2-dichloropropanu i chlorku metylenu (PDC-ME), które nie są stosowane w rafineryjnych instalacjach przemysłowych, co pozwoliło na osiągnięcie pozytywnych efektów badań. Zastosowanie procesu odparafinowania FAME za pomocą mieszaniny PDC-ME i rozpuszczalnika PDC pozwoliło na poprawę jego właściwości niskotemperaturowych, głównie w zakresie obniżenia temperatur mętnienia (CP), płynięcia (PP) i zablokowania zimnego filtra (CFPP). Analiza profili kwasów tłuszczowych wykazała wyraźny wzrost zawartości glicerydów kwasów nasyconych w wydzielonych substancjach stałych w porównaniu z uzyskanymi zmodyfikowanymi FAME z procesu krystalizacji, co potwierdza selektywność procesu krystalizacji rozpuszczalnikowej dla nietypowego surowca, jakim są estry metylowe kwasów tłuszczowych.

Słowa kluczowe: biopaliwa, FAME, odparafinowanie rozpuszczalnikowe, właściwości niskotemperaturowe, 1,2-dichloropropan, chlorek metylenu.

ABSTRACT: The development of alternative energy sources is essential due to limited oil reserves and the need for climate protection. Biodiesel is a prominent example of an alternative fuel used in compression-ignition engines. The growing use of fatty acid methyl esters (FAME) as components in diesel fuels has led to increasingly stringent quality requirements for the resulting biofuels. Like conventional petroleum fuels, FAME crystallizes at low temperatures, leading to the formation of crystals that hinder fuel flow into the engine's combustion chamber. This process results in loss of fluidity and fuel solidification, thus limiting the usability of this biofuel during transitional periods, particularly in winter. Within the European Union, quality requirements are defined by the EN 14214 standard. This article provides an overview of the use of FAME as a component in conventional, petroleum-based diesel fuel, indicating their advantages and disadvantages, as well as methods used to improve the biofuel's low-temperature properties. The experimental section presents results from studies on modified FAME with improved low-temperature properties. The tested fatty acid methyl esters underwent solvent crystallization using chlorinated derivatives – 1,2-dichloropropane (PDC) and a mixture of 1,2-dichloropropane and methylene chloride (PDC-ME) – which are not used in industrial refinery installations, allowing for promising research results. Application of the FAME dewaxing process with the PDC-ME mixture and PDC solvent improved low-temperature properties, particularly the cloud point (CP), pour point (PP), and cold filter plugging point (CFPP). Analysis of fatty acid profiles revealed a significant increase in the content of saturated fatty acid glycerides in the isolated solids compared to the modified FAMEs obtained from the crystallization process. This finding confirms the selectivity of the solvent crystallization process applied to an unconventional feedstock – fatty acid methyl esters.

Key words: biofuels, FAME, solvent dewaxing, low-temperature properties, 1,2-dichloropropane, methylene chloride.

Autor do korespondencji: S. Ptak, e-mail: stefan.ptak@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 28.11.2024 r. Zatwierdzono do druku: 29.05.2025 r.

Wstęp

Ciągle powiększająca się liczba ludności na świecie, rozwój przemysłu oraz wzrost gospodarczy powodują coraz większe zużycie paliw kopalnych, co w konsekwencji przekłada się na wzrost emisji szkodliwych związków chemicznych do atmosfery i przyczynia się do coraz większego negatywnego oddziaływania na klimat i środowisko naturalne. W związku z tym konieczne stało się również podjęcie działań w kierunku poszukiwania nowych rozwiązań technologicznych w obszarze paliw transportowych przyjaznych dla środowiska (Singh i in., 2020).

Biodiesel jest dobrym przykładem takiego alternatywnego rozwiązania znajdującego zastosowanie do zasilania silników o zapłonie samoczynnym (ZS), ze względu na jego właściwości fizykochemiczne i użytkowe oraz fakt, że jego główny składnik jest pochodzenia odnawialnego i biodegradowalnego. Estrы metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) są wytwarzane głównie w procesach transestryfikacji olejów roślinnych alkoholem metylowym w obecności katalizatorów, a więc FAME są złożoną mieszaniną związków organicznych, której skład w dużym stopniu zależy od rodzaju i pochodzenia oleju roślinnego (Baranik i Łączek, 2010; Wolszczak i Jakóbiec, 2010; Gwardiak i Różycki, 2011).

Zastąpienie konwencjonalnych paliw kopalnych biopaliwami lub wprowadzenie ich jako komponentów do tych paliw zmniejsza emisję CO, CO₂, SO₂, NO_x, co w konsekwencji ogranicza niekorzystne zmiany klimatu, zwiększa bezpieczeństwo paliwowe poprzez zmniejszenie uzależnienia od dostaw ropy naftowej, wpływa na aktywizację rolnictwa i tworzenie nowych miejsc pracy (Ptak i in., 2022).

Dodanie FAME do oleju napędowego poprawia smarność paliwa, podwyższa liczbę cetanową, obniża emisję szkodliwych składników spalin, ale pogarsza jego stabilność oksydacyjną, właściwości niskotemperaturowe, obniża również wartość energetyczną paliwa (Ptak i in., 2022). Jakość produktu końcowego – biopaliwa lub oleju napędowego zawierającego FAME – zależy od jakości zastosowanych komponentów. Zarówno konwencjonalny olej napędowy, jak i FAME muszą mieć odpowiednią jakość i spełniać wymagania zawarte w normach produktowych (Ptak i Burnus, 2014). Wymagania, jakie muszą spełniać estrы metylowe kwasów tłuszczowych stosowane jako samoistne paliwo do silników z zapłonem samoczynnym lub jego komponent, a także metody badań tych wymagań określa norma PN-EN 14214+A2:2019-05 – *Ciekle przetwory naftowe – Estrы metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do użytku w silnikach samochodowych o zapłonie samoczynnym (Diesla) i zastosowań grzewczych – Wymagania i metody badań* (Norma EN 14214, 2012). W Stanach Zjednoczonych wymagania jakościowe dla FAME ustanowiono w normie ASTM D 6751 (Norma ASTM D 6751). Wymagania jakościowe dla

olejów napędowych powstawały na przestrzeni dziesięcioleci. Obecnie zmiany jakościowe olejów napędowych ukierunkowane są na poprawę ich właściwości ekologicznych. W krajach Unii Europejskiej obowiązują wymagania normy EN 590 – *Automotive fuels– Diesel – Requirements and test methods* (Norma EN 590, 2013).

Ogólna charakterystyka biopaliw stosowanych do silników o zapłonie samoczynnym

Zarówno konwencjonalne oleje napędowe, FAME, jak i ich kompozycje muszą się charakteryzować stabilnymi właściwościami fizykochemicznymi i użytkowymi, ponieważ od momentu ich wyprodukowania czy skomponowania są narażone na działanie czynników mających wpływ na uaktywnienie i przyspieszenie procesów starzenia, pogarszających właściwości paliwa. Czas, w jakim paliwo zostanie zużyte, jest zmienny i trudny do określenia. Może się on wahać od kilku dni do nawet kilkunastu miesięcy (Ptak i Burnus, 2014; Singh i in., 2020).

FAME jako biopaliwowy komponent, poza niewątpliwymi zaletami, charakteryzują się szeregiem niekorzystnych właściwości użytkowych, do których zalicza się m.in. niską stabilność oksydacyjną. Problemy stosowania FAME w oleju napędowym związane są również z ich właściwościami niskotemperaturowymi.

Obowiązujące od 2009 roku dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady FQD oraz RED (Dyrektywa FQD, 2009; Dyrektywa RED, 2009) spowodowały konieczność dodawania do oleju napędowego komponentu pochodzącego ze źródeł odnawialnych – estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Przyczyniło się to do ograniczenia stosowania dodatków smarnościowych lub całkowitej eliminacji dodatku smarnościowego ze składu pakietu dodatków uszlachetniających, ale jednocześnie spowodowało wzrost problemów związanych ze stabilnością oksydacyjną finalnego produktu. Jako dodatki przeciwutleniające do oleju napędowego stosuje się związki organiczne rozpuszczalne w paliwie, zawierające w swej strukturze długie łańcuchy alifatyczne oraz pierścienie aminowe (np. rozgałęzione fenole i aromatyczne diaminy) (Żółty, 2017).

Estrы metylowe kwasów tłuszczowych mają podobne właściwości fizykochemiczne i energetyczne jak paliwa pochodzące z przeróbki ropy naftowej, jednak ich skład chemiczny jest inny. Pod względem chemicznym FAME są przede wszystkim mieszaniną estrów metylowych kwasów tłuszczowych o prostym łańcuchu węglowym, najczęściej składającym się z 12 do 24 atomów węgla w cząsteczce, zawierającym wiązania nasycone oraz jedno lub więcej wiązań podwójnych (Ptak i Burnus, 2014).

Podstawową różnicą między paliwami konwencjonalnymi a biopaliwami jest polarność układu związana z obecnością heteroatomów tlenu. Estrы metylowe kwasów tłuszczowych (FAME), stosowane jako zamiennik bądź komponent oleju napędowego, zawierają trzy elementy strukturalne wyjątkowo podatne na różne reakcje chemiczne. Są to: allilowe atomy wodoru $-\text{CH}-\text{C}=\text{C}-$, wiązania podwójne $-\text{C}=\text{C}-$ i grupy estrowe $-\text{COOCH}_3$. Woda w obecności powietrza może oddziaływać z wyżej wspomnianymi strukturami (Żółty, 2017). Zatem można przypuszczać, że wprowadzeniu do kompozycji paliwowej pakietów dodatków zawierających substancje aktywne o polarnym charakterze (np. amidy, imidy, azotany, aminy, alkohole, eterу) mogą towarzyszyć reakcje chemiczne mające wpływ na właściwości użytkowe paliwa (Krasodonski i Żółty, 2017). W artykule Żak i in. (2018) przedstawiono wyniki badania wpływu dodatku detergentowo-dyspergującego opracowanego w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym (INiG – PIB) oraz handlowego inhibitora utleniania, na odporność na utlenianie oleju napędowego zawierającego 20% (V/V) dodatek FAME. W przeprowadzonych badaniach potwierdzono dobre właściwości przeciwutleniające dodatku detergentowo-dyspergującego o strukturze poliizobutylenobursztynimido-amidu w biopaliwie B20.

Wpływ na jakość estrów metylowych kwasów tłuszczowych mają występujące w niewielkiej ilości związki organiczne. Surowcem do wytwarzania FAME są oleje roślinne, które oprócz podstawowych składników, acylogliceroli, zawierają niewielkie ilości enzymów, białek, sterydów, fosfolipidów, glukozydów steroli i innych związków, które mają wpływ na właściwości fizykochemiczne i użytkowe FAME.

Na problem niedostatecznego badania wpływu monoacylogliceroli i glukozydów steroli występujących w FAME w normach europejskich paliw do silników Diesla zwracają uwagę autorzy Łączek, 2010; Sacha, 2012; Burnus i Jakóbiec, 2016.

Podobnie jak wolne glukozydy steroli – tokoferole, monoacyloglicerole i barwniki roślinne nie są ujęte ani w wymaganiach specyfikacji europejskiej dla paliwa B100, ani w normie amerykańskiej. Barwniki roślinne są podejrzewane o wpływ na niektóre parametry użytkowe końcowego produktu – FAME (Burnus, 2017).

Względnie wysokie wartości temperatury zablokowania zimnego filtra oraz temperatury mętnienia i krzepnięcia ograniczają zakres stosowania biodiesla, zwłaszcza w ujemnych temperaturach otoczenia. FAME ulegają krystalizacji w niskich temperaturach. Powstające w postaci płytek lub igieł kryształy o wymiarach od kilku do kilkuset mikrometrów, tworzą w wyniku koagulacji trójwymiarowe struktury krystaliczne, w których znajdują się zaokludowane cząsteczki ciekłego paliwa. Proces ten powoduje utratę płynności i podwyższenie temperatury krzepnięcia paliwa, co ogranicza zastosowanie

FAME w okresie zimowym (Sacha, 2018; Ptak i in., 2022). W pracy Ptaka i Burnusa (2014) i w patencie PL 196335 (2007) wskazano, że podstawowe problemy dotyczące wykorzystania FAME w paliwach silnikowych są związane z właściwościami niskotemperaturowymi, pienieniem, a także z niską stabilnością oksydacyjną, tworzeniem osadów i laków na wtryskiwaczach, niższą odpornością na działanie wody (zarówno z punktu widzenia stabilności hydrolitycznej, jak i skłonności do tworzenia trwałych emulsji z wodą), a także z wyższą podatnością na procesy degradacji oraz zwiększoną korozyjnością paliwa.

Obecnie produkowane oleje napędowe wytwarzane z ropy naftowej są głęboko rafinowanymi mieszaninami węglowodorów parafino-naftenowych o coraz bardziej ograniczanej zawartości węglowodorów aromatycznych i związków siarki. Zakres temperatur destylacji typowego oleju napędowego wynosi od około 170°C do 360°C. Liczba atomów węgla w cząsteczce węglowodorów, wchodzących w skład oleju napędowego, wynosi od 12 do 30. Paliwa te charakteryzują się wysoką odpornością na utlenianie i spełniają normatywne wymagania niskotemperaturowe (Ptak i in., 2022).

Biopaliwa będące samoistnymi paliwami lub kompozycją frakcji pochodzenia naftowego i estrów metylowych kwasów tłuszczowych mają cechy obu komponentów. Stwierdzono, że biopaliwa będące mieszaniną frakcji naftowych, nawet wysokorafinowanych, i estrów kwasów tłuszczowych wykazują większą skłonność na degradację niż sam biokomponent. Już 10% (V/V) udział estrów w mieszance z konwencjonalnym paliwem pogarsza właściwości stabilnościowe paliwa, zwiększają się znacząco ilości powstających osadów oznaczanych w testach (Ptak i Burnus, 2014; Ptak i in., 2022). Degradacja FAME, będąca objawem niskiej stabilności oksydacyjnej, związana jest z obecnością w estrach struktur nienasyconych, zwłaszcza allilowych. Wykazują one skłonność do tworzenia, w wyniku reakcji z tlenem obecnym w powietrzu, rodników i struktur nadtlenkowych będących prekursorami oligomeryzacji FAME (Krasodonski i Krasodonski, 2009; Christensen i McCormick, 2014).

Metody poprawy właściwości niskotemperaturowych estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME)

Temperatura mętnienia biopaliw (CP) jest często uważana za najważniejszy parametr mający wpływ na jakość biopaliwa w niskich temperaturach. W temperaturze mętnienia powstają kryształy substancji stałych, które mają średnicę co najmniej 0,5 μm. Powodują one, że roztwór paliwa staje się nieprzejrzysty i mętny oraz zaczynają występować problemy związane z pracą silnika (Abe i in., 2016; Sierra-Cantor i Guerrero-Fajardo, 2017; Ptak i in., 2022).

Ptak i in. (2022) oraz Leggieri i in. (2018) opisali różne metody poprawy właściwości niskotemperaturowych FAME, m.in.: wymrażanie estrów długołańcuchowych, alkoksylację łańcucha węglowodorowego estru, przeprowadzenie procesów katalitycznych w wysokich temperaturach, ekstrakcję heksanem estrów o nasyconym łańcuchu węglowodorowym, ozonizację estrów, zastępowanie metanolu alkoholami o większej liczbie atomów węgla oraz stosowanie dodatków modyfikujących płynność tj. depresatorów.

Problemowi poprawy właściwości niskotemperaturowych FAME poświęconych jest również wiele rozwiązań patentowych, a poniżej przedstawiono kilka przykładów.

Patenty PL 163001 (1994), DE 19847423 (1999), EP 1032620 (2000), US 2004/0010072 (2004), PL 196335 (2007) opisują różne grupy depresatorów, w tym polimetakrylanów, kopolimerów kwasu metakrylowego i polieterów, czy długołańcuchowych alkoholi (PAMA) dobranych w zależności od zastosowanego surowca roślinnego i metody wytwarzania estrów alkilowych kwasów tłuszczowych.

Patent US 2015166912 (2015) przedstawia sposób wytwarzania rozgałęzionych syntetycznych estrów alkilowych kwasów tłuszczowych, obejmujący poddanie rozgałęzionej pierwszorzędowej kompozycji alkoholowej (zawierającej od 8 do 28 atomów węgla, średnią liczbę rozgałęzień w cząsteczce od 0,7 do 3,0, gdzie łańcuchami bocznymi są grupy metylowe i etylowe) reakcji z kwasem, co poprawia właściwości niskotemperaturowe.

Z kolei, patent US 2014081037 (2014) opisuje wynalazek, który zapewnia skuteczny sposób obniżenia temperatury mętnienia biopaliwa (estrów metylowych kwasów tłuszczowych) poprzez wprowadzenie do FAME rozpuszczalnika i mocznika, co powoduje powstawanie klatratów z nasyconymi składnikami kwasów tłuszczowych.

W artykule przedstawiono wyniki badań mających na celu uzyskanie zmodyfikowanych FAME charakteryzujących się polepszonymi właściwościami niskotemperaturowymi. Związki te uzyskano w wyniku zastosowania warunków technologicznych procesu odparafinowania rozpuszczalnikowego, wykorzystywanego na bloku olejowym w przemyśle rafineryjnym do odparafinowania olejów i odolejania gaczków pochodzenia naftowego, z użyciem nowych rozpuszczalników niestosowanych w instalacjach przemysłowych.

Część doświadczalna

Metody badań

Opis eksperymentu

Krystalizację frakcji substancji wytrącających się z FAME prowadzono według metody własnej, opracowanej w INiG – PIB

na potrzeby modelowania procesu odparafinowania rozpuszczalnikowego. Proces ten polega na stopniowym oziębianiu znajdującego się w krystalizatorze roztworu składającego się z odparafinowanego surowca (w tym przypadku FAME) rozpuszczonego w odpowiednim rozpuszczalniku, a następnie na filtracji oziębionej mieszaniny (rysunek 1). W tym przypadku znaczenie słowa odparafinowanie należy rozumieć jako poddanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat (zmodyfikowane FAME) i osad (substancje stałe) w oparciu o ogólną zasadę procesu rozpuszczalnikowego odparafinowania.



Rysunek 1. Laboracyjne stanowisko do modelowania procesu odparafinowania rozpuszczalnikowego (fot. INiG – PIB)

Figure 1. Laboratory setup for modeling the solvent dewaxing process (photo: INiG – PIB)

Krystalizator zawierający 300 g wyjściowych FAME został umieszczony w łaźni chłodzącej wyposażonej w programator cyklu chłodzenia, pozwalający na ustalenie końcowej temperatury krystalizacji oraz odpowiedniej szybkości schładzania w kolejnych etapach procesu. Proces krystalizacji prowadzony był metodą rozcieńczeń poprzez dodawanie kolejnych porcji oziębionego rozpuszczalnika do schładzanej mieszaniny surowca z rozpuszczalnikiem. W procesie krystalizacji stosowano ciągłe mieszanie zawartości krystalizatora za pomocą mieszadła z końcówką kotwiczną. Szybkość mieszania dostosowano do zwiększającej się lepkości mieszaniny.

Po osiągnięciu końcowej temperatury krystalizacji następowało odfiltrowanie wydzielonych substancji stałych, zawierających zaokludowany rozpuszczalnik, z wykorzystaniem nuczy próżniowej. Odfiltrowane substancje stałe przemywano kilkoma porcjami zimnego rozpuszczalnika, którego pozostałości następnie usuwano w procesie strippingu azotem. W wyniku usunięcia rozpuszczalnika z filtratu na wyparce próżniowej, uzyskano zmodyfikowane FAME o poprawionych właściwościach niskotemperaturowych.

Tabela 1. Właściwości badanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych

Table 1. Properties of the tested fatty acid methyl esters

Właściwość	Jednostka	FAME 47/BI	FAME 52/BI	Metoda badawcza
Zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME)	% (m/m)	97,1	96,4	PN-EN 14103:2012
Gęstość w temperaturze 15°C	kg/m ³	882,8	882,7	PN-EN ISO 12185:2002
Lepkość kinematyczna w 40°C	mm ² /s	4,480	4,379	PN-EN ISO 3104:2021-03
Zawartość siarki	mg/kg	3,4	3,8	PN-EN ISO 20884:2012
Popiół siarczanowy	% (m/m)	0,01	0,01	PN-ISO 3987:2005
Działanie korodujące Cu/50°C/3 h	stopień korozji	1	1	PN-EN ISO 2160:2004
Stabilność oksydacyjna w 110°C	h	10,9	9,4	PN-EN 14112:2004
Liczba kwasowa	mg KOH/g	0,21	0,24	PN-EN 14104:2004
Liczba jodowa	g jodu/100 g	108	101	PN-EN 14111:2004
Zawartość estru metylowego kwasu linolenowego	% (m/m)	8,6	8,2	PN-EN 14103:2012
Zawartość monoacylogliceroli	% (m/m)	0,57	0,78	PN-EN 14105:2012
Zawartość diacylogliceroli	% (m/m)	<0,10	<0,10	PN-EN 14105:2012
Zawartość triacylogliceroli	% (m/m)	<0,10	<0,10	PN-EN 14105:2012
Temperatura mętnienia	°C	-5	+1	PN-ISO 3016:2005
Temperatura płynięcia	°C	-12	0	PN-ISO 3016:2005
Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP)	°C	-12,4	-1,0	PN-ISO 3016:2005
Zawartość glukozydów steroli	ppm	–	14,8	Metoda własna INiG – PIB

Opis surowców, właściwości fizykochemiczne zmodyfikowanych FAME i parametry technologiczne prowadzonych prób zamieszczono w tabelach 1–4.

Charakterystyka surowców

W badaniach wykorzystano dwie próbki estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME 47/BI i FAME 52/BI) wyprodukowane w przemysłowych instalacjach technologicznych.

Wybrane właściwości fizykochemiczne tych próbek zostały przedstawione w tabeli 1.

Próbki FAME poddano niskotemperaturowej krystalizacji, stosując jako rozpuszczalnik 1,2-dichloropropan (dalej: PDC) oraz mieszaninę 1,2-dichloropropanu (PDC) i chlorku metylenu (ME) (dalej: PDC-ME).

Dodatkowo do wybranych próbek surowca FAME w przeprowadzonych eksperymentach wprowadzano modyfikator krystalizacji firmy Evonik Industries o nazwie handlowej VISCOPLEX 9-327 w ilości 500 ppm.

Bilanse masowe oraz właściwości modyfikowanych FAME uzyskanych w przeprowadzonych eksperymentach zamieszczono w tabelach 2–4.

Wyniki badań

Poprawa właściwości niskotemperaturowych FAME 47/BI

W tabeli 2 przedstawiono parametry technologiczne prowadzonych eksperymentów z wykorzystaniem próbki FAME 47/BI i rozpuszczalników PDC-ME (4 próby) i PDC (4 próby)

oraz bilans masowy uzyskanych zmodyfikowanych FAME i wydzielonych substancji stałych, jak również właściwości fizykochemiczne zmodyfikowanych FAME.

Podstawowe parametry technologiczne były następujące:

- stosunek masowy PDC-ME: od 20 : 80 do 80 : 20;
- temperatura krystalizacji: od -23°C do -30°C;
- całkowity stosunek rozpuszczalnika do wsadu: od 2,9 : 1 do 6,0 : 1.

W przeprowadzonych próbach poprawy właściwości niskotemperaturowych z wykorzystaniem rozpuszczalnika PDC-ME wydajność zmodyfikowanych FAME wynosiła od 91,5% (m/m) do 94,8% (m/m), natomiast udział wydzielonych substancji stałych zawierał się w przedziale od 2,4% (m/m) do 4,7% (m/m). Zaobserwowane były różne czasy sączenia, zawierające się w przedziale od 2 minut 16 sekund do 2 minut 27 sekund. W próbie 83 zastosowano modyfikator krystalizacji.

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów stwierdzono, że zmodyfikowane FAME, uzyskane z surowca FAME 47/BI, charakteryzują się poprawionymi właściwościami niskotemperaturowymi w porównaniu z surowcem. Modyfikacje spowodowały:

- obniżenie temperatury mętnienia o: od 4,7°C do 5,6°C;
- obniżenie temperatury płynięcia o: od 1,8°C do 2,8°C;
- obniżenie temperatury CFPP o: od 1,8°C do 2,8°C.

Dodatkowo dla zmodyfikowanych FAME zaobserwowano niewielki wzrost lepkości w temperaturze 40°C.

Tabela 2. Parametry technologiczne i bilans masowy przeprowadzonych prób oraz właściwości zmodyfikowanych FAME w przypadku zastosowania FAME 47/BI jako surowca

Table 2. Technological parameters and mass balance of the tests performed, as well as the properties of the modified FAME when using FAME 47/BI as a feedstock

	Nr eksperymentu							
	73	75	83	85	59	63	69	72
Rodzaj rozpuszczalnika	PDC-ME	PDC-ME	PDC-ME	PDC-ME	PDC	PDC	PDC	PDC
Modyfikator krystalizacji	–	–	Viscoplex 9 – 327	–	–	–	Viscoplex 9 – 327	–
Oznaczenie próbki surowca (FAME)	(47/BI)	(47/BI)	(47/BI)	(47/BI)	(47/BI)	(47/BI)	(47/BI)	(47/BI)
Oznaczenie próbki zmodyfikowanych FAME	(73/ol)	(75/ol)	(83/ol)	(85/ol)	(59/ol)	(63/ol)	(69/ol)	(72/ol)
Parametry technologiczne procesów odparafinowania								
Rozpuszczalnik [stosunek masowy PDC:ME]	80:20	20:80	50:50	60:40	–	–	–	–
Temperatura krystalizacji/filtracji [°C]	–23	–28	–28	–30	–24	–28	–28	–30
Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca [m/m]	2,9 : 1	4,9 : 1	6,0 : 1	5,2:1	5,5:1	2,9 : 1	5,0 : 1	5,5 : 1
Rozcieńczenie I, temperatura 60°C, stosunek rozpuszczalnik/surowiec [m/m]	1,1 : 1	3,0 : 1	2,5 : 1	2,1 : 1	2,4 : 1	1,1 : 1	3,0 : 1	2,5 : 1
Rozcieńczenie II, temperatura –4°C, stosunek rozpuszczalnik/surowiec [m/m]	–	–	1:1	1 : 1	1 : 1	–	–	1:1
Rozcieńczenie III, temperatura –11°C, stosunek rozpuszczalnik/surowiec [m/m]	0,8 : 1	0,8 : 1	0,6 : 1	1 : 1	1 : 1	0,8 : 1	1 : 1	1,0 : 1
Rozcieńczenie IV, temperatura –11°C [m/m]	0,8 : 1	0,8 : 1	0,5 : 1	0,5 : 1	0,5 : 1	0,8 : 1	0,5 : 1	0,5 : 1
Mycie w temperaturze sączenia, stosunek rozpuszczalnik/surowiec [m/m]	0,2 : 1	0,2 : 1	1,4 : 1	0,6 : 1	0,6 : 1	0,2 : 1	0,5 : 1	0,5 : 1
Bilans masowy procesów odparafinowania, wyniki uśrednione								
Wydajność zmodyfikowanych FAME [% (m/m)]	91,5	94,8	93,4	92,8	93,8	92,7	91,5	92,7
Wydajność substancji stałych [% (m/m)]	4,3	2,4	3,1	4,7	3,7	3,9	4,3	3,9
Straty [% (m/m)]	4,2	2,8	3,5	2,5	2,5	3,4	4,2	3,4
Czas sączenia [s]	168	136	149	147	88	113	73	78
Właściwości zmodyfikowanych FAME								
Temperatura mętnienia [°C]	–9,7	–10,3	–10,4	–10,6	–10,2	–9,0	–11,0	–10,6
Temperatura płynięcia [°C]	–13,8	–14,0	–14,3	–14,5	–14,3	–13,4	–14,0	–14,8
Temperatura zablokowania zimnego filtru (CFPP) [°C]	–14,2	–14,5	–14,7	–15,2	–15,1	–14,0	–14,7	–15,6
Lepkość kinematyczna w 40°C [mm ² /s]	4,743	4,702	4,476	4,479	4,471	4,726	4,761	4,452

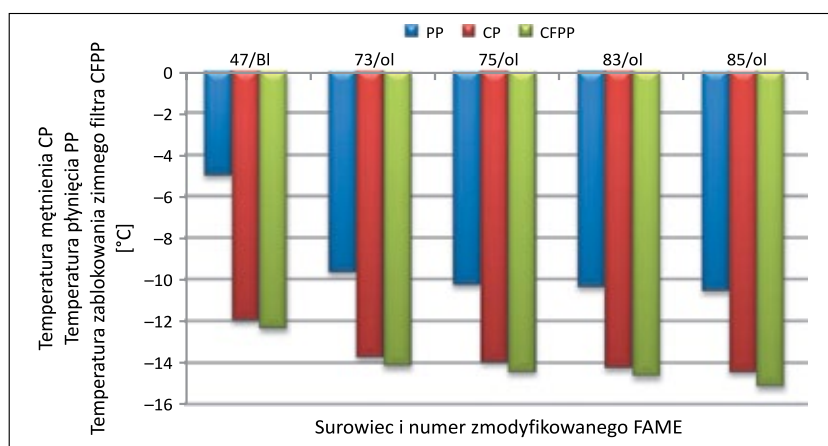
Ilustrację graficzną wpływu procesu krystalizacji rozpuszczalnikowej na zmianę właściwości niskotemperaturowych FAME 47/BI przedstawiono na rysunku 2.

W przeprowadzonych próbach poprawy właściwości niskotemperaturowych z wykorzystaniem rozpuszczalnika PDC wydajność zmodyfikowanych FAME wynosiła od 91,5% (m/m) do 93,8% (m/m), natomiast udział wydzielonych substancji stałych zawierał się w przedziale od 3,7% (m/m) do 4,3% (m/m).

Zaobserwowane były różne czasy sączenia, zawierające się w przedziale od 1 minuty 28 sekund do 1 minuty 53 sekund. W próbie 69 zastosowano modyfikator krystalizacji.

Podstawowe parametry technologiczne krystalizacji z udziałem 1,2-dichloropropanu były następujące:

- temperatura krystalizacji: od –24°C do –30°C;
- całkowity stosunek rozpuszczalnika do wsadu: od 2,9 : 1 do 5,5 : 1.



Rysunek 2. Właściwości niskotemperaturowe surowca FAME 47/BI i zmodyfikowanych FAME w procesie odparafinowania rozpuszczalnikiem PDC-ME

Figure 2. Low-temperature properties of FAME 47/BI feedstock and modified FAME in the dewaxing process using PDC-ME solvent

W wyniku prowadzonych eksperymentów stwierdzono, że zmodyfikowane FAME uzyskane z surowca FAME 47/BI charakteryzują się poprawionymi właściwościami niskotemperaturowymi w porównaniu z surowcem. Modyfikacje spowodowały:

- obniżenie temperatury mętnienia: od 4°C do 6°C;
- obniżenie temperatury płynięcia: od 2°C do 2,8°C;
- obniżenie temperatury CFPP: od 1,6°C do 2,2°C.

Dodatkowo zaobserwowano niewielki wzrost lepkości zmodyfikowanych FAME w temperaturze 40°C.

Ilustrację graficzną wpływu procesu krystalizacji za pomocą 1,2-dichloropropanu na zmianę właściwości niskotemperaturowych FAME 47/BI przedstawiono na rysunku 3.

W badanym zakresie zmienności parametrów technologicznych, tj. stosunku rozpuszczalnika do wsadu, temperatury filtracji, rodzaju rozpuszczalnika, uzyskano podobną efektywność poprawiania właściwości niskotemperaturowych FAME 47/BI dla rozpuszczalnika PDC-ME, jak i samego PDC. Natomiast

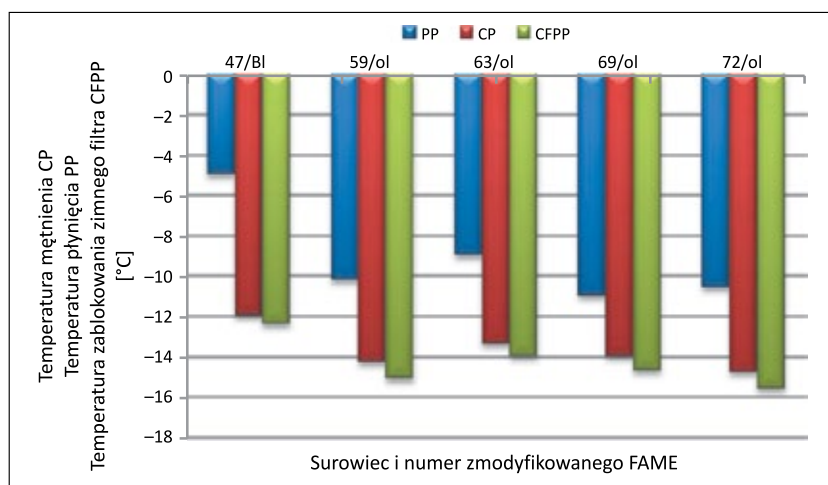
skuteczność obniżenia temperatur mętnienia, krzepnięcia i CFPP była wyższa dla prób zawierających wyższe stosunki rozpuszczalnika do wsadu. Efekty stosowania modyfikatora krystalizacji w procesie były niezauważalne.

Poprawa właściwości niskotemperaturowych FAME 52/BI

W tabeli 3 przedstawiono parametry technologiczne przeprowadzonych eksperymentów z wykorzystaniem próbki FAME 52/BI i rozpuszczalników PDC-ME (3 próby) i PDC (3 próby) oraz bilans masowy uzyskanych zmodyfikowanych FAME i wydzielonych substancji stałych, a także właściwości fizykochemiczne zmodyfikowanych FAME.

Podstawowe parametry technologiczne były następujące:

- stosunek masowy PDC-ME: od 35 : 65 do 75 : 25;
- temperatura krystalizacji: od -21°C do -25°C;
- całkowity stosunek rozpuszczalnika do wsadu: od 2,8 : 1 do 5,5 : 1.



Rysunek 3. Właściwości niskotemperaturowe surowca FAME 47/BI i zmodyfikowanych FAME w procesie odparafinowania rozpuszczalnikiem PDC

Figure 3. Low-temperature properties of FAME 47/BI feedstock and modified FAME in the dewaxing process using PDC solvent

Tabela 3. Parametry technologiczne i bilans masowy przeprowadzonych prób oraz właściwości zmodyfikowanych FAME w przypadku zastosowania FAME 52/BI jako surowca

Table 3. Technological parameters and mass balance of the tests performed, as well as the properties of the modified FAME when using FAME 52/BI as a feedstock

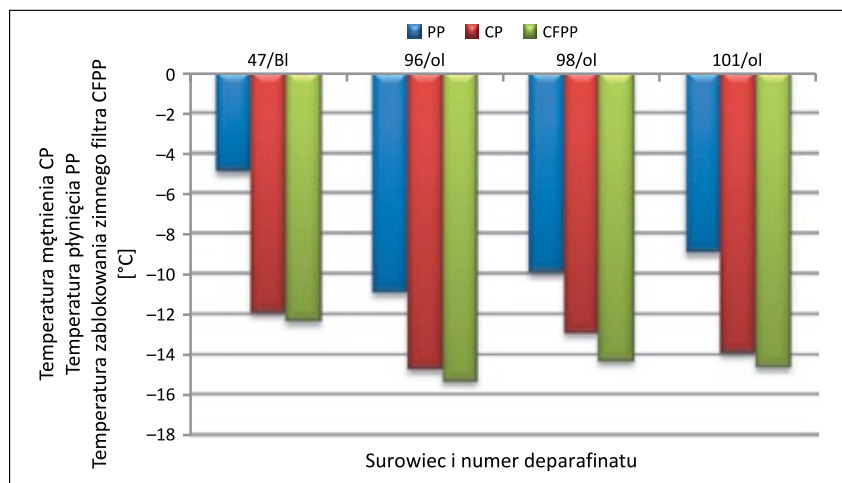
	Nr eksperymentu					
	96	98	101	97	102	104
Rodzaj rozpuszczalnika	PDC-ME	PDC-ME	PDC-ME	PDC	PDC	PDC
Modyfikator krystalizacji	–	–	Viscoplex 9 – 327	–	Viscoplex 9 – 327	–
Oznaczenie próbki surowca (FAME)	(52/BI)	(52/BI)	(52/BI)	(52/BI)	(52/BI)	(52/BI)
Oznaczenie próbki zmodyfikowanych FAME	(96/ol)	(98/ol)	(101/ol)	(97/ol)	(102/ol)	(104/ol)
Parametry technologiczne procesów odparafinowania						
Rozpuszczalnik [stosunek masowy]	50:50	75:25	35 : 65	–	–	–
Temperatura krystalizacji/filtracji [°C]	–21	–25	–25	–21	–21	–25
Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca [m/m]	2,8 : 1	5,0 : 1	5,5 : 1	3,8 : 1	5,0 : 1	4,9 : 1
Rozcieńczenie I, temperatura 60°C, stosunek rozpuszczalnik/surowiec [m/m]	1,0 : 1	2,5 : 1	3,0 : 1	2,0 : 1	2,5 : 1	3,0 : 1
Rozcieńczenie II, temperatura –4°C, stosunek rozpuszczalnik/surowiec [m/m]	0,8 : 1	1,2 : 1	1,2 : 1	0,8 : 1	1,2 : 1	–
Rozcieńczenie III, temperatura –11°C, stosunek rozpuszczalnik/surowiec [m/m]	0,8 : 1	0,8 : 1	0,8 : 1	0,5 : 1	0,8 : 1	0,8 : 1
Rozcieńczenie IV, temperatura –11°C, stosunek rozpuszczalnik/surowiec [m/m]	–	–	–	–	–	0,8 : 1
Mycie w temperaturze sączenia, stosunek rozpuszczalnik/surowiec [m/m]	0,2 : 1	0,5 : 1	0,5 : 1	0,5 : 1	0,5 : 1	0,2 : 1
Bilans masowy procesów odparafinowania, wyniki uśrednione						
Wydajność zmodyfikowanych FAME [% (m/m)]	91,0	92,3	86,9	92,3	90,4	91,4
Wydajność substancji stałych [% (m/m)]	4,3	4,0	9,0	4,2	4,3	4,5
Straty [% (m/m)]	4,7	3,7	4,1	3,7	5,3	4,1
Czas sączenia [s]	89	62	116	74	78	65
Właściwości zmodyfikowanych FAME						
Temperatura mętnienia [°C]	–6,0	–7,5	–8,7	–7,0	–8,7	–8,9
Temperatura płynięcia [°C]	–6,8	–8,9	–9,8	–8,8	–10,2	–10,8
Temperatura zablokowania zimnego filtru (CFPP) [°C]	–7,9	–9,7	–10,3	–9,4	–10,8	–11,3
Lepkość kinematyczna w 40°C [mm ² /s]	4,560	4,557	4,519	4,574	4,538	4,5389

W trzech wykonanych próbach poprawy właściwości niskotemperaturowych rozpuszczalnikiem PDC-ME wydajność zmodyfikowanych FAME była wysoka, ale niższa niż w poprzedniej serii eksperymentów i wynosiła od 86,9% (m/m) do 92,3% (m/m). Udział wydzielonych substancji stałych zawierał się w przedziale od 4,0% (m/m) do 9,0% (m/m) oraz zaobserwowano różne czasy sączenia, zawierające się w przedziale od 62 sekund do 1 minuty 54 sekund. W próbie 101 zastosowano modyfikator krystalizacji.

Analiza wyników badań odparafinowania rozpuszczalnikiem PDC-ME surowca FAME 52/BI

W przypadku FAME 52/BI w wyniku procesu odparafinowania rozpuszczalnikiem PDC-ME w zmodyfikowanych FAME podczas przedmiotowych prób zaobserwowano:

- obniżenie temperatury mętnienia o: od 7,0°C do 9,7°C;
- obniżenie temperatury płynięcia o: od 6,8°C do 9,8°C;
- obniżenie temperatury CFPP o: od 6,9°C do 9,3°C;
- niewielki wzrost lepkości w temperaturze 40°C.



Rysunek 4. Właściwości niskotemperaturowe surowca FAME 52/BI i zmodyfikowanych FAME w procesie odparafinowania rozpuszczalnikiem PDC-ME

Figure 4. Low-temperature properties of FAME 52/BI feedstock and modified FAME in the dewaxing process using PDC-ME solvent

Ilustrację graficzną wpływu procesu odparafinowania na zmianę właściwości niskotemperaturowych przedstawiono na rysunku 4.

W trzech wykonanych próbach odparafinowania rozpuszczalnikiem PDC-ME uzysk zmodyfikowanych biopaliw był duży i wynosił od 90,4% (m/m) do 92,3% (m/m), natomiast uzysk wydzielonych substancji stałych zawierał się w przedziale od 4,2% (m/m) do 4,5% (m/m) oraz obserwowane były różne czasy sączenia – od 65 sekund do 1 minuty 18 sekund. W próbie 102 zastosowano modyfikator krystalizacji.

Analiza wyników badań odparafinowania rozpuszczalnikiem PDC surowca FAME 52/BI

Podstawowe parametry technologiczne były następujące:

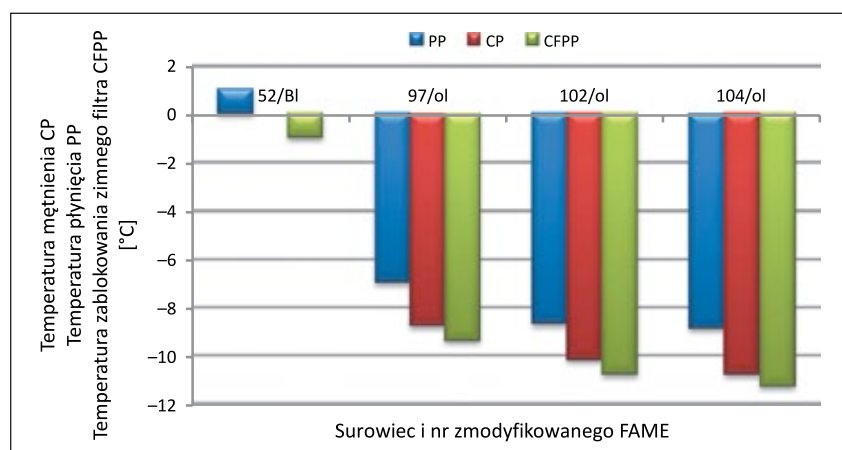
- temperatura krystalizacji: od -21°C do -25°C ;
- całkowity stosunek rozpuszczalnika do wsadu: od 3,8 : 1 do 5,0 : 1.

W przypadku surowca FAME 52/BI w wyniku procesu odparafinowania rozpuszczalnikiem PDC w zmodyfikowanych FAME podczas przedmiotowych prób zaobserwowano:

- obniżenie temperatury mętnienia: od $8,0^{\circ}\text{C}$ do $9,9^{\circ}\text{C}$;
- obniżenie temperatury płynięcia: od $8,8^{\circ}\text{C}$ do $10,8^{\circ}\text{C}$;
- obniżenie temperatury CFPP: od $8,4^{\circ}\text{C}$ do $10,3^{\circ}\text{C}$.
- niewielki wzrost lepkości w temperaturze 40°C .

Ilustrację graficzną wpływu procesu odparafinowania na zmianę właściwości niskotemperaturowych przedstawiono na rysunku 5.

W badanym zakresie zmienności parametrów technologicznych, tj. stosunku rozpuszczalnika do wsadu, temperatury filtracji i rodzaju rozpuszczalnika, uzyskano podobną efektywność poprawy właściwości niskotemperaturowych zmodyfikowanych FAME z surowca FAME 52/BI. Analizując szczegółowo można stwierdzić, że zastosowanie PDC jako rozpuszczalnika jest bardziej efektywne niż zastosowanie mieszaniny PDC-ME,



Rysunek 5. Właściwości niskotemperaturowe surowca FAME 52/BI i zmodyfikowanych FAME w procesie odparafinowania rozpuszczalnikiem PDC

Figure 5. Low-temperature properties of FAME 52/BI feedstock and modified FAME in the dewaxing process using PDC solvent

a skuteczność obniżenia temperatury mętnienia, krzepnięcia i CFPP rośnie wraz z obniżaniem temperatury krystalizacji oraz wzrostem stosunku ilości rozpuszczalnika do wsadu.

Profile kwasów tłuszczowych

W tabeli 4 przedstawiono wyniki badań profili kwasów tłuszczowych oznaczonych w wyjściowych próbkach FAME, zmodyfikowanych biopaliwach i wydzielonych substancjach stałych uzyskanych w próbach 83 i 102. Oznaczenie profili kwasów tłuszczowych w próbkach wykonano techniką chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID) z wykorzystaniem kolumny kapilarnej z fazą AT-WAX o długości 30 m oraz zastosowano warunki analityczne opisane w normach PN-EN 14103, PN-EN ISO 12966-1.

Ilustrację graficzną wpływu procesu odparafinowania na zawartość kwasów tłuszczowych w wybranych zmodyfikowanych FAME 83/ol i substancji stałych 83/G w porównaniu z FAME 47/BI przedstawiono na rysunku 6.

Na rysunkach 7 i 8 przedstawiono porównanie zawartości kwasów tłuszczowych C18:X w zależności od ich stopnia nienasylenia w surowcach FAME 47/BI i FAME 52/BI,

zmodyfikowanych produktach FAME 83/ol i 102/ol oraz wydzielonych substancjach stałych 83/G i 102/G.

Analiza profili kwasów tłuszczowych w surowcach i otrzymanych zmodyfikowanych produktach pozwala na stwierdzenie, że badany proces powoduje usunięcie z surowych FAME estrów metylowych i glicerydów zawierających w swojej strukturze nasycone łańcuchy węglowodorowe kwasów tłuszczowych, które są przyczyną wysokich temperatur PP, CP i CFPP. W wyniku badanego procesu poprawie ulegają właściwości niskotemperaturowe przy niewielkich zmianach składu biopaliwa, przy jednoczesnym obniżeniu zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych o około 2,1–3,4% (*m/m*) i podwyższeniu zawartości sumy kwasów nienasyconych o około 1,6–3,3% (*m/m*).

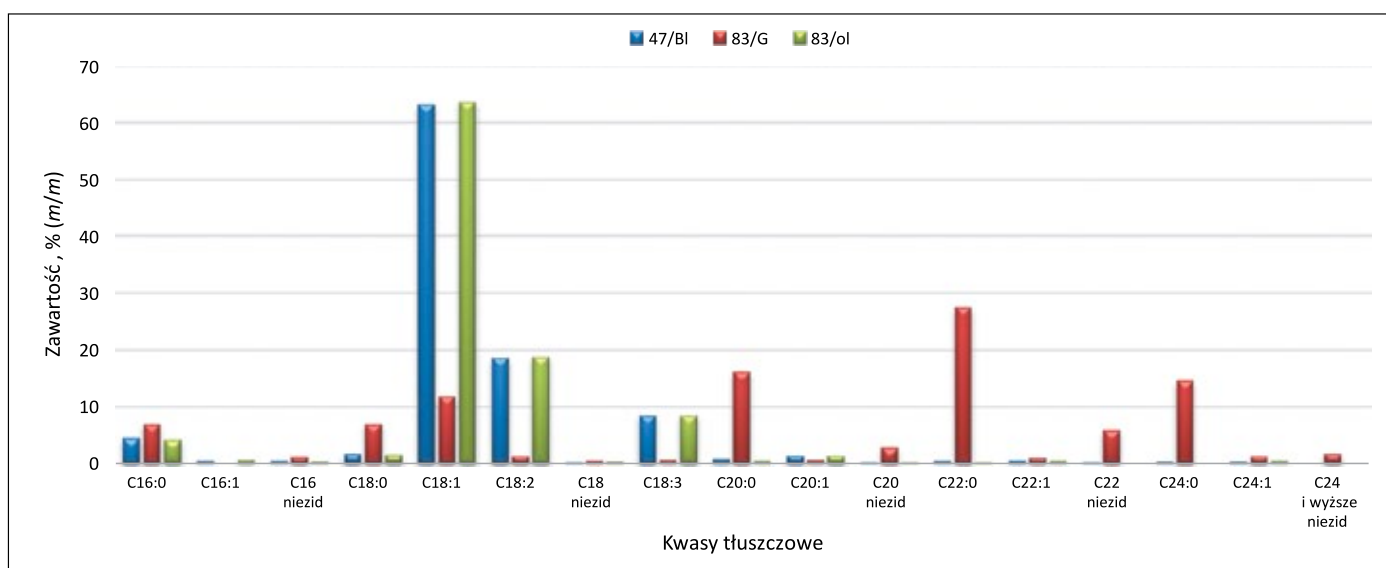
Na podstawie powyższych danych można przypuszczać, że głównym składnikiem usuniętych triglicerydów są związki, w których obecne są dwa lub trzy wiązania estrowe pomiędzy grupami hydroksylowymi gliceryny a nasyconymi kwasami tłuszczowymi. Natomiast struktury zawierające wiązania estrowe pomiędzy grupami hydroksylowymi gliceryny i jedną resztą nasyconego kwasu tłuszczowego oraz dwiema

Tabela 4. Wyniki badań profili kwasów tłuszczowych w surowych FAME (47/BI i 52/BI), zmodyfikowanych biopaliwach i wydzielonych substancjach stałych uzyskanych w próbach 83 i 102

Table 4. Results of fatty acid profiles in raw FAME (47/BI and 52/BI), modified biofuels, and separated solids obtained in tests 83 and 102

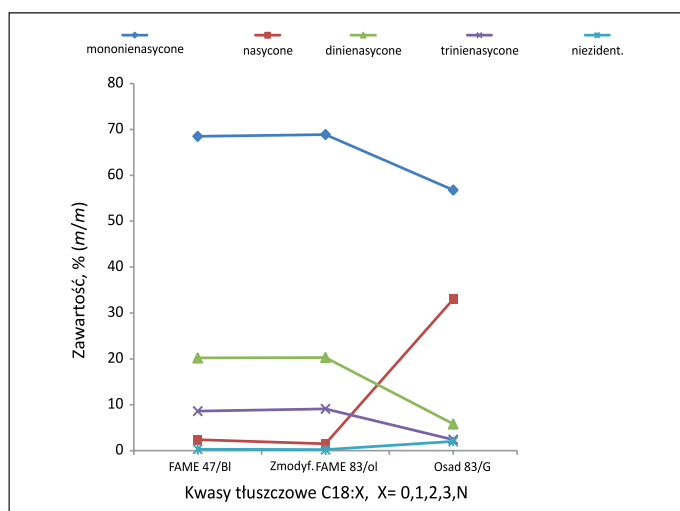
Kwasy tłuszczowe	Jednostka	Surowe FAME		Wydzielone substancje stałe		Zmodyfikowane biopaliwo	
		47/BI	52/BI	83/G	102/G	83/ol	102/ol
C16 niezidentyfikowane	[% (<i>m/m</i>)]	–	–	1,1	–	0,5	–
C14:0	[% (<i>m/m</i>)]	–	0,2	–	0,1	–	0,2
C16:0	[% (<i>m/m</i>)]	4,5	15,5	6,8	64,3	4,1	14,6
C16:1	[% (<i>m/m</i>)]	0,3	0,2	–	–	0,5	0,3
C16 niezidentyfikowane	[% (<i>m/m</i>)]	0,4	0,2	1,0	0,6	0,2	0,3
C18:0	[% (<i>m/m</i>)]	1,7	3,4	6,8	16,2	1,4	3,0
C18:1	[% (<i>m/m</i>)]	63,2	32,5	11,7	6,5	63,6	33,7
C18:2	[% (<i>m/m</i>)]	18,5	40,7	1,2	4,1	18,7	40,9
C18 niezidentyfikowane	[% (<i>m/m</i>)]	0,2	0,1	0,4	0,1	0,2	0,2
C18:3	[% (<i>m/m</i>)]	7,8	5,6	0,5	0,4	8,4	5,7
C20:0	[% (<i>m/m</i>)]	0,6	0,4	16,1	2,7	0,3	0,2
C20:1	[% (<i>m/m</i>)]	1,3	0,4	0,5	0,1	1,3	0,3
C20 niezidentyfikowane	[% (<i>m/m</i>)]	0,2	0,1	2,7	0,1	0,1	0,1
C22:0	[% (<i>m/m</i>)]	0,3	0,4	27,4	2,5	0,1	0,2
C22:1	[% (<i>m/m</i>)]	0,4	0,1	0,8	0,2	0,3	0,1
C22 niezidentyfikowane	[% (<i>m/m</i>)]	0,1	0,1	5,8	0,3	–	0,1
C24:0	[% (<i>m/m</i>)]	0,2	0,1	14,5	1,8	–	0,1
C24:1	[% (<i>m/m</i>)]	0,3	–	1,1	–	0,3	–
C24 i wyższe niezidentyfikowane	[% (<i>m/m</i>)]	–	–	1,6	–	–	–
SUMA	[% (<i>m/m</i>)]	100	100	100	100	100	100

– zawartość poniżej poziomu detekcji (<0,01% (*m/m*))



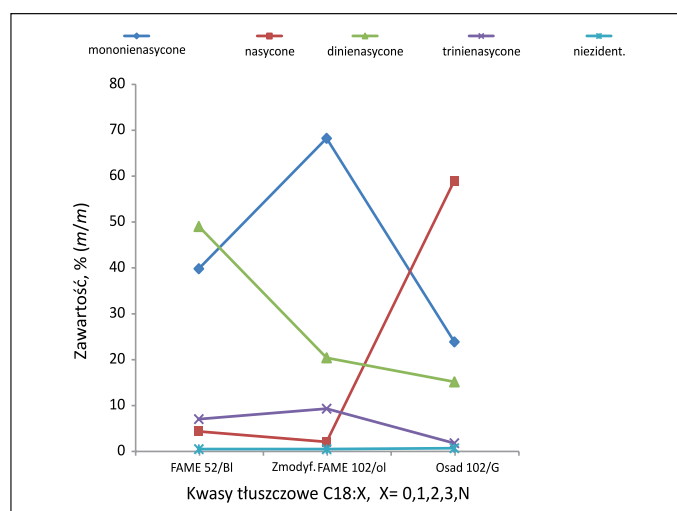
Rysunek 6. Wpływ procesu odparafinowania na zawartość kwasów tłuszczowych wybranych zmodyfikowanych FAME 83/ol i substancji stałych 83/G w porównaniu z FAME 47/BI

Figure 6. Effect of the dewaxing process on fatty acid content in selected modified FAME 83/ol and solids 83/G, compared with the FAME 47/BI



Rysunek 7. Porównanie zawartości kwasów tłuszczowych C18:X w zależności od ich stopnia nienasyconienia w zmodyfikowanych FAME 83/ol, substancjach stałych 83/G i surowcu FAME 47/BI

Figure 7. Comparison of C18:X fatty acid content by degree of unsaturation in modified FAME 83/ol, solids 83/G and FAME 47/BI feedstock



Rysunek 8. Porównanie zawartości kwasów tłuszczowych C18:X w zależności od ich stopnia nienasyconienia w zmodyfikowanych FAME 102/ol, substancjach stałych 102/G i surowcu FAME 52/BI

Figure 8. Comparison of C18:X fatty acid content by degree of unsaturation in the modified FAME 102/ol, solids 102/G and FAME 52/BI feedstock

resztami kwasów nienasyconych pozostają w zmodyfikowanych FAME i nie wpływają niekorzystnie na ich właściwości niskotemperaturowe.

Wyniki badań surowców FAME i zmodyfikowanych FAME, uzyskanych w procesie odparafinowania rozpuszczalnikami PDC-ME i PDC tych surowców, wskazują na poprawę właściwości niskotemperaturowych zmodyfikowanych FAME, polegającą na obniżeniu temperatur mętnienia, płynięcia i CFPP w porównaniu z wyjściowymi surowcami FAME. Wykonane badania profili kwasów tłuszczowych pokazują

wyraźne zwiększenie zawartości glicerydów kwasów nasyconych w osadach w porównaniu z wyjściowymi surowcami, co wskazuje na selektywność procesu odparafinowania rozpuszczalnikowego dla nietypowego surowca, jakim są estry metylowe kwasów tłuszczowych.

Przeprowadzone badania wykazują, że proces wydzielania poprzez krystalizację glicerydów o wyższej temperaturze krzepnięcia pozwala na uzyskanie pozytywnego efektu polegającego na poprawie właściwości niskotemperaturowych uzyskanych zmodyfikowanych FAME.

Podsumowanie

Zastąpienie konwencjonalnych paliw biopaliwami lub wprowadzenie ich jako komponentów do paliw ropopochodnych zmniejsza emisję CO, SO₂, NO_x, powstrzymuje niekorzystne zmiany klimatu, zwiększa bezpieczeństwo paliwowe poprzez zmniejszenie uzależnienia państw UE od dostaw ropy naftowej. Jakość produktu finalnego – biopaliwa lub oleju napędowego zawierającego biokomponenty – zależy od jakości zastosowanych komponentów. Zarówno konwencjonalny olej napędowy, jak i biokomponenty muszą mieć odpowiednią jakość i spełniać wymagania zawarte w normach produktowych.

Powszechnie wykorzystywanym biopaliwem wprowadzanym do konwencjonalnych olejów napędowych jest mieszanina estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME), produkowanych z oleju roślinnego lub zwierzęcego, która charakteryzuje się bardzo dobrą mieszalnością z konwencjonalnym olejem napędowym w każdym stosunku.

Wymagania, jakie muszą spełniać estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) stosowane jako paliwo do silników z zapłonem samoczynnym lub jako komponent paliwa do silników samochodowych o zapłonie samoczynnym, a także metody badań tych wymagań określa norma PN-EN 14214.

Problemy stosowania FAME jako komponentu oleju napędowego i jako samoistnego paliwa obok podstawowe – go problemu jakościowego, jakim jest odporność na utlenianie, dotyczą również w sposób istotny ich właściwości niskotemperaturowych.

Paliwa estrowe posiadają ograniczenia i niedoskonałości związane z temperaturą zablokowania zimnego filtra i temperaturą mętnienia i krzepnięcia, co ogranicza zakres ich stosowania w temperaturach ujemnych.

Temperatura mętnienia biopaliw (CP) jest często uważana za najważniejszy parametr mający wpływ na jakość biopaliwa w niskich temperaturach.

W temperaturze mętnienia zaczynają występować problemy z pracą silnika z powodu tworzenia się stałych osadów w paliwie biodiesel.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że w procesie usuwania substancji wytrącających się z surowca FAME w niskich temperaturach, w warunkach analogicznych do odparafinowania rozpuszczalnikami chlorowcopochodnymi PDC-ME i PDC niestosowanymi w instalacjach przemysłowych, uzyskano zbliżone efekty odparafinowania w porównaniu z procesem odparafinowania tego samego surowca FAME rozpuszczalnikiem metyloetyloketon-toluen (MEK-TOL) (Ptak i in., 2022). Uzyskano podobne efekty poprawy właściwości niskotemperaturowych zmodyfikowanych FAME w porównaniu z wartościami wyjściowymi

surowca. W przypadku prowadzenia procesu z wykorzystaniem PDC-ME i PDC jako rozpuszczalników, uzyskano maksymalne obniżenie temperatur: mętnienia do poziomu –10°C, płynięcia do –11°C i zablokowania zimnego filtra do –10°C. Najlepsze rezultaty obserwowano dla surowca FAME o temperaturach CP, PP i CFPP około 0°C.

Profile kwasów tłuszczowych FAME stosowanych jako surowiec do badań i uzyskanych produktów pokazują wyraźne zwiększenie zawartości glicerydów kwasów nasyconych w wydzielonych substancjach stałych, co potwierdza zachowanie selektywności procesu odparafinowania dla surowca, jakim są estry metylowe kwasów tłuszczowych, który ma inny skład chemiczny niż surowce pochodzenia naftowego.

Patenty

W wyniku wykonanych badań procesu odparafinowania rozpuszczalnikami chlorowcopochodnymi PDC-ME i PDC surowców FAME Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej udzielił patenty na następujące wynalazki:

- 1) PL 236710 *Sposób wytwarzania zmodyfikowanego biopaliwa FAME przeznaczonego do silników samochodowych o zapłonie samoczynnym i zmodyfikowane biopaliwo FAME przeznaczone do silników samochodowych o zapłonie samoczynnym*;
- 2) PL 236711 *Sposób wytwarzania zmodyfikowanego biopaliwa FAME przeznaczonego do silników samochodowych o zapłonie samoczynnym i zmodyfikowane biopaliwo FAME przeznaczone do silników samochodowych o zapłonie samoczynnym*.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Badania technologiczne poprawiania właściwości niskotemperaturowych olejów roślinnych i FAME*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0018/TO/19, nr archiwalny: DK-4100-0010/2019.

Literatura

- Abe M., Hirata S., Komatsu H., Yamagiwa K., Tajima H., 2016. Thermodynamic selection of effective additives to improve the cloud point of biodiesel fuels. *Fuel*, 171: 94–100.
- Baranik M., Łaczek T., 2010. Właściwości niskotemperaturowe biopaliw zawierających estry metylowe kwasów tłuszczowych, pochodzących z przeróbki tłuszczów zwierzęcych. *Nafta-Gaz*, 66(11): 1047–1058.
- Burnus Z., 2017. Badania chromatograficzne nad obecnością barwników roślinnych w estrach metylowych kwasów tłuszczowych. *Dokumentacja INiG – PIB*, nr archiwalny: DK-4100-0093/2017.
- Burnus Z., Jakóbiec J., 2016. Badania nad wpływem wolnych glikozydów steroli na niskotemperaturowe właściwości biopaliw do silników o zapłonie samoczynnym. *Przemysł Chemiczny*, 95(9): 1822–1827.

- Christensen E., McCormick R.L., 2014. Long-term storage stability of biodiesel and biodiesel blends. *Fuel Processing Technology*, 128: 339–348. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.07.045.
- Gwardiak H., Różycki K., 2011. Ocena estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) uzyskanych z wybranych surowców. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops*, 32(1): 137–147.
- Krasodomski M., Krasodomski W., 2009. Procesy degradacji estrów metylowych kwasów tłuszczowych w czasie magazynowania i eksploatacji. *Przemysł Chemiczny*, 7: 785–788.
- Krasodomski W., Żółty M., 2017. Porównanie standardowych metod oznaczania stabilności oksydacyjnej olejów napędowych zawierających FAME. *Nafta-Gaz*, 73(6): 422–429. DOI: 10.18668/NG.2017.06.07.
- Leggieri P.L., Senra M., Soh L., 2018. Cloud point and crystallization in fatty acid ethyl ester biodiesel mixtures with and without additives. *Fuel*, 222: 243–249. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.02.100.
- Łączek T., 2010. Wdrożenie metody oceny przydatności estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) do komponowania biopaliw w oparciu o test filtracji po sezonowaniu w niskich temperaturach. *Dokumentacja INiG – PIB*.
- Ptak S., Burnus Z., 2014. Ocena możliwości wydzielania glikozydów steroli z estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME). Praca niepublikowana. *Dokumentacja INiG – PIB*, nr archiwalny DK-4100-0176/2014.
- Ptak S., Krasodomski W., Żółty M., 2022. Improvement in Low-Temperature Properties of Fatty Acid Methyl Esters. *Energies*, 15: 4536. DOI: 10.3390/en15134536.
- Sacha D., 2012. Nowe narzędzia badawcze do oceny właściwości użytkowych paliw do silników o zapłonie samoczynnym. *Nafta-Gaz*, 68(2): 133–137.
- Sacha D., 2018. Wpływ jakości estrów metylowych kwasów tłuszczowych na niskotemperaturowe właściwości użytkowe paliw silnikowych. *Nafta-Gaz*, 74(2): 148–155. DOI: 10.18668/NG.2018.02.09.
- Sierra-Cantor J.F., Guerrero-Fajardo C.A., 2017. Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content: A review. *Renew Sustain Energy Reviews*, 72(C): 774–90.
- Singh D., Sharma D., Soni S.L., Sharma S.T., Sharma P.K., Jhalani A., 2020. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. *Fuel*, 262: 116553. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116553.
- Wolszczak J., Jakóbiec J., 2010. Właściwości fizykochemiczne i użytkowe biopaliw skomponowanych w wersji letniej i zimowej przeznaczonych do zasilania pojazdów rolniczych. *Inżynieria Rolnicza*, 123(5): 299–309.
- Żak G., Wojtasik M., Żółty M., 2018. Impact of detergent-dispersant additives on B20 fuel oxidation stability. *Nafta-Gaz*, 74(3): 237–241. DOI: 10.18668/NG.2018.03.08.
- Żółty M., 2017. Opracowanie procedury kompleksowego badania efektywności dodatków przeciwutleniających stosowanych do FAME. *Dokumentacja INiG – PIB*, nr archiwalny DK-4100-0079/2017.

Akty prawne i dokumenty normatywne

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE, w skrócie nazywana dyrektywą RED.

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. zmieniająca dyrektywę 98/70/WE odnoszącą się do specyfikacji benzyny i olejów napędowych oraz wprowadzającą mechanizm monitorowania i ograniczania emisji gazów cieplarnianych oraz zmieniającą dyrektywę Rady 1999/32/WE odnoszącą się do specyfikacji paliw wykorzystywanych przez statki żeglugi śródlądowej oraz uchylającą dyrektywę 93/12/EWG, tzw. dyrektywa FQD.

Norma ASTM D 6751. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels.

Norma EN 14214:2012+A2:2019. Liquid petroleum products. Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications. Requirements and test methods.

Norma EN 590:2013+A1:2017. Automotive fuels. Diesel. Requirements and test methods.

Patent DE 19847423, 1999. Additive for biodiesel and biofuel oils.

Patent EP 1032620, 2000. Additive for biodiesel and biofuel oils.

Patent PL 163001, 1994. Paliwo, zwłaszcza do wysokoprężnych silników spalinowych.

Patent PL 196335, 2007. Biopaliwo do silników z zapłonem samoczynnym.

Patent US 2004/0010072 A1, 2005. Cold flow improvers for fuel oils of vegetable or animal origin.

Patent US 2014081037, 2014. Purdue Research Foundation; Method of lowering the cloud point of fatty acid esters.

Patent US 2015166912, 2015. Process for preparing a branched ester and use thereof.



Dr inż. Stefan PTAK
Kierownik Zakładu Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
E-mail: stefan.ptak@inig.pl