

MARTA AMBROSEWICZ-WALACIK¹, ANDRZEJ PIĘTAK¹, SŁAWOMIR WIERZBICKI¹,
MAŁGORZATA TAŃSKA², TOMASZ STRIPLING¹, KAMIL DUDA¹

¹Katedra Mechatroniki i Edukacji Techniczno-Informatycznej
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

²Katedra Przetwórstwa i Chemii Surowców Roślinnych
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA METYLOWYCH ESTRÓW LNIANKOWYCH I GORCZYCOWYCH ORAZ ICH MIESZANIN Z OLEJEM NAPĘDOWYM JAKO PALIW DO SILNIKÓW O ZAPŁONIE SAMOCZYNNYM

POSSIBILITIES OF THE USE OF CAMELINA AND MUSTARD
METHYL ESTERS AND THEIR MIXTURES WITH DIESEL
AS A FUEL FOR COMPRESSION IGNITION ENGINES

Streszczenie. Celem badań było określenie możliwości wykorzystania metyloowych estrów lniankowych i gorczycowych oraz ich mieszanin z olejem napędowym (w proporcji 95:5 i 80:20) jako paliw do silników o zapłonie samoczynnym. Otrzymane dwustopniową metodą kwasowo-zasadowej transestryfikacji estry o wysokim (> 96%) stopniu przereagowania kwasów tłuszczowych scharakteryzowano pod względem składu lipidowego, lepkości kinematycznej w temperaturze 40°C, gęstości w temperaturze 15°C, liczby kwasowej, zawartości zanieczyszczeń stałych, zawartości siarki, temperatury zapłonu, temperatury zablokowania zimnego filtra oraz stabilności oksydacyjnej w temperaturze 110°C. Wykazano, iż większość przeanalizowanych w pracy wyróżników jakościowych czystych estrów metyloowych, z wyjątkiem zawartości zanieczyszczeń, spełniała wymagania normy PN-EN 14214 (2012). Z kolei w przypadku mieszanin ON z estrami lniankowym i gorczycowymi stwierdzono, iż ich 5-procentowy dodatek w niewielkim stopniu przyczynił się do zmiany właściwości fizyczno-chemicznych, natomiast 20-procentowy spowodował zwiększenie wartości badanych parametrów. Generalnie stwierdzono także, iż jedynym wyróżnikiem dyskwalifikującym wykorzystanie tych próbek jako paliw do silników o zapłonie samoczynnym była zbyt duża zawartość zanieczyszczeń.

Słowa kluczowe: lnianka, gorczyca, olej, estry metyloowe, olej napędowy, mieszaniny, jakość, silnik o zapłonie samoczynnym

Wstęp

Zmniejszające się z roku na rok zasoby kopalne wymuszają potrzebę poszukiwań nowych źródeł energii. Ciach (2013), odnosząc się do „Scenariuszy rozwoju zeroemisyjnej gospodarki energią w Polsce w perspektywie 2050 roku”, podał, iż zasoby węgla kopalnego, stanowiącego konwencjonalne źródło energii, zostaną praktycznie wykorzystane już około 2050 roku. W tymże samym czasie udział OZE zwiększy się prawie dwukrotnie w porównaniu z 2010 rokiem i będzie równy udziałom energii jądrowej oraz ropy naftowej.

Duże znaczenie w produkcji energii mają odnawialne źródła energii, w tym biopaliwa ciekłe. Przez pojęcie to należy rozumieć ciekłe lub gazowe paliwa dla transportu, produkowane z biomasy (Dyrektywa..., 2009). W ogólnej klasyfikacji tych biopaliw wymienia się m.in. benzyny silnikowe zawierające objętościowo powyżej 5,0% biokomponentów, olej napędowy zawierający objętościowo powyżej 7,0% biokomponentów (zmiana określona w Ustawie..., 2011), ester, bioetanol, biometanol, dimetyloeter, czysty olej roślinny, biogaz, biowodór oraz biopaliwa syntetyczne. W Polsce określenie „biopaliwa” odnosi się głównie do estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych i ich mieszanek z olejem napędowym (biodiesel) oraz do alkoholu etylowego (bioetanol), wprowadzanego do benzyn silnikowych (Biernat, 2007). Główną przeszkodą w powszechnym wykorzystaniu estrów metylowych pochodzenia roślinnego z upraw rolniczych jako paliwa do silników o zapłonie samoczynnym są ich wyższe ceny w porównaniu z olejem napędowym (Bocheński, 2003). Równorzędne wykorzystanie surowców takich, jak rzepak, soja, słonecznik, do celów konsumpcyjnych i paliwowych oraz brak zadowalających programów wsparcia produkcji biopaliw wpływają na wątpliwą opłacalność produkcji biodiesla. Niemniej jednak wyznaczone przez Unię Europejską na rok 2020 cele ilościowe „ $3 \times 20\%$ ”, które narzucają m.in. zwiększenie wykorzystania OZE do 20% całkowitego zużycia energii w UE, w tym w transporcie do 10%, obligują jej członków do ciągłego zwiększania udziału biokomponentów w paliwach konwencjonalnych.

Z analiz wykonanych przez Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy w Puławach wynika, że bez szkody dla przemysłu spożywczego i paszowego rolnictwo polskie może przeznaczyć do 2020 roku 0,4 mln ha pod uprawę rzepaku na biopaliwo (Świtalska i Pawlak, 2014). Uważa się jednakże, że powierzchnia ta może się okazać niewystarczająca w latach o słabszych zbiorach, wynikających m.in. z wystąpienia niesprzyjających warunków klimatycznych. Ponadto, jak podaje raport „Rynek rzepaku – stan i perspektywy” (Rosiak, 2012), na produkcję estrów prowadzoną wyłącznie z wykorzystaniem oleju rzepakowego należałoby przeznaczyć aż 2 mln t nasion rzepaku, czemu możemy nie sprostać. W związku z powyższym uważa się, iż niezbędne jest wykorzystanie do produkcji biopaliw i biokomponentów innych krajowych surowców olejarskich, takich jak np. nasiona lnianki siewnej (*Camelina sativa*) lub gorczycy białej (*Sinapis alba*). Argumentem przemawiającym za wykorzystaniem lnianki jest fakt, iż ma ona niewielkie wymagania glebowe, w związku z czym może być uprawiana na glebach o gorszej jakości (Kaczmarek i Krawczyk, 2007), mało atrakcyjnych dla upraw z przeznaczeniem do celów konsumpcyjnych. Z kolei w przypadku gorczycy białej stwierdzono, iż olej wydobyty z nasion ma wartość

energetyczną (ok. $30 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) zbliżoną do wartości energetycznej surowego oleju rzepakowego ($28,5 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) (Jankowski i Budzyński, 2003).

W związku z powyższym za cel pracy przyjęto określenie możliwości wykorzystania metylowych estrów lniankowych i gorczycowych oraz ich mieszanin z olejem napędowym jako paliwa do silników o zapłonie samoczynnym.

Material i metody

Do otrzymania estrów wykorzystano oleje tłoczone z nasion lnianki i gorzycy zakupione w sklepie internetowym w listopadzie 2013 roku oraz olej napędowy (ON) pochodzący z komercyjnej stacji paliw. Przed przystąpieniem do procesu transestryfikacji w olejach oznaczono zawartość wody (PN-EN ISO 662, 2001) i liczbę kwasową (PN-ISO 660, 1998) oraz skład kwasów tłuszczowych (PN-EN ISO 5508, 1996) (tab. 1). Analizę składu kwasów tłuszczowych wykonano w Katedrze Przetwórstwa i Chemii Surowców Roślinnych UWM w Olsztynie.

Tabela 1. Podstawowa charakterystyka badanych olejów
Table 1. Basic characteristics of analysed oils

Wyróżnik Discriminant	Olej lniankowy Camelina oil	Olej gorczycowy Mustard oil
Stopień przereagowania kwasów tłuszczowych Conversion degree of fatty acids	96,5%	97,1%
Kwasy tłuszczowe (%) Fatty acids (%)		
palmitynowy – palmitic	5,58 ±0,03	3,09 ±0,08
stearynowy – stearic	2,14 ±0,02	1,03 ±0,03
oleinowy – oleic	15,1 ±0,07	24,11 ±0,15
linolowy – linoleic	16,88 ±0,07	10,34 ±0,04
linolenowy – linolenic	37,53 ±0,13	11,17 ±0,18
arachidowy – arachidic	1,71 ±0,07	0,80 ±0,05
eikozenowy – eicosenoic	13,98 ±0,07	11,14 ±0,06
eikozadienowy – eicosadienoic	2,05 ±0,06	0,64 ±0,04
behenowy – behenic	1,57 ±0,00	0,00 ±0,00
erukowy – erucic	3,43 ±0,04	37,48 ±0,16
Woda i substancje lotne (%) Water and volatile compounds (%)	0,32 ±0,01	0,44 ±0,02
Liczba kwasowa (mg KOH w 1 g) Acid value (mg KOH per 1 g)	4,66 ±0,12	5,52 ±0,03

Oleje lniankowy i gorczycowy zawierały niewiele wody i substancji lotnych, poniżej wartości granicznej (0,5%) podanej przez Buczka i Czepirskiego (2004) oraz Kotowskiego (2004). Skład kwasów tłuszczowych był także typowy dla olejów lniankowych i gorczycowych i zbliżony do tego przedstawionego przez Tańską i in. (2013a, 2013b). Z kolei duże wartości liczby kwasowej badanych próbek ($> 1,0$ mg KOH w 1 g) wskazały, iż w pracy należy zastosować dwustopniową transestryfikację kwasowo-zasadową z metanolem. Do przeprowadzenia procesu transestryfikacji wykorzystano m.in.: metanol o stężeniu 99,8%, katalizator zasadowy KOH w formie płatków, katalizator kwaśny H_2SO_4 o stężeniu 95% i kwas octowy o stężeniu 80%.

Estryfikację dwustopniową, kwasowo-zasadową, prowadzono przy nadmiarze metanolu 30:1 w stosunku do oleju, w obecności – w I stopniu – katalizatora kwaśnego H_2SO_4 , dodanego w ilości 0,5% w stosunku do masy oleju, i w II w stopniu – w obecności katalizatora zasadowego KOH w ilości 1,5%. W I stopniu estryfikacji dodano $\frac{3}{4}$ metanolu, a w II stopniu – pozostałą $\frac{1}{4}$. Reakcję prowadzono w warunkach ciśnienia atmosferycznego, w temperaturze $60^\circ C$, przez 120 min w I stopniu i 45 min w II stopniu. Po każdym stopniu estryfikacji mieszaninę poreakcyjną rozdzielano sedymentacyjnie przez 24 h. Uzyskaną po II stopniu estryfikacji fazę estrową poddano oddestylowaniu metanolu. Otrzymane w ten sposób estry surowe lniankowe i gorczycowe o pH kwaśnym przemywano wodą destylowaną do uzyskania pH obojętnej, a następnie odstawiono na 24 h celem sedymentacyjnego oddzielenia wody. Po oddzieleniu warstwy wodnej estry ponownie poddano odparowaniu.

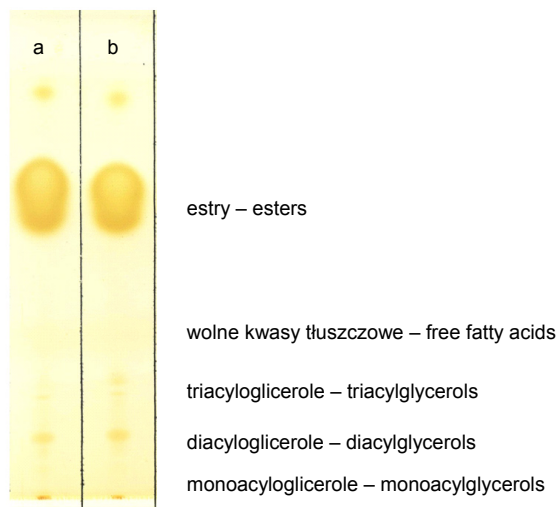
Otrzymane estry lniankowe i gorczycowe scharakteryzowano pod względem składu lipidowego – metodą chromatografii cienkowarstwowej (Ackman, 1991), pod względem lepkości kinematycznej w temperaturze $40^\circ C$ (PN-EN ISO 3104, 2004), gęstości w temperaturze $15^\circ C$ (PN-EN ISO 3675, 2004), liczby kwasowej (PN-EN 14104, 2004), zawartości zanieczyszczeń stałych (PN-EN 12662, 2009), zawartości siarki (PN-EN ISO 20884, 2012), temperatury zapłonu (PN-EN ISO 3679, 2007), temperatury zablokowania zimnego filtra (CFPP) (PN-EN 116, 2001) oraz stabilności oksydacyjnej w temperaturze $110^\circ C$ (PN-EN 14112, 2004). Te same analizy, z wyjątkiem oznaczenia składu lipidowego, posłużyły także do określenia cech fizyczno-chemicznych oleju napędowego.

Po przeanalizowaniu estrów lnianki i gorczyicy oraz ON sporządzono ich mieszaniny w proporcji 5:95 i 20:80. Tak przygotowane próbki zbadano pod względem wyżej wymienionych wyróżników jakościowych.

Uzyskane wyniki badań analizowano statystycznie z użyciem programu Statistica 9.0 PL (StatSoft Polska). Do wykazania istotności różnic pomiędzy próbkami olejów wykorzystano jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA) z testem Tukeya, w którym za krytyczny poziom istotności przyjęto $p \leq 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Wyniki przeestryfikowania olejów lniankowych i gorczycowych wykazały wysoki stopień przereagowania, odpowiednio 96,5% i 97,1% (tab. 1, rys. 1). Według normy PN-EN 14214 (2012) zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych w biodieslu powinna wynosić powyżej 96,5%.



Rys. 1. Chromatogramy TLC metyloowych estrów lniankowych (a) i gorczycowych (b) otrzymanych metodą transestryfikacji dwustopniowej kwaśno-zasadowej
 Fig. 1. TLC chromatograms of camelina (a) and mustard (b) methyl esters obtained by two-stage acid-alkaline transesterification

Lepkość kinematyczna badanych próbek nie była istotnie zróżnicowana i wynosiła od 3,39 do 3,86 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Próbkki czystych estrów oraz mieszanina estrów gorczycowych i ON w proporcji 20:80 mieściły się w dopuszczonym przez normę PN-EN 14214 (2012) zakresie wartości tego wyróżnika, wynoszącym od 3,5 do 5 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Także lepkość próbki oleju napędowego nie przekraczała wartości granicznych określonych w normie PN-EN 590 (2009) (2,0-4,5 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (tab. 2). Generalnie odnotowano także, że czyste estry gorczycowe, jak i ich mieszaniny z ON, cechowały się większą wartością tego wyróżnika aniżeli próbki estrów lniankowych. Orliński i in. (2013), badając m.in. lepkość mieszanin oleju napędowego z estrami lniankowymi w proporcjach 90:10 i 85:15, stwierdzili mniejsze wartości tego wyróżnika wynoszące, odpowiednio, 3,26 i 3,40 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Pięta i in. (2013) stwierdzili, że estry metyloowe, cechujące się zbyt małą lepkością, nie zapewniłyby m.in. w dostateczny sposób smarowania elementów pomp wtryskowych, co przyczyniłoby się w efekcie do ich szybszego zużycia, dlatego tak ważne jest, aby wykorzystywane powszechnie paliwo spełniało wymagania standardów jakościowych.

Gęstość czystych estrów lniankowych i gorczycowych była praktycznie jednakowa i o blisko 156 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ większa aniżeli oleju napędowego (722,51 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) (tab. 2). Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano także, że 5-procentowy dodatek estrów do ON nie przyczynił się do znaczącej zmiany wartości tego wyróżnika dla otrzymanych mieszaninach, natomiast 20-procentowy wpłynął na zwiększenie ich gęstości odpowiednio o 56,46 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ w przypadku próbki z estrami lniankowymi i o 53,80 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Tabela 2. Charakterystyka fizyczno-chemiczna oleju napędowego, czystych estrów lniankowych i gorczycowych oraz ich mieszanin z olejem napędowym

Table 2. Physico-chemical characteristics of diesel fuel, camelina and mustard methyl esters and their mixtures with diesel

Wyróżnik Discriminant	Próbki – Samples								
	PN-EN 590 (2009)	ON	PN-EN 14214 (2012)	EL	5% EL + 95% ON	20% EL + 80% ON	EG	5% EG + 95% ON	20% EG + 80% ON
Lepkość w 40°C (mm ² ·s ⁻¹) Viscosity at 40°C (mm ² ·s ⁻¹)	2,0-4,5	3,39 ^a ±0,00	3,5-5,0	3,50 ^a ±0,01	3,42 ^a ±0,01	3,44 ^a ±0,00	3,86 ^a ±0,01	3,48 ^a ±0,00	3,79 ^a ±0,01
Gęstość w 15°C (kg·m ⁻³) Density at 15°C (kg·m ⁻³)	< 860	722 ^a ±1,4	860-900	879 ^c ±1,5	724 ^a ±1,2	779 ^b ±1,5	877 ^c ±1,7	723 ^a ±1,5	776 ^b ±1,6
Liczba kwasowa (mg KOH w 1 g) Acid value (mg KOH per 1 g)	0,5	0,068 ^d ±0,000	0,5	0,022 ^a ±0,00	0,065 ^c ±0,001	0,058 ^b ±0,001	0,022 ^a ±0,001	0,067 ^c ±0,001	0,060 ^b ±0,002
Zawartość zanieczyszczeń (mg·kg ⁻¹) Particulate matter content (mg·kg ⁻¹)	24	18,21 ^a ±1,00	24	144,37 ^d ±3,20	20,81 ^a ±1,20	52,92 ^c ±1,56	219,42 ^c ±1,54	24,21 ^a ±0,60	43,59 ^b ±0,60
Zawartość siarki (mg·kg ⁻¹) Sulphur content (mg·kg ⁻¹)	10	4,45 ^{bc} ±0,06	10	1,80 ^a ±0,00	4,11 ^{bc} ±0,02	3,86 ^b ±0,04	26,93 ^c ±1,00	4,88 ^c ±0,47	7,10 ^d ±0,36
Temperatura zapłonu (°C) Flash point (°C)	> 55	69	> 101	182	80	83	190	82	83
Temperatura zablokowania zimnego filtra (°C) Temperature of cold plugging point (°C)	0; -10; -20	-10	0; -10; -20	-3	-8	-7	-3	-8	-7
Stabilność oksydacyjna (h) Oxidative stability (h)	> 20	> 22	> 8	5,96	> 22	> 22	6,81	> 22	> 22

ON – olej napędowy, EL – czyste estry lniankowe, EG – czyste estry gorczycowe, 5% EL + 95% ON – mieszanina czystych estrów lniankowych i oleju napędowego w proporcji 5:95, 20% EL + 80% ON – mieszanina czystych estrów lniankowych i oleju napędowego w proporcji 20:80, 5% EG + 95% ON – mieszanina

czystych estrów gorczycowych i oleju napędowego w proporcji 5:95, 20% EG + 80% ON – mieszanina czystych estrów gorczycowych i oleju napędowego w proporcji 20:80.

Wartości średnie oznaczone w wierszach tą samą literą nie różnią się istotnie statystycznie ($p \leq 0,05$).

ON – diesel fuel, EL – pure camelina esters, EG – pure mustard esters, 5% EL + 95% ON – mixture of pure camelina esters and diesel fuel in 5:95 proportion, 20% EL + 80% ON – mixture of pure camelina esters and diesel fuel in 20:80 proportion, 5% EG + 95% ON – mixture of pure mustard esters and diesel fuel in 5:95 proportion, 20% EG + 80% ON – mixture of pure mustard esters and diesel fuel in 20:80 proportion.

Mean values in lines marked with the same letter do not differ statistically significantly ($p \leq 0.05$).

w przypadku próbki z estrami gorczycowymi (tab. 2). Według normy PN-EN 14214 (2012) gęstość estrów metylowych powinna się kształtować w zakresie od 860 do 900 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Z kolei norma PN-EN 590 (2009), określająca wymagania dla oleju napędowego, podaje, iż wartość tego wyróżnika nie powinna być większa aniżeli 860 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Lauterwasser (2009) podał, iż dodawane do oleju napędowego estry metylowe zwiększają gęstość i lepkość tego paliwa, co w konsekwencji powoduje pogorszenie jego rozpylania w komorze spalania. Ponadto zwrócił on uwagę na fakt, iż ze względu na większe napięcie powierzchniowe czyste estry metylowe przyczyniają się do gorszego rozdrobnienia kropeł paliwa, a tym samym ich rozproszenia i wymieszania z ładunkiem powietrza przed zainicjowaniem spalania. Należy jednakże zaznaczyć, iż wartość tego parametru dla badanych mieszanin nie przekraczała dopuszczalnej w normie na olej napędowy wartości 860 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (PN-EN 590, 2009), w związku z czym przypuszcza się, iż ich zastosowanie nie wpłynęłoby na pogorszenie pracy silnika.

Wartości liczby kwasowej badanych próbek były zgodne z wymaganiami norm PN-EN 14214 (2012) i PN-EN 590 (2009) (0,5 mg KOH w 1 g) i kształtowały się w zakresie od 0,022 mg KOH w 1 g (próbki czystych estrów lniankowych i gorczycowych) do 0,068 mg KOH w 1 g (próbka oleju napędowego), co wskazuje na niski stopień ich hydrolizy (tab. 1). Warto także zauważyć, iż opisana w pracy transestryfikacja kwasowo-zasadowa wpłynęła na istotne zmniejszenie wartości tego wyróżnika, z 4,66 do 0,022 mg KOH w 1 g dla estrów lniankowych i z 5,52 do 0,022 mg KOH w 1 g dla gorczycowych (tab. 1, 2). Stwierdzono także, że zarówno 5-, jak i 20-procentowy dodatek estrów do oleju napędowego nie wpłynął znacząco na zmianę wartości liczby kwasowej otrzymanych mieszanin. Skrzyńska i Wilk (2011) stwierdziły, iż znajomość liczby kwasowej estrów wykorzystywanych zarówno jako biokomponenty do paliw konwencjonalnych, jak i samoistne biopaliwo jest niezwykle ważna ze względu na ocenę ich jakości, a także możliwość przechowywania (m.in. hydrolityczny rozkład estrów).

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, iż jedynie trzy z badanych próbek (próbka ON i jego mieszaniny z 5-procentowym dodatkiem estrów lniankowych i gorczycowych) cechowały się wymaganą zawartością zanieczyszczeń określoną w normach PN-EN 14214 (2012) i PN-EN 590 (2009) (24 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Z kolei zawartość zanieczyszczeń w czystych estrach lniankowych i gorczycowych przekraczała, odpowiednio, 6- i 9-krotnie wartość graniczną (tab. 2). Stwierdzono także, iż 20-procentowy dodatek estrów spowodował około 2,5-krotny wzrost zanieczyszczeń w otrzymanych mieszaninach. Sacha (2010) podał, iż paliwo cechujące się dużą zawartością zanieczyszczeń wykorzystywane do silników o zapłonie samoczynnym, wyposażonych w precyzyjne elementy aparatury wtryskowej, może w krótkim czasie spowodować ich uszkodzenie. Dobrym rozwiązaniem pozwalającym ograniczyć dopływ zanieczyszczeń

do silnika wydaje się zastosowanie filtrów. Jednakże, jak zauważył cytowany wyżej autor, zanieczyszczenia o wymiarach mniejszych aniżeli średnica otworów filtra mogą swobodnie przenikać do silnika, gdzie działają jak środek ścierny, uszkadzając powierzchnię mechanizmów wtryskowych. Sacha (2010) zwrócił także uwagę na fakt, iż obecne w paliwie zanieczyszczenia mogą mieć negatywny wpływ na pracę pomp i wtryskiwaczy przetłaczających paliwo pod bardzo dużym ciśnieniem.

Wyniki badań wykazały, iż zawartość siarki we wszystkich próbkach, z wyjątkiem czystych estrów gorczycowych, była zgodna z wymaganiami przedstawionymi w normie dla estrów metylowych (PN-EN 14214, 2012) i oleju napędowego (PN-EN 590, 2009) ($< 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (tab. 2). Z kolei zawartość tego związku w estrach gorczycowych była większa o $2,93 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ od wartości granicznej (tab. 2). Siarka obecna w oleju napędowym ma istotny wpływ na jego działanie korodujące, a także na smarność oleju oraz tworzenie tlenków siarki (Bocheński i Bocheńska, 2005). Olesiak i Stępień (2008) podali, iż działania legislacyjne dotyczące olejów napędowych zmierzające do znacznego zmniejszenia w nich zawartości siarki i węglowodorów aromatycznych, oprócz pozytywnego wpływu na postać zmniejszenia emisji spalin, niosą za sobą negatywne skutki. Cytowani autorzy podają, iż wymienione związki cechują się dobrymi właściwościami przeciwzużyciowymi, a ich usunięcie wpływa m.in. na znaczne pogorszenie smarności paliw, co także przekłada się na pogorszenie pracy silnika.

Temperatura zapłonu jest parametrem określającym bezpieczeństwo użytkowania paliwa oraz jego przechowywania i obrotu paliwem w trakcie transportu (Rozporządzenie..., 2009). Wykazano, iż próbki czystych estrów lniankowych i gorczycowych cechowały się zbliżoną i dopuszczalną normą PN-EN 14214 (2012) wartością tego wyróżnika ($> 101^\circ\text{C}$). Także czysty olej napędowy spełnił wymagania normy PN-EN 590 (2009) określającej temperaturę zapłonu na $> 55^\circ\text{C}$. Stwierdzono także, że 5-procentowy dodatek czystych estrów zarówno lniankowych, jak i gorczycowych zwiększył wartość tego wyróżnika o blisko 11°C , a 20-procentowy – o 13°C .

Temperatura zablokowania zimnego filtra jest najwyższą temperaturą, w której obecne w paliwie kryształy parafin zatykają filtr i blokują przepływ przez niego. Wyniki badań wykazały, iż największą i zarazem jednakową wartością tego wyróżnika cechowały się próbki czystych estrów (-3°C), a najmniejszą – olej napędowy (-10°C). W przypadku 5-procentowych mieszanin estrów z olejem napędowym temperatura zablokowania zimnego filtra wynosiła -8°C , a w przypadku mieszanin 20-procentowych -7°C . Wolszczak i Jakubiec (2010) podali, iż wysoka temperatura zablokowania zimnego filtra estrów metylowych oraz ich mieszanin z olejem napędowym (udział estrów powyżej 5%) ogranicza ich wykorzystanie w okresie późnojesiennym ze względu m.in. na ich dużą lepkość, natomiast w okresie zimowym utrudnia lub wręcz uniemożliwia magazynowanie i dystrybucję tych biopaliw ze względu na trudności w ich przepompowywaniu i przepływie do silnika.

Stabilność oksydacyjna badanych czystych estrów gorczycowych była zgodna z wymaganiami przedstawionymi w normie PN-EN 14214 (2012) ($> 6 \text{ h}$), a lniankowych była niewiele mniejsza (5 h 58 min). Mniejsza odporność na utlenianie estrów lniankowych była prawdopodobnie związana z dużym udziałem wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (linolowego – 16,88% i linolenowego – 37,53%) w oleju użytym w procesie transestryfikacji (tab. 1). Wyniki badań wykazały także, że 5- i 20-procen-

toowy dodatek biokomponentów nie wpłynął na stabilność oksydacyjną otrzymanych mieszanin (> 22 h). Ramos i in. (2009) w pracy dotyczącej wpływu składu kwasów tłuszczowych olejów na właściwości biodiesla stwierdzili, iż estry metylowe otrzymywane z olejów o dużej zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych cechowały się większą odpornością na utlenianie (np. olej kokosowy) aniżeli te bogate w kwasy wielonienasycone – linolowy i linolenowy (np. lniany). Jakóbiec i Ambrozik (2008) podali, iż czynnikami zewnętrznymi oddziałującymi na stabilność oksydacyjną paliw silnikowych, w tym estrów metylowych olejów roślinnych, są: podwyższona temperatura, obecność powietrza, tlenu i metali katalizujących proces utlenienia oraz dostęp światła. Z kolei wśród czynników wewnętrznych wymienili podatność na utlenianie związane ze składem chemicznym i jakością surowca, jak również procesem transestryfikacji olejów.

Wnioski

1. Dwustopniowy proces transestryfikacji kwasowo-zasadowej pozwolił uzyskać wysoki, większy od 96%, stopień przereagowania kwasów tłuszczowych do estrów metylowych.

2. Czyste estry lniankowe i gorczycowe cechowały się dopuszczonymi normą PN-EN 14214 (2012) wartościami lepkości w 40°C, gęstości w 15°C, liczby kwasowej, zawartości siarki, temperatury zapłonu, temperatury zablokowania zimnego filtra oraz stabilności oksydacyjnej. Wykazano jednakże, że próbki te nie spełniały wymogu dotyczącego zawartości zanieczyszczeń stałych.

3. Biorąc pod uwagę wartości większości wyróżników badanego oleju napędowego, wykazano, że 5-procentowy dodatek otrzymanych estrów metylowych w niewielkim stopniu przyczynił się do zmiany właściwości fizyczno-chemicznych sporządzonych mieszanin, natomiast 20-procentowy – spowodował zwiększenie wartości badanych parametrów. Generalnie stwierdzono także, iż jedynym wyróżnikiem dyskwalifikującym wykorzystanie tych próbek jako paliwa do silników o zapłonie samoczynnym była zbyt duża zawartość zanieczyszczeń.

Literatura

- Ackman, R. G. (1991). Application of thin-layer chromatography to lipid separation: neutral lipids. Chapter 3. W: E. G. Perkins (red.), *Analyses of fats, oils and derivatives* (s. 60–82). Champaign, Illinois: AOCS Press.
- Biernat, K. (2007). Techniczne i środowiskowe uwarunkowania wykorzystania biomasy do celów energetycznych. *Ochr. Środ. Zasob. Nat.*, 33, 9–16.
- Bocheński, C. I. (2003). Biodiesel – paliwo rolnicze. Warszawa: Wyd. SGGW.
- Bocheński, C. I., Bocheńska, A. (2005). Badania mieszaniny oleju napędowego z estrami metylowymi oleju rzepakowego. *Motrol*, 7, 24–34.
- Buczek, B., Czepirski, L. (2004). Applicability of used rapeseed oil for production of biodiesel. *Int. News Fats Oils Relat. Mater.*, 15, 3, 186–188.
- Ciach, R. (2013). Koncepcje zmian w gospodarce Niemiec. *Czysta Energia*, 147, 11, 24–26.

Ambrosewicz-Walacik, M., Piętaś, A., Wierzbicki, S., Tańska, M., Stripling, T., Duda, K. (2015). Możliwość wykorzystania metyloowych estrów lniankowych i gorczycowych oraz ich mieszanin z olejem napędowym jako paliw do silników o zapłonie samoczynnym. *Nauka Przyr. Technol.*, 9, 1, #5. DOI: 10.17306/J.NPT.2015.1.5

- 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. (Tekst mający znaczenie dla EOG). (2009). *Dz.U.*, L, 140, 16–22.
- Jakóbiec, J., Ambrozik, A. (2008). Wybrane właściwości fizykochemiczne i użytkowe estrów metyloowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego jako paliwa silnikowego. *Inż. Roln.*, 107, 9, 107–115.
- Jankowski, K., Budzyński, W. (2003). Energy potential of oilseed crops. *Electr. J. Pol. Agric. Univ. Ser. Agron.*, 6, 2, #3. Pozyskano z: www.ejpau.media.pl/volume6/issue2/agronomy/art-03.html
- Kaczmarek, S., Krawczyk, R. (2007). Przydatność herbicydów w zwalczaniu chwastów w lniance ozimej. *Prog. Plant Prot. / Post. Ochr. Rośl.*, 47, 3, 129–132.
- Kotowski, W. (2004). Z przetworzonych tłuszczów. *Agroenergetyka*, 3, 9.
- Lauterwasser, F. (2009). Development of high performance heavy duty engine oils. Chevron Oronite LLC.
- Olesiak, S., Stępień, Z. (2008). Zagadnienia smarności ciekłych paliw silnikowych. *Czas. Tech. Mech.*, 105, 7, 251–263.
- Orliński, P., Wojs, M. K., Orliński, S. (2013). The effect of diesel fuel mixture and camelina oil ester on the process of fuel injection in traction engine. *J. KONES Powertrain Transp.*, 20, 1, 255–261.
- Piętaś, A., Duda, K., Chraplewska, N., Ambrosewicz, M., Struś, M. (2013). The properties of mixtures of FAEE, diesel and ethanol used to power CI engines. *J. KONES Powertrain Transp.*, 20, 4, 341–347.
- PN-EN 116. (2001). Oleje napędowe i oleje opałowe lekkie. Oznaczanie temperatury zablokowania zimnego filtra. Warszawa: PKN.
- PN-EN 590. (2009). Paliwa do pojazdów samochodowych. Oleje napędowe. Wymagania i metody badań. Warszawa: PKN.
- PN-EN 12662. (2009). Ciekłe przetwory naftowe. Oznaczanie zawartości zanieczyszczeń w średnich destylatach. Warszawa: PKN.
- PN-EN 14104. (2004). Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów. Estry metyloowe kwasów tłuszczowych (FAME). Oznaczanie liczby kwasowej. Warszawa: PKN.
- PN-EN 14112. (2004). Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów. Estry metyloowe kwasów tłuszczowych (FAME). Oznaczanie stabilności oksydacyjnej (test przyspieszonego utleniania). Warszawa: PKN.
- PN-EN 14214. (2012). Paliwa do pojazdów samochodowych. Estry metyloowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla). Wymagania i metody badań. Warszawa: PKN.
- PN-EN ISO 662. (2001). Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie zawartości wody i substancji lotnych. Warszawa: PKN.
- PN-EN ISO 3104. (2004). Przetwory naftowe. Ciecze przezroczyste i nieprzezroczyste. Oznaczanie lepkości kinematycznej i obliczanie lepkości dynamicznej. Warszawa: PKN.
- PN-EN ISO 3675. (2004). Ropa naftowa i ciekłe przetwory naftowe. Laboratoryjne oznaczanie gęstości. Metoda z areometrem. Warszawa: PKN.
- PN-EN ISO 3679. (2007). Oznaczanie temperatury zapłonu. Szybka metoda równowagowa w tyglu zamkniętym. Warszawa: PKN.
- PN-EN ISO 5508. (1996). Analiza estrów metyloowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej. Warszawa: PKN.
- PN-EN ISO 20884. (2012). Przetwory naftowe. Oznaczanie zawartości siarki w paliwach do pojazdów samochodowych. Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z dyspersją fali. Warszawa: PKN.

Ambrosewicz-Walacik, M., Pięta, A., Wierzbicki, S., Tańska, M., Stripling, T., Duda, K. (2015). Możliwości wykorzystania metylowych estrów lniankowych i gorczycowych oraz ich mieszanin z olejem napędowym jako paliw do silników o zapłonie samoczynnym. *Nauka Przyr. Technol.*, 9, 1, #5. DOI: 10.17306/J.NPT.2015.1.5

- PN-ISO 660. (1998). Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości. Warszawa: PKN.
- Ramos, M. J., Fernández, C. M., Casas, A., Rodríguez, L., Pérez, Á. (2009). Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresour. Technol.*, 100, 261–268.
- Rosiak, E. (2012). Rynek oleistych w Polsce. Produkcja rzepaku. *Anal. Rynk. Rynek rzepaku*, stan i perspektywy, 41.
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 22 stycznia 2009 r. w sprawie wymagań jakościowych dla biopaliw ciekłych. (2009). *Dz.U.*, 18, poz. 98.
- Sacha, D. (2010). Zawartość zanieczyszczeń stałych w paliwach do silników Diesla, w aspekcie wymagań stawianych przez Światową Kartę Paliw. *Nafta-Gaz*, 66, 4, 302–306.
- Skrzyńska, E., Wilk, A. (2011). Porównanie właściwości estrów otrzymanych z niskocząsteczkowych alkoholi oraz oleju rzepakowego. *Czas. Tech. Mech.*, 108, 10, 253–267.
- Świtalska, K., Pawlak, S. (2014). D 4.14. Strategia popularyzacji biomasy. Poznań: Wielkopolska Agencja Zarządzania Energią.
- Tańska, M., Rotkiewicz, D., Ambrosewicz-Walacik, M. (2013a). Effect of industrial conditions of heat treatment of rape, mustard, flax and camelina seeds on the quality of oils intended for biodiesel production. *Pol. J. Nat. Sci.*, 28, 4, 449–462.
- Tańska, M., Rotkiewicz, D., Ambrosewicz-Walacik, M. (2013b). Wpływ warunków ogrzewania nasion lnu i lnianki na jakość olejów przeznaczonych do produkcji biodiesla. *Nauka Przyr. Technol.*, 7, 4, #57.
- Ustawa z dnia 27 maja 2011 r. o zmianie ustawy o systemie monitorowania i kontrolowania jakości paliw oraz niektórych innych ustaw. (2011). *Dz.U.*, 153, poz. 902.
- Wolszczak, J., Jakubiec, J. (2010). Właściwości fizykochemiczne i użytkowe biopaliw B50 skomponowanych w wersji letniej i zimowej przeznaczonych do zasilania pojazdów rolniczych. *Inż. Roln.*, 123, 5, 299–309.

POSSIBILITIES OF THE USE OF CAMELINA AND MUSTARD METHYL ESTERS AND THEIR MIXTURES WITH DIESEL AS A FUEL FOR COMPRESSION IGNITION ENGINES

Summary. The aim of the study was to evaluate the use of camelina and mustard methyl esters and their mixtures with diesel (in 95:5 and 80:20 proportion) as fuels for compression ignition engines. Esters prepared with acid-base transesterification process methyl were characterized in terms of the lipid composition, kinematic viscosity at 40°C, density at 15°C, acid value, particulate matter content, sulphur content, flash point, cold filter plugging point and oxidative stability at 110°C. It has been shown that the majority of the analysed methyl esters discriminates, with the exception of the particulate matter content, meet the requirements of PN-EN 14214 (2012). In case of methyl ester and ON mixtures it has been found that the 5% addition of esters slightly contributed to the changes in physic-chemical properties, compared to diesel fuel, while 20% addition resulted in an increase of value of the tested discriminates. In general, it has been also found that the only discriminates disqualifying the usage of those samples as fuels for diesel engines was too high particulate matter content.

Key words: camelina, mustard, oil, methyl esters, diesel fuel, mixtures quality, compression ignition engine

Ambrosewicz-Walacik, M., Piętaś, A., Wierzbicki, S., Tańska, M., Stripling, T., Duda, K. (2015). Możliwości wykorzystania metylowych estrów lniankowych i gorczycowych oraz ich mieszanin z olejem napędowym jako paliw do silników o zapłonie samoczynnym. *Nauka Przyr. Technol.*, 9, 1, #5. DOI: 10.17306/J.NPT.2015.1.5

Adres do korespondencji – Corresponding address:

Marta Ambrosewicz-Walacik, Katedra Mechatroniki i Edukacji Techniczno-Informatycznej, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Słoneczna 46 A, 10-710 Olsztyn, Poland, e-mail: marta.ambrosewicz@uwm.edu.pl

Zaakceptowano do opublikowania – Accepted for publication:

7.10.2014

Do cytowania – For citation:

*Ambrosewicz-Walacik, M., Piętaś, A., Wierzbicki, S., Tańska, M., Stripling, T., Duda, K. (2015). Możliwości wykorzystania metylowych estrów lniankowych i gorczycowych oraz ich mieszanin z olejem napędowym jako paliw do silników o zapłonie samoczynnym. *Nauka Przyr. Technol.*, 9, 1, #5. DOI: 10.17306/J.NPT.2015.1.5*