

Estryfikacja etanolowa i metanolowa w wytwarzaniu biokomponentów i biopaliw do silników o zapłonie samoczynnym

Mieczysław Struś, Mariusz Rewolte

Wstęp

W ostatnich latach obserwuje się przyspieszenie doskonalenia metod konwersji energii. Wzrost zużycia energii związany jest proporcjonalnie z wpływem procesów konwersji na destrukcję środowiska charakteryzującą się smogami, kwaśnymi deszczami, powiększaniem się dziury ozonowej i zwiększaniem się efektu cieplarnianego.

Ponadto ograniczone zasoby paliw kopalnych oraz zwiększająca się degradacja środowiska wymuszają szersze wykorzystanie odnawialnych zasobów i źródeł energii.

Jednym z ważniejszych paliw tego rodzaju do silników o ZS jest biopaliwo, które może być wytwarzane z roślin oleistych i odpadowych tłuszczów odzwierzęcych. Mając na względzie ogromny niewykorzystywany potencjał polskiego rolnictwa i przetwórstwa, wydaje się, że efektywnym rozwiązaniem byłoby zorganizowanie małych lokalnych wytwórni skojarzonych z tłoczniami oleju roślinnego, a także z zakładami przetwórstwa mięsnego, wykorzystując produkty odpadowe.

Dotychczasowe doświadczenie badawcze własne dowodzi, że biopaliwa wytworzone z biomasy (pochodzenia roślinnego i zwierzęcego), których składnikami są węgiel, wodór i tlen, stanowią mogą zasadniczo zamienniki paliw ropopochodnych, bez wprowadzania istotnych zmian w konstrukcji silnika.

Po raz pierwszy olej roślinny (z orzeszków ziemnych) jako paliwo zastosował wynalazca silnika R. Diesel. Silnik napędzany tym biopaliwem prezentowany był na wystawie światowej w Paryżu w 1900 r.

W podstawowym ustawodawstwie europejskim (i polskim) jako biokomponenty paliw do silników o zapłonie samoczynnym oraz jako samoistne paliwa określa się estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych (RME – *Rapeseed Methyl Esters*, FAME – *Fatty Acid Methyl Ester*). W ustawodawstwie zawarto również estry etylowe wyższych kwasów tłuszczowych (REE – *Rapeseed Ethyl Esters*, FAEE – *Fatty Acid Ethyl Esters*). Jednak dla tych estrów etylowych, pomimo stosunkowo ich dużej wartości energetycznej, nie opracowano dotychczas unormowań prawnych w zakresie wymagalnych cech fizykochemicznych.

Większa wartość opałowa estrów etylowych w stosunku do estrów metylowych jest wynikiem reakcji triacylogliceroli (TAG – trójpodstawione estry acylowe glicerolu) z etanolem (podstawnik etylowy) mającym dodatkową grupę CH_2 , w stosunku do metanolu (podstawnik metylowy).

Na rys. 1 przedstawiono schemat transestryfikacji z użyciem metanolu, a na rys. 2 schemat transestryfikacji etanolowej.

Zastosowanie estrów (zarówno metylowych, jak i etylowych) jako paliwa lub jako biokomponentów w znacznym stopniu

Streszczenie: W publikacji opisano nowatorską metodę wytwarzania estrów etylowych, a także estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych jako biokomponentów paliw do silników o zapłonie samoczynnym oraz jako samoistnych paliw.

Przedstawiono właściwości fizykochemiczne estrów etylowych, a także istotne różnice procesów niecałkowitego spalania estrów etylowych i metylowych w aspekcie toksycznych substancji, np. rodników formaldehydu.

Opisano proces wytwarzania estrów etylowych i metylowych z tłuszczów roślinnych, zwierzęcych oraz ich mieszanin, dokonywany w mobilnej instalacji zabudowanej na samochodzie ciężarowym Star 266.

Wykazano istotne różnice procesu odparowania nadmiaru metanolu i etanolu, który wpływa na jakość estrowego produktu finalnego.

Wykazano możliwości wytwarzania biopaliwa II generacji całkowicie odnawialnego w mobilnych instalacjach, zapewniających uniwersalność lokalizacji i obniżenie kosztów produkcji.

🇬🇧 MANUFACTURE OF BIO-COMPONENTS AND BIOFUELS FOR DIESEL ENGINES BY USING ETHANOL AND METHANOL ESTERIFICATION

This paper presents a new method of the ethyl esters and fatty acid methyl esters production, as biocomponents for diesel engines fuel and also as fuel itself.

Physicochemical properties of the ethyl esters, as well as important differences between ethyl and methyl esters incomplete combustion processes in the context of toxic substances eg. radicals formaldehyde, are presented in this paper.

It also explains the process for preparing the methyl and ethyl esters from vegetable oils, animal oils and their mixtures, carried out in a mobile plant built on the Star 266 truck.

There were significant differences in the process of evaporation of methanol and ethanol excess, which affects the quality of the ester final product.

It also proves the possibility of production of second generation biofuels, which are completely renewable in the mobile refinery systems, providing versatility of location and production costs reduction.

redukuje zawartość sadzy i tlenku węgla w spalinach silników o zapłonie samoczynnym w porównaniu do spalin standardowych paliw węglowodorowych. Dodatkowo redukuje lub cał-

kowicie eliminuje zawartość dwutlenku siarki. Istotną różnicę efektywności zasilania tymi estrami stanowią produkty ich niecałkowitego spalania, które powstają na skutek nieodpowiedniej temperatury i ciśnienia w komorze spalania. W trakcie procesu niecałkowitego spalania estrów metylowych wydzielają się toksyczne substancje, np. rodniki formaldehydu, które nie występują w przypadku niecałkowitego spalania estrów etylowych. Spaliny silników o zapłonie samoczynnym, zasilanych RME, zawierają kilkakrotnie więcej wolnych rodników metylowych niż spaliny silników zasilanych REE.

Wydaje się, że jedynym powodem, dla którego estry metylowe zdominowały rynek ekopaliw w Europie i na świecie, są względy ekonomiczne, metanol bowiem jest tańszy od etanolu. Jednakże postęp w rozwoju nowoczesnych procesów inżynierii chemicznej daje nadzieję na produkcję etanolu w procesach ciągłych, co spowoduje, że w przyszłości prawdopodobnie cena alkoholu etylowego będzie konkurencyjna do obecnej ceny metanolu.

Powyższe argumenty, a także niewielka liczba światowych doniesień w literaturze, przemawiają za prowadzeniem intensywnych prac dotyczących wytwarzania i kształtowania właściwości wieloskładnikowych biopaliw z użyciem estrów etylowych zamiast metylowych.

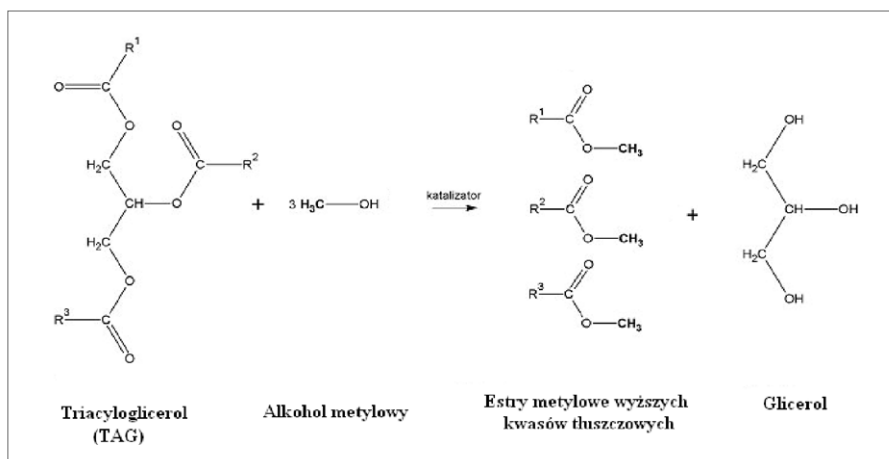
1. Instalacja estryfikacji

Badania procesów wytwarzania estrów metylowych i etylowych z tłuszczów roślinnych, zwierzęcych oraz ich mieszanin dokonuje się m.in. na specjalnie zaprojektowanej, doświadczalnej mobilnej instalacji, zabudowanej na samochodzie ciężarowo-terenowym Star 266.

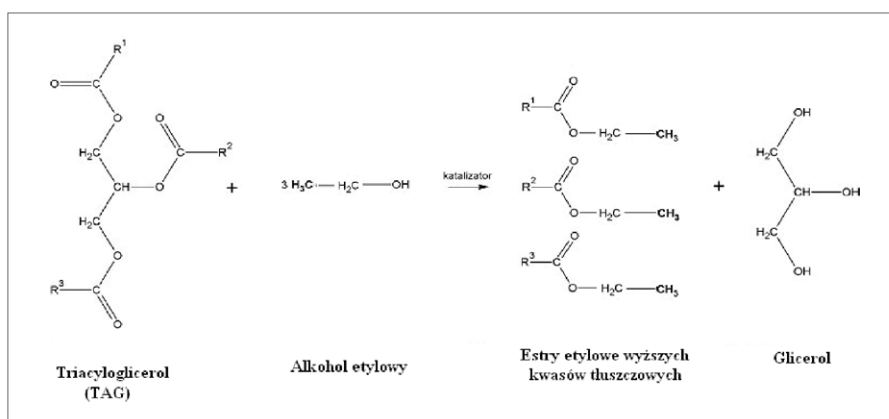
Możliwość przemieszczania się wytwórni paliw np. do miejsc składowania surowca to dodatkowy atut utylitarne go wykorzystania wyników prowadzonych prac. Instalacja mobilna może być zasilana energetycznie z siłowni, którą stanowi silnik spalinowy o ZS i/lub wyposażona we własny agregat prądotwórczy.

Schemat technologiczny jednostopniowego procesu transestryfikacji przedstawiono na rys. 3.

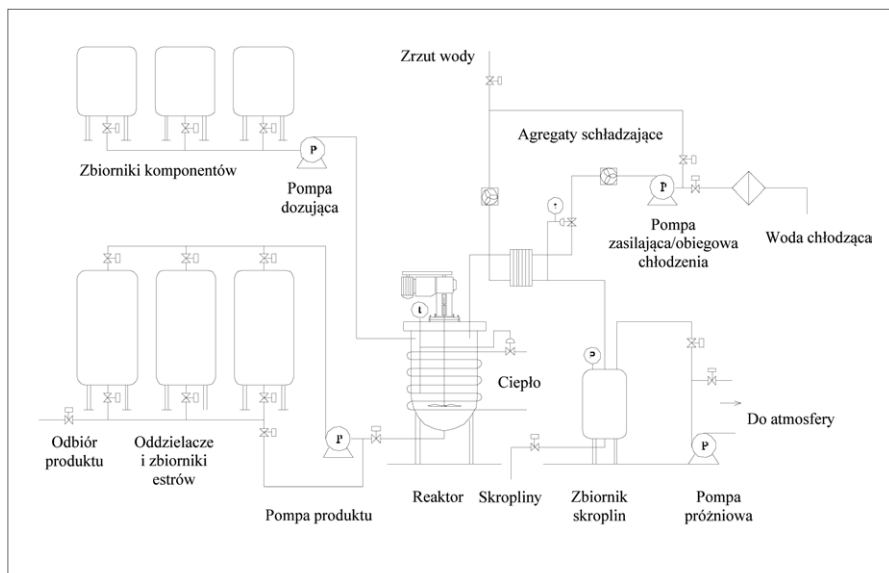
Początkową fazą procesu, po przygotowaniu instalacji do pracy i dostarczeniu mediów, jest wstępne podgrzanie



Rys. 1. Schemat transestryfikacji z użyciem metanolu



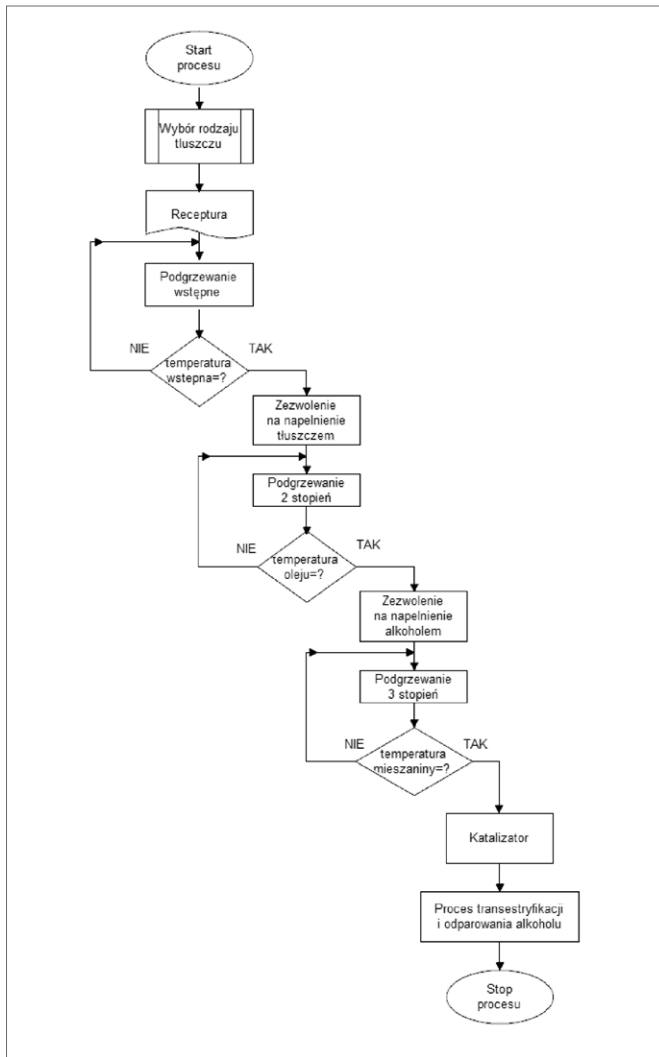
Rys. 2. Schemat transestryfikacji z użyciem etanolu



Rys. 3. Schemat technologiczny instalacji estryfikacji

reaktora do wcześniej zadanej wartości temperatury. Spełnienie tego warunku umożliwia załączenie pompy poprzez sterownik i napełnienie reaktora tłuszczem. Wartość temperatury wstępnego podgrzania reaktora jest uwarunkowana

rodzajem surowca, który jest wykorzystywany do reakcji estryfikacji. Kolejnym krokiem jest osiągnięcie wartości temperatury reaktora wynikającej z receptury zależnej od rodzaju surowca. Gdy warunek ten jest spełniony, sterownik



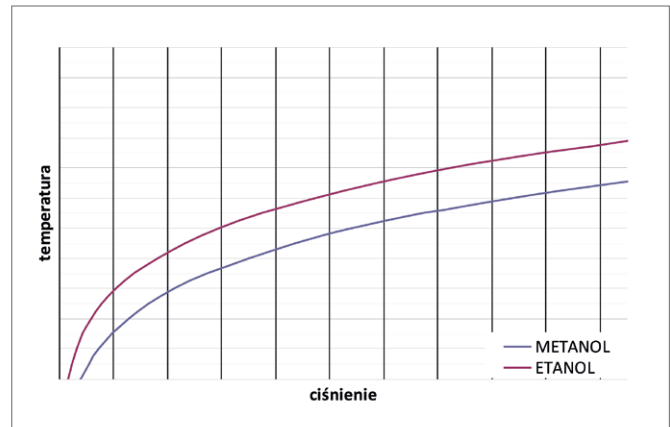
Rys. 4. Algorytm procesu technologicznego estryfikacji

zgłasza gotowość/żądanie dozowania alkoholu do reaktora. Po dostarczeniu alkoholu następuje proces doprowadzania ciepła do uzyskania kolejnej wartości temperatury zadanej. Ostatnim etapem dozowania do reaktora składników jest dostarczenie katalizatora. Doprowadzenie ciepła do mieszaniny, umożliwiające uzyskanie zadanej temperatury, zapewnia zaistnienie procesu transestryfikacji. Kolejnym etapem technologii jest proces odzysku alkoholu z mieszaniny poreakcyjnej, realizowany przez procesor sterujący elementami wykonawczymi wg odpowiedniego algorytmu. Algorytm ten uzależniony jest od charakteru i rodzaju składników tłuszczów i alkoholu. Opary alkoholu skraplane w wymienniku płytowym odprowadzane są do zbiornika skroplin, a mieszanina poreakcyjna do rozdzielacza fazy estrowej i glicerynowej.

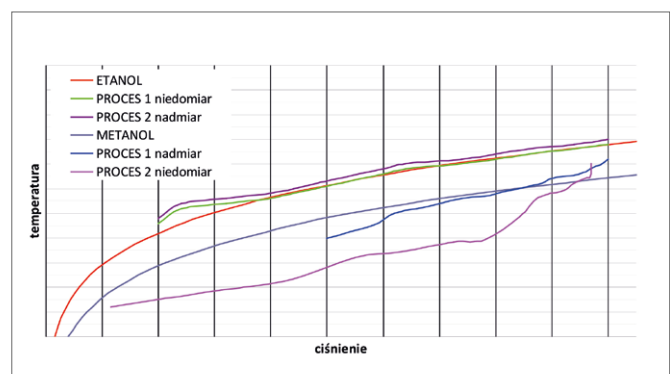
Schemat procesu technologicznego przedstawia rys. 4, natomiast na rys. 5 przedstawiono przebiegi odparowania metanolu i etanolu.

Jakość reakcji transestryfikacji i związany z nią proces odparowania alkoholu uzależnione są od stężenia tłuszczów i alkoholu w mieszaninie reakcyjnej.

Na rys. 6 przedstawiono zależności ciśnienia i temperatury oparów dla reakcji transestryfikacji i odparowania z nadmiarem i niedomiarem alkoholi.



Rys. 5. Stechiometryczne charakterystyki odparowania metanolu i etanolu



Rys. 6. Przebiegi procesów odparowania dla etanolu i metanolu

Z analizy wykresów wynika, że:

- w przypadku nadmiaru metanolu proces jego odparowania przebiega dynamicznie i uwalnianie się cząstek tego alkoholu przebiega stosunkowo łatwo. W przypadku niedomiaru odparowanie przebiega w temperaturze niższej, niż wynika to ze stechiometrycznej krzywej parowania metanolu, a proces odparowania przebiega dłużej;
- w przypadku nadmiaru etanolu proces jego odparowania przebiega w temperaturze wyższej, niż wynika to ze stechiometrycznej krzywej parowania tego alkoholu.

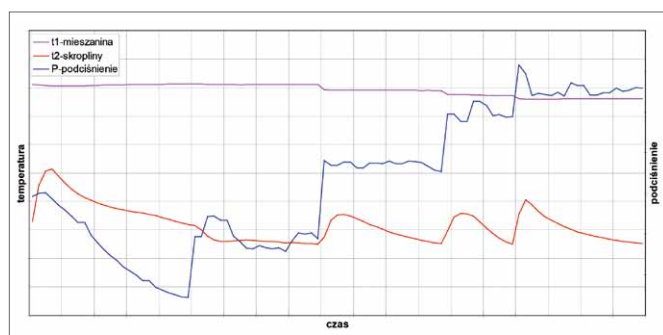
Czas procesu odparowania dla przypadków z nadmiarem i niedomiarem etanolu jest niemal identyczny. Proces odparowania etanolu odbywa się cyklicznie w określonych przedziałach temperatury i ciśnienia. W ramach tych cykli stwierdzono dużą intensywność parowania. Należy zaznaczyć, że w momencie zaistnienia parowania do reaktora przestaje być doprowadzane ciepło, a zmianę intensywności tego parowania dokonujemy zmianą wartości podciśnienia.

Na rys. 7 przedstawiono zależności temperatury mieszaniny i skroplin w odniesieniu do czasu trwania procesu parowania i podciśnienia panującego w reaktorze. Wykres obejmuje zakres temperatury w przedziale 349–354 K i zakres wartości podciśnienia od 0 do –35 kPa.

Z rys. 7 wynika, że proces parowania w początkowej fazie jest bardzo intensywny, następuje wówczas znaczny wzrost temperatury skroplin. Realizacja tego procesu w przedziałach czaso-

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne estrów etylowych wyższych kwasów tłuszczowych

Rodzaj oznaczenia	Próba					
	1	2	3	4	5	6
Gęstość w 15°C [kg/dm ³]	0,876	0,878	0,876	0,876	0,877	0,876
Gęstość w 20°C [kg/dm ³]	0,873	0,874	0,875	0,873	0,874	0,873
Indeks cetanowy [-]	49	49,5	49	48,5	49	49
Lepkość kinematyczna [mm ² /s]	4,53	4,54	4,52	4,54	4,53	4,54
Temperatura zapłonu [°C]	135	133	134	136	135	135
Temperatura mętnienia [°C]	-12	-13	-12	-12	-12	-13
Temperatura krzepnięcia [°C]	-24	-25	-24	-24	-24	-25
Temperatura zablokowania zimnego filtra [°C]	-13	-13	-13	-13	-13	-13
Zawartość wody [mg/kg]	50	50	51	52	49	50
Zawartość ciał obcych	nie zawiera	nie zawiera	nie zawiera	nie zawiera	nie zawiera	nie zawiera
Skład frakcyjny	do 250°C	0	0	0	0	0
	do 350°C	90	90	90	90	90
	do 370°C	-	-	-	-	-
Zawartość siarki	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Badania korodujące	1a	1a	1a	1a	1a	1a



Rys. 7. Charakterystyka zależności intensywności parowania od podciśnienia w reaktorze

wych, których wartości są różne dla określonych przedziałów temperatur, powoduje spowolnienie procesu parowania i co za tym idzie, spadek temperatury skroplin.

2. Właściwości fizykochemiczne estrów etylowych wyższych kwasów tłuszczowych (REE)

Określenie właściwości fizykochemicznych estrów etylowych wyższych kwasów tłuszczowych (REE) wykonano za pomocą badań laboratoryjnych, zgodnie z odpowiednimi normami, w tym PN/EN 14214.

Badania prowadzono na sześciu losowo wybranych materiałach badawczych wytworzonych estrów oleju rzepakowego o pojemności 1000 dm³ każda. Parametry próbek zostały przedstawione w tabeli 1, a porównanie parametrów w odniesieniu do normy PN/EN 14214 w tabeli 2.

Analiza właściwości fizykochemicznych estrów etylowych wskazuje na bardzo korzystne ich właściwości energetyczne i proekologiczne, przy spełnieniu innych wymogów stawianych biokomponentom do tłokowych silników o zapłonie samoczynnym.

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne REE w odniesieniu do normy PN-EN 14214

Rodzaj oznaczenia	Wynik	Wymagania dla RME wg PN-EN 14214
Gęstość w 15°C [kg/dm ³]	0,877	0,86–0,90
Gęstość w 20°C [kg/dm ³]	0,874	-
Indeks cetanowy [-]	49	
Lepkość kinematyczna [mm ² /s]	4,53	3,5–5,0
Temperatura zapłonu [°C]	134,7	min. 101
Temperatura mętnienia [°C]	-12,3	-
Temperatura krzepnięcia [°C]	-24,3	-
Temperatura zablokowania zimnego filtra [°C]	-13	-
Zawartość wody [mg/kg]	50,3	500
Zawartość stałych ciał obcych, max	nie zawiera	24
Odporność oksydacyjna 110°C [h]	9	
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	0,3	0,5
Liczba jodowa [g I ₂ /100g]	105	120
Zawartość kwasu linolenowego [% m/m]	9	
Zawartość estrów wielonienasyconych [% m/m]	0,5	
Zawartość etanolu [% m/m]	0,17	0,17
Zawartość całkowita gliceryny [% m/m], max	0,22	0,25
Zawartość potasu [mg/kg]	4	
Zawartość fosforu [mg/kg], max	10	10
Badanie korozyjności 3h w 50°C	1a	1
Zawartość siarki [mg/kg], max	<10	<10
Zawartość estrów etylowych WKT [% m/m], min	99,5	96,5

Na podstawie badań i pomiarów z przeprowadzanych reakcji, z wykorzystaniem różnych komponentów niezbędnych do wytwarzania estrów metylowych i etylowych, powstała baza danych parametrów, które są uwzględniane przy procesie odparowania alkoholu.

Ważnym czynnikiem jest jakość tłuszczów wykorzystywanych do procesu. Proporcje ilościowe tłuszczów, alkoholu i katalizatora uzyskuje się bezpośrednio z panelu po wprowadzeniu ilości dostępnego dozowania oleju lub alkoholu. Sterownik dopasowuje parametry algorytmu pracy zależnie od komponentów wykorzystywanych w procesie. Tak zorganizowany proces umożliwia wytwarzanie estrów w mobilnej instalacji obsługiwanej przez operatora bez wykształcenia chemicznego, a nawet technicznego. Operator wykonuje czynności zgodnie z instrukcją obsługi i komunikatami pojawiającymi się na panelu sterującym. Dzięki temu jest zapewniona całkowita kontrola nad procesem estryfikacji.

Z dotychczasowych doświadczeń wynika, że proces produkcji estrów metylowych jest prostszy w sterowaniu i wymaga mniejszych nakładów energetycznych. Należy jednakże uwzględnić fakt, że obok silnie toksycznych właściwości alkoholu metylowego nie jest on produkowany w Polsce.

3. Wnioski


Bardzo korzystne właściwości fizykochemiczne estrów etylowych wyższych kwasów tłuszczowych uzyskane z olejów roślin-

nych i tłuszczów odzwierzęcych w stosunku do estrów metylowych wykazują, że istnieje możliwość wytwarzania biopaliwa II generacji, całkowicie odnawialnego, które można szeroko wykorzystywać m.in. w transporcie, rolnictwie, do celów ogrzewania, produkcji energii elektrycznej.

Możliwość prowadzenia procesów estryfikacji etanolowej w mobilnych instalacjach zapewnia uniwersalność lokalizacji i stwarza szansę na obniżenie kosztów produkcji zwłaszcza dla rolników i przetwórców.

Literatura

- [1] STRUŚ M.: *Ocena wpływu biopaliw na wybrane właściwości eksploatacyjne silników o zapłonie samoczynnym*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2012.
- [2] STRUŚ M.: *Reduction of toxic emissions by using three-component biofuel*. Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 20, 2011.
- [3] STRUŚ M.: *Paliwa roślinne do silników o ZS i eksploatacja zespołów napędowych – wybrane problemy*. Wyższa Szkoła Oficerska Wojsk Lądowych, Wrocław 2003.
- [4] Sitnik L.: *Ekopaliwa silnikowe*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2004.

 dr hab. inż. Mieczysław Struś, mgr inż. Mariusz Rewolte

artykuł recenzowany