

TEMPERATURE EFFECT ON KINEMATIC VISCOSITY OF ANIMAL FATS, VEGETABLE OILS AND ITS TRANSESTERIFICATION PRODUCTS

Summary

In the study the changes in viscosity of animal fats, vegetable oils and products after esterification reaction were analyzed. Test was carried out at temperature between 5 to 60°C. It was found that the viscosity of methyl esters at investigated range of temperatures is less flexible than the rest of the tested materials. A test methodology was proposed to analyze the problem of improvement of the physical parameters of these materials as liquid fuel.

ZALEŻNOŚĆ TEMPERATUROWA LEPKOŚCI KINEMATYCZNEJ TŁUSZCZÓW ZWIERZĘCYCH, OLEJÓW ROŚLINNYCH ORAZ PRODUKTÓW REAKCJI TRANSESTRYFIKACJI

Streszczenie

W badaniach przeprowadzono analizę zmiany lepkości tłuszczów zwierzęcych oraz olejów roślinnych i produktów powstających w wyniku reakcji estryfikacji niskotemperaturowej w przedziale temperaturowym od 5 do 60°C. Stwierdzono, że lepkość estrów metylowych w badanym zakresie temperatur cechuje się mniejszą elastycznością niż pozostałe badane substancje. Na podstawie zebranych wyników badań i zaobserwowanych zjawisk zaproponowano metodykę badań, służącą do analizie problemu poprawy parametrów fizycznych tych substancji jako paliw płynnych.

1. Wstęp

Tłuszcze zwierzęce, jak i oleje roślinne zbudowane są głównie ze związków organicznych zwanych triacyloglicerolami, składającymi się z glicerolu i przyłączonych do niego wiązaniami estrowymi trzech cząsteczek kwasów tłuszczowych o różnych długościach łańcucha, które decydują o właściwościach fizycznych tłuszczu [1]. Dowiedziono, że mogą one zarówno w czystej postaci [2, 3, 4], jak i po przeestryfikowaniu [5] stanowić paliwo do silników wysokoprężnych. Znane są również technologie wytwarzania w gospodarstwach rolnych estrów metylowych [6], których jakość pozwala na stosowanie ich w charakterze paliwa alternatywnego do oleju napędowego [7]. Należy również rozważyć zastosowanie jako surowca tłuszczów odpadowych, a szczególnie olejów posmażalniczych. Sądząc po ich właściwościach fizykochemicznych, mogą być one wykorzystane do wytwarzania biopaliw [8]. Parametry estrów metylowych z tego rodzaju tłuszczów niczym nie odbiegają od tych, otrzymywanych z czystego oleju roślinnego [9, 10, 11, 12].

W wyniku transestryfikacji tłuszczów różnego pochodzenia metanolem otrzymuje się dwie fazy: estrową i glicerynową [13]. Faza estrowa może być samoistnym paliwem do silników wysokoprężnych [14], natomiast faza glicerynowa musi przejść dodatkowe procesy chemiczne [15, 16, 17]. Zarówno tłuszcze, jak i faza estrowa oraz glicerynowa jako produkty ich transestryfikacji są wysoce energetycznym materiałem, o czym świadczy ich wartość opałowa [8, 18]. W pewnych przedziałach temperaturowych tłuszcze zwierzęce i produkty poreakcyjne można uznać jako paliwa płynne [19, 20]. Przedział ten jednak w głównej mierze zależy od budowy molekularnej kwasów tłuszczowych [21]. Parametrem dobrze charakteryzującym substancje płynne jest krzywa lepkości, która w zależności od rodzaju płynu przebiega inaczej w określonym przedziale temperatur [22].

W literaturze naukowej brakuje informacji na temat zmiany lepkości tłuszczów oraz ich produktów transestryfikacji względem temperatury. Prowadzone badania przez Cieślakow-

skiego w 2006 roku [19], następnie Golimowskiego w 2008 [23] estrów metylowych różnego pochodzenia oraz fazy glicerynowej z oleju rzepakowego nie dają pełnego obrazu zmiany tego parametru w badanych przedziałach temperaturowych. Mowa tu o różnych substancjach, podobnie jak w przypadku porównania oleju roślinnego do oleju napędowego, gdzie przebiegi krzywych lepkości różnią się [22]. Należy więc dokonać analizy tego zjawiska na surowych tłuszczach oraz produktach ich transestryfikacji metanolem oraz porównać zebrane wyniki.

2. Metodyka badań

Badano następujące tłuszcze: rafinowany olej rzepakowy, olej posmażalniczy, tłuszcz dużych zwierząt rzeźnych, tłuszcz drobiowy oraz fazy estrowe i glicerynowe, które powstały w wyniku poddania ww. tłuszczów procesowi transestryfikacji niskotemperaturowej w specjalnie do tego przygotowanych estryfikatorach [23]. Proces transestryfikacji prowadzono w ściśle określonych warunkach: temperatura reakcji wynosiła 35°C, zastosowano hydrauliczny system mieszania, przyjęto stosunek molowy tłuszcz: alkohol metylowy 1:6, oraz dodano 1,7% m/m katalizatora alkalicznego (KOH).

Próby tłuszczów w ilości 8 kg, każdorazowo pobierano z beczki uprzednio podgrzewając i ujednolicając całą masę tłuszczu. Dla każdego rodzaju badanych tłuszczów ustalono skład kwasów tłuszczowych (tab. 2). Estrы metylowe poddano analizie parametrycznej, gdzie określono zgodnie z normą: temperaturę zapłonu (ISO 2592), gęstość (PN-EN ISO 3675), temperaturę blokady zimnego filtra (CFPP) (PN-EN 116), zawartość mono-, di, triacylogliceroli oraz glicerolu wolnego (PN-EN 14105). Wyniki zestawiono w tab. 2. Każdą pobraną próbę wprowadzano do wiskozymetru rotacyjnego. Analiza trwała 3 godziny (czas potrzebny na schłodzenie próby) i polegała na rejestracji w równych odstępach czasowych 1000 punktów pomiarowych lepkości dynamicznej w przypadkowych temperaturach z dokładnością 0,1°C. Próby po wprowadzeniu do aparatu pomiarowego w pierwszej kolejności zosta-

ły podgrzane do temperatury 60°C, a następnie chłodzone do 5°C lub do zatrzymania się wiskozymetru z powodu skrzepnięcia próby. Na podstawie zebranych danych i gęstości badanych substancji obliczono lepkość kinematyczną. Wyniki zestawiono co jeden stopień w przedziale temperatur od 60 do 5°C. Zebrane wyniki badań poddane zostały analizie statystycznej. Określono odchylenie standardowe i rozstęp (różnica pomiędzy wartością minimalną a maksymalną określanego parametru, co świadczy o poziomie zależności badanego parametru od temperatury).

3. Wyniki badań

W pierwszej kolejności dokonano analizy parametrycznej tłuszczów (tab. 1). Analizując wyniki można stwierdzić, że wzrost udziału kwasów nienasyconych wpływa bezpośrednio

na temperaturę blokady zimnego filtra (CFPP), jednego z parametrów temperaturowych analizowanych substancji. Zważywszy na niską temperaturę prowadzenia reakcji transestryfikacji udział cząsteczek nieprzereagowanych był zbliżony zarówno w przypadku tłuszczów zwierzęcych, jak oleju. Sądząc po wysokiej temperaturze krzepnięcia tłuszczów zwierzęcych można przypuszczać, że prowadzenie reakcji w tak niskich temperaturach będzie miało wpływ na poziom przereagowania tłuszczu.

Na rys. 1 zestawiono krzywe lepkości badanych tłuszczów i produktów poreakcyjnych, z których wynika, że w temperaturze ok. 35°C lepkość tłuszczu jest zbliżona niezależnie od rodzaju i pochodzenia. W następnej kolejności poddano analizie parametrycznej estry metylowe otrzymane w wyniku reakcji transestryfikacji (tab. 2).

Tab. 1. Parametry fizykochemiczne tłuszczów użytych do badań

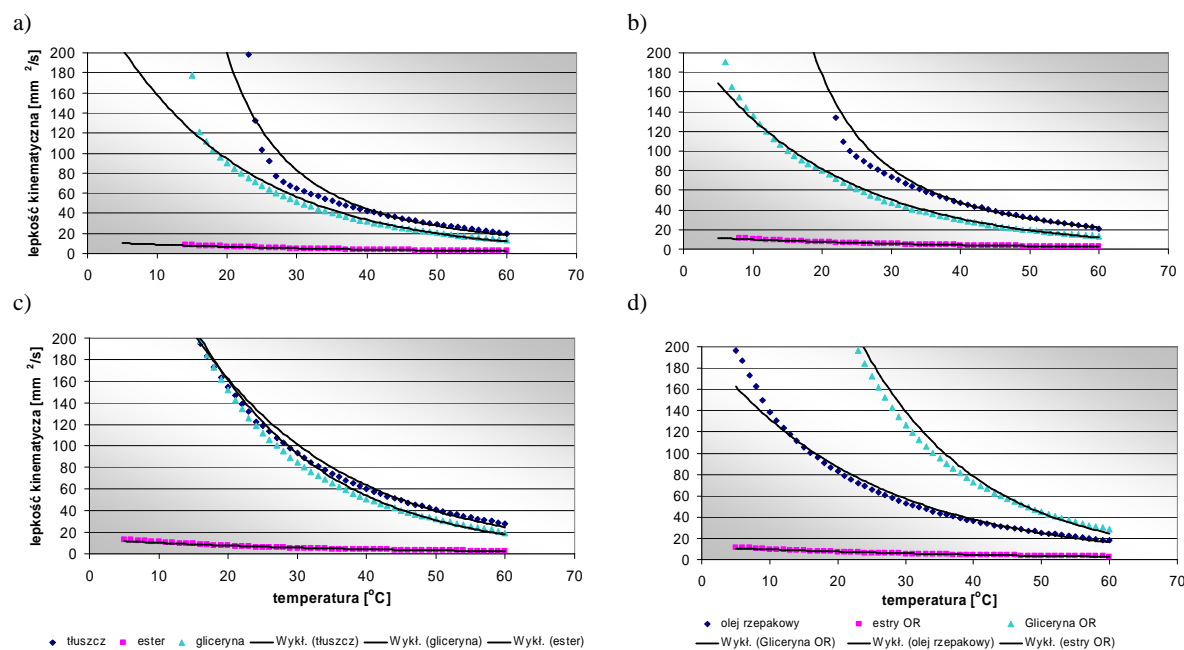
Table 1. Characteristics of used fats

Parametry fizykochemiczne	Jednostka	Olej posmażalniczy	Tłuszcz dużych zwierząt rzeźnych	Tłuszcz drobiowy
Liczba kwasowa	mgKOH g ⁻¹	2,6	7,3	4,7
Gęstość w 20°C	kg m ⁻³	912	915	914
Kwasy tłuszczowe:	%	97,7	97,51	98,18
Nasycone	%	8,62	48,04	36,15
Mononienasycone	%	67,47	44,02	43,63
Wielonienasycone	%	21,61	5,45	18,4

Tab. 2. Parametry fizykochemiczne estrów metylowych otrzymanych z badanych tłuszczów

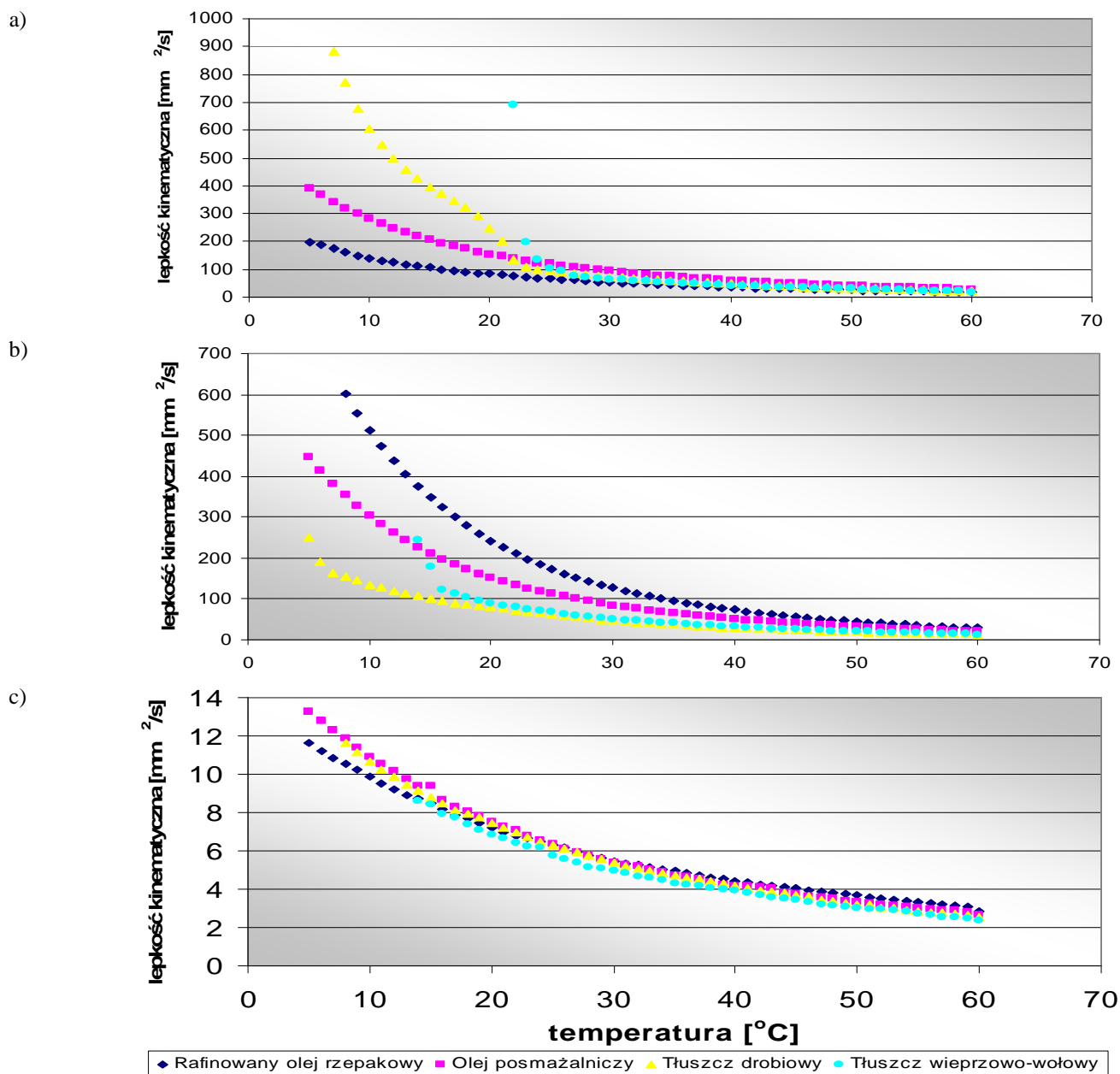
Table 2. Characteristics of methyl esters obtained from used fats

Parametry fizykochemiczne	Jednostka	Estry metylowe z		
		Olej posmażalniczy	Tłuszcz dużych zwierząt rzeźnych	Tłuszcz drobiowy
Temperatura zapłonu	°C	113	177	184
Gęstość w 20°C	kg m ⁻³	878	858	869
CFPP	°C	-5	11	5
Części nieprzereagowane	%	0,32	0,36	0,99
Triacyloglicerole	%	0,02	0,12	0,81
Diacyloglicerole	%	0,06	0,08	0,10
Monoacyloglicerole	%	0,24	0,16	0,08



Rys. 1. Krzywe lepkości kinematycznej badanych substratów i produktów transestryfikacji: a) tłuszcz dużych zwierząt rzeźnych, b) tłuszcz drobiowy, c) olej posmażalniczy, d) rafinowany olej rzepakowy (OR)

Fig. 1. Kinematic viscosity curve of the tested substrates and its transesterification products: a) fat of large animals (lard), b) poultry fat, c) fried oil, d) refined rapeseed oil



Rys. 2. Porównanie krzywych lepkości: a) tłuszczu, b) faz glicerynowych, c) faz estrowych
 Fig. 2. Comparison of viscosity curves: a) fat, b) glycerol phase, c) methyl ester phase

Rodzaj tłuszczu, a dokładniej jego skład frakcyjny wpływa na przebieg krzywej lepkości, co świadczy o konieczności znormalizowania tego parametru. Tłuszcze surowe oraz faza glicerynowa, która z nich powstała, różnią się względem siebie, natomiast lepkość wszystkich badanych estrów metylo- wych jest zbliżona (rys. 2).

Estry metylowe uważa się za paliwo alternatywne w stosunku do oleju napędowego. Zmiana lepkości względem temperatury to potwierdza, gdyż w badanym przedziale temperatur zaobserwowano zmianę lepkości w niewielkim stopniu w porównaniu do pozostałych badanych substancji. Praca pojazdów rolniczych odbywa się w różnych warunkach atmosferycznych, czyli różnych temperaturach, co wpływać będzie na właściwości tych paliw. Analizując pozostałe produkty oczywiście jest, że duża zależność tego parametru od temperatury wyklucza te substancje jako paliwa pędne bez wcześniejszego przygotowania systemu zasilającego silnik wysokoprężny. Na podstawie wyznaczonych krzywych lepkości tłuszczów zwierzęcych i oleju posmażalniczego (rys. 2), zaobserwowano

podobieństwo rozkładu tego parametru względem temperatury w badanym przedziale 30-60°C. Na podstawie przeprowadzonych badań lepkości tłuszczów można stwierdzić, że badany parametr powyżej 30°C nie jest zależny od rodzaju tłuszczu.

Tab. 3 charakteryzuje przyrost lepkości wraz ze spadkiem temperatury. Liczba pomiarów mniejsza niż 56 świadczy o tym, że próba uległa skrzepnięciu wywołując zatrzymanie wiskozymetru. Można zaobserwować zależność, że im mniejsza liczba pomiarów, tym wyższa temperatura, przy której doszło do zatrzymania aparatu. Zauważa się również, że wartość lepkości i temperatura, w jakiej dochodzi do skrzepnięcia jest zależna od rodzaju tłuszczu. Tłuszcze są zbudowane z różnych kwasów tłuszczowych, których właściwości temperaturowe zależą głównie od ilości wiązań podwójnych w cząsteczce [1], dlatego oprócz temperatury krzepnięcia określa się temperaturę blokady zimnego filtra (CFPP) i temperaturę mętnienia w celu scharakteryzowania w pełni właściwości temperaturowych.

Tab. 3. Wyniki analizy lepkości w temperaturze z przedziału od 5 do 60°C
 Table 3. Results of viscosity analysis at temperature between 5 to 60°C

Rodzaj użytego tłuszczu	Liczba pomiarów *	Wartość średnia, mm ² /s	Minimum	Maksimum	Rozstęp**	Odchylenie standardowe
Faza estrowa						
Tłuszcz drobiowy	53	5,57	2,54	11,61	9,07	2,52
Tłuszcz wołowy	47	4,59	2,39	8,60	6,21	1,75
Olej posmażalniczy	56	6,07	2,67	13,30	10,63	2,98
Olej rzepakowy	56	5,92	2,87	11,64	8,77	2,44
Faza glicerynowa						
Tłuszcz drobiowy	56	60,90	13,27	251,02	237,75	51,16
Tłuszcz wołowy	47	51,46	13,26	242,80	229,54	44,60
Olej posmażalniczy	56	120,10	19,58	446,20	426,62	111,12
Olej rzepakowy	53	163,64	28,35	602,11	573,76	151,24
Analizowane tłuszcze w czystej postaci						
Tłuszcz drobiowy	54	168,58	20,86	884,29	863,43	214,79
Tłuszcz wołowy	39	66,68	19,90	691,50	671,60	108,28
Olej posmażalniczy	56	120,87	27,59	389,16	361,57	96,74
Olej rzepakowy	56	65,18	18,25	196,30	178,05	47,01

* maksymalna liczba pomiarów 56

** rozstęp - wynikająca z różnicy wartości maksymalnej i minimalnej lepkości

Zauważyć można (tab. 3) ścisłą zależność pomiędzy produktami reakcji estyfikacji a tłuszczami zwierzęcymi. Podobne temperatury zatrzymania reometru przy różnych wartościach lepkości od 8,60 mm²/s do nawet 863,43 mm²/s, są potwierdzeniem wpływu profilu kwasów tłuszczowych na produkt poreakcyjny. Wartość odchylenia standardowego, jak również rozstęp świadczą o poziomie zależności lepkości względem temperatury, im te wartości są wyższe, tym skłonność do zmiany tego parametru jest większa. Zależność pomiędzy odchyleniem standardowym a rozstępem jest potwierdzeniem tego zjawiska. Zaobserwowano również dużą zależność pomiędzy średnią, odchyleniem standardowym oraz rozstępem we wszystkich analizowanych fazach glicerynowych i estrach, co również jest potwierdzeniem badanego zjawiska

Na podstawie zgromadzonych wyników zaobserwowano kilka istotnych zależności, które pozwoliły precyzyjnie zinterpretować zmianę lepkości. Opracowana metoda badań oraz sposób interpretacji wyników mogą posłużyć do prowadzenia dalszych badań, w kierunku poprawy właściwości reologicznych tłuszczów i otrzymywanych z nich estrów, co umożliwi ich stosowanie jako paliwa pędnego do silników wysokoprężnych narażonych na oddziaływanie temperatury w zakresach od nawet -30°C do ponad +50°C.

4. Wnioski

1. Lepkość estrów metylowych cechuje się małą zależnością od zmian temperatury, co przemawia za tym, aby estry mogły być uznane za paliwa pędne. Jedynie estry metylowe z tłuszczu zwierzęcego charakteryzują się wysoką temperaturą krzepnięcia, co wymaga prowadzenia dalszych badań nad poprawą tego parametru.
2. Zarówno faza glicerynowa, jak i surowce tłuszczowe charakteryzują się wysoką średnią lepkością, silnie zależną od temperatury, co przemawia za ich zastosowaniem jedynie jako paliwa do stacjonarnych urządzeń grzewczych lub silników spalinowych, pracujących w ogrzewanych pomieszczeniach.
3. Faza glicerynowa, tłuszcze zwierzęce oraz oleje roślin-

ne mają zbliżoną lepkość względem siebie w najwyższej temperaturze prowadzonych badań (60°C). Informacja ta pozwoli na zaprojektowanie uniwersalnego układu energetycznego zasilanego tymi substancjami.

4. Lepkość tłuszczów surowych jest zbliżona do siebie w temperaturze od 35 do 60°C, i w tym przedziale parametr ten może być uznany za porównywalny dla wszystkich rodzajów tłuszczów.

5. Literatura

- [1] Gawęcki J.: Prawda o tłuszczach. Warszawa: Wyd. Instytut Danone – Fundacja Promocji Zdrowego Żywienia, 1997.
- [2] Kumer M. S., Kerihuel A., Belletre J., Tazerout M.: Experimental investigations on the use of preheated animal fat as fuel in a compression ignitron engine. *Renewable Energy*, 30 2005.
- [3] Pasyniuk P.: Alternatywne paliwa silnikowe w polskim rolnictwie. XVI Międzynarodowa Konferencja Naukowa, Instytut Technologiczno-Przyrodniczy oddział Warszawa, 2010.
- [4] Rethbauer J., Krammer K., Prankl H., Worgette M.: Result of the "Rapeoil fuel farm tractor monitoring" project. *Biomass Logistics Technology*, 3 (2009).
- [5] Wyatt V. T., Hess M. A., Dunn R. O., Foglia T. A., Haas M. J., Marmer W. N.: Fuel properties and nitrogen oxide emission level of biodiesel produced from animal fats. *Jaocs*. Vol. 82, No. 8, 2005.
- [6] Frąckowiak P.: Testing of esterification process of rape oil for tractor fuel in the prototype production plants of 400 dm³. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*, 2002, Vol. 47(1).
- [7] Pałowski Z., Wiślicki B., Krzyżanowski R., Zdradowski B.: Paliwo rzepakowe – alternatywy strategiczne. Materiał II Sympozjum. Silniki spalinowe w zastosowaniach wojskowych. Warszawa, 1994.
- [8] Walisiewicz-Niedbalska W., Podkówa W.: Estry metylowe kwasów tłuszczowych z tłuszczów posmażalniczych i zwierzęcych.. *Biopaliwo Gliceryna Pasza z rzepaku*. Pod red. W. Podkówa. Bydgoszcz: Wydawnictwo Uczelniane ATR, 2004.
- [9] Lapuerta M., Herreros J.M., Lyons L.L., Garcia-Contreras R., Briceño Y.: Effect of the alcohol type used in the production of waste cooking oil biodiesel on diesel performance and emissions. *Fuel* 87, 2008, s. 3161-3168.
- [10] Phan A. N., Phan T. M.: Biodiesel production from waste cook-

- ing oils. Fuel 87 (2008) 3490-3496.
- [11] Predojević Z. J.: The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. Fuel 87, 2008., s. 3522-3528.
- [12] Wang Y., Ou S., Liu P., Zhang Z.: Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-steps catalyzed process. Enging Conservat Manage 48 (2007) 184-8.
- [13] Grzybek A.: Technologie transestryfikacji oleju rzepakowego. Biopaliwo Gliceryna Pasza z rzepaku. Pod red. W. PodkóWKi. Bydgoszcz: Wydawnictwo Uczelniane ATR, 2004.
- [14] Bocheński C. I.: Biodiesel Paliwo Rolnicze. Warszawa: Wydawnictwo SGGW, 2003.
- [15] Gąsiorek J., Kozłowski R., Pacanowski S., Kaczmarek M.: Energetyczna niezależność gmin wiejskich. Czysta Energia 7-8, 2006.
- [16] Thompson J. C., He B. B.: Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Production from Multiple Feedstocks. Applied Engineering in Agriculture, 2006, Vol. 22(2), 261-265.
- [17] Walisiewicz-Niebalska W.: Faza Glicerynowa. Biopaliwo Gliceryna Pasza z rzepaku. Pod red. W. PodkóWKi. Bydgoszcz: Wydawnictwo Uczelniane ATR, 2004.
- [18] Golimowska R., Golimowski W.: Ocena wartości opałowej fazy glicerynowej oraz jej mieszanin z biomasą. Problemy Inżynierii Rolniczej, 4(70), 2010.
- [19] Cieślakowski B., Juliszewski T., Mazurkiewicz J., Juliszewski T., Mazurkiewicz: Lepkość kinematyczna biopaliwa i fazy glicerynowej. Inżynieria Rolnicza, 12/2006
- [20] Golimowski W., Nowak A.: Badanie lepkości kinematycznej biopaliw pochodzenia zwierzęcego. Problemy Inżynierii Rolniczej, 4/2008.
- [21] Knothe G., Steidley K.R.: Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. Fuel 84, 2005, s. 1059-1065.
- [22] Szlachta Z.: Zasilanie silników wysokoprężnych paliwami rzepakowymi. Warszawa: WKŁ, 2002.
- [23] Golimowski W., Nowak A., Pawlak S.: Biopaliwa z tłuszczów roślinnych i zwierzęcych. Wybrane aspekty aktualnych uwarunkowań środowiskowych i przyszłościowych technik w produkcji zwierzęcej, 2008, s. 65-72.