

## OGNIWO PALIOWE ZASILANE EMULSJĄ OLEJU RZEPAKOWEGO

Paweł P. Włodarczyk<sup>1</sup>, Barbara Włodarczyk<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Uniwersytet Opolski, Wydział Przyrodniczo-Techniczny, Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, ul. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, e-mail: pawel.wlodarczyk@uni.opole.pl, barbara.wlodarczyk@uni.opole.pl

### STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono badania nad możliwością wykorzystania oleju rzepakowego jako substancji czynnej do zasilania ogniwa paliwowego. W tym celu zbudowano testowe ogniwo paliwowe. Ogniwo zasilano emulcją oleju rzepakowego. Jako detergent zastosowano Syntanol DS-10. Wykorzystano anodę z katalizatorem platynowym oraz katodę z katalizatorem Ni-Co. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 293–333K. Maksymalna uzyskana gęstość prądu wynosiła 2 mA/cm<sup>2</sup>, natomiast maksymalna moc ogniwa 21 mW (dla temp. 333K). Wykazano, więc możliwość bezpośredniego dostarczania oleju rzepakowego (w formie emulsji) na anodę. Uzyskana moc ogniwa była stosunkowo niska, jednak istnieje możliwość zbudowania ogniwa paliwowego zasilanego olejem rzepakowym.

**Słowa kluczowe:** ogniwa paliwowe, elektrootlenianie, olej rzepakowy, wytwarzanie energii elektrycznej, odnawialne źródła energii, inżynieria środowiska

### FUEL CELL POWERED WITH CANOLA OIL EMULSION

#### ABSTRACT

The paper presents possibility of using canola oil as an active substance to fuel cell powering. A prototype fuel cell was built for this purpose. The cell was powered with canola oil emulsion. Syntanol DS-10 was utilized as a detergent. The mesh electrode with Pt catalyst served as an anode, whereas the mesh electrode with Ni-Co catalyst was used as a cathode. The measurements were conducted in the temperature range of 293–333K. The maximum current density reached the level of 2 mA/cm<sup>2</sup>, while the maximum power reached the level of 21 mW (at temp. 333K). Therefore, it was shown that canola oil (in emulsion form) can be delivered directly to the anode. Although the obtained power is low, it is possible to build a fuel cell powered with canola oil.

**Keywords:** fuel cell, electrooxidation, canola oil, electricity production, renewable energy sources, environmental engineering

### WPROWADZENIE

Wzrost gospodarczy wywołuje stały wzrost zapotrzebowania na energię. Wytwarzanie energii bazuje obecnie głównie na węglu, energii jądrowej, ropie naftowej oraz gazie ziemnym. Jednak coraz szerzej wykorzystywane są odnawialne źródła energii. Jednym z urządzeń wykorzystujących takie źródła są ogniwa paliwowe. Cechuje je bardzo wysoka sprawność, która wynika z faktu bezpośredniego wytwarzania energii elektrycznej bez procesów pośrednich takich jak spalanie paliwa [Hoogers 2004, Stolten 2010, O'Hayre i in. 2005]. Ogniwa paliwowe wykorzystujące wodór, hydrazynę, gaz ziemny czy metanol stosowane są w energetyce, sondach i statkach kosmicz-

nych, systemach zasilania awaryjnego, samochodach na wodór itp. [Ehsani i in. 2005, Serov i Kwak 2010; Maynard i Meyers 2000, Stolten 2010] Ponadto nie posiadają części ruchomych (poza osprzętem), cechuje je duża skalowalność, a także zerowy lub niski wpływ na środowisko [Hoogers 2004, O'Hayre i in. 2005, Stolten 2010, Larminie i Dicks 2003]. Ogniwa paliwowe najczęściej zasilane są wodorem. Jednak biorąc pod uwagę cały system (wytwarzanie i kłopotliwe przechowywanie wodoru) rzeczywista sprawność ogniw wodorowych jest znacznie niższa [Hoogers 2004]. Wymusza to zatem stałe poszukiwanie nowych paliw, również paliw odnawialnych [Rifkin 2003, Ross 2006].

Jedną z substancji odnawialnych, która jest coraz częściej wykorzystywana jako paliwo jest olej rzepakowy. Stosowany jest głównie jako alternatywa oleju napędowego lub tylko jako dodatek do biodiesla [Sheehan i in. 1998]. Wszyscy producenci oleju napędowego zatwierdzili paliwo B5 (mieszanka zawierająca 5% oleju pochodzenia roślinnego), część z nich B20 (zawartość 20% oleju pochodzenia roślinnego), a niektórzy również B100 (olej pochodzący w 100% z oleju roślinnego) [Sheehan i in. 1998, Van Gerpen 2005]. Olej rzepakowy jest w pełni biodegradowalny i może być utylizowany w sposób naturalny [Nag i in. 1995, Ma i Hanna 1999].

Należy, więc ustalić możliwość wykorzystania oleju rzepakowego jako paliwa do ogniw paliwowych. Wcześniejsze badania wykazały podstawową możliwość elektrootleniania tego oleju na elektrodzie platynowej [Włodarczyk i Włodarczyk 2015a, Włodarczyk i Włodarczyk 2016a, Włodarczyk i Włodarczyk 2016d]. Praca przedstawia badania dotyczące możliwości bezpośredniego zasilania ogniwa paliwowego olejem rzepakowym. W tym celu opracowano testowe ogniwo paliwowe.

## MATERIAŁY I METODY

W pierwszej kolejności przeanalizowano wcześniejsze wyniki badań autorów dotyczące elektrootleniania pochodnych ropy naftowej oraz olejów roślinnych [Włodarczyk i Włodarczyk 2013, Włodarczyk i Włodarczyk 2015a, Włodarczyk i Włodarczyk 2015d, Włodarczyk i Włodarczyk 2016a, Włodarczyk i Włodarczyk 2016b, Włodarczyk i Włodarczyk 2016c, Włodarczyk i Włodarczyk 2016d, Włodarczyk i Włodarczyk 2016e, Włodarczyk i Włodarczyk 2016f, Włodarczyk i Włodarczyk 2017]. Do dalszych badań, jako substancję czynną, wybrano rafinowany olej rzepakowy.

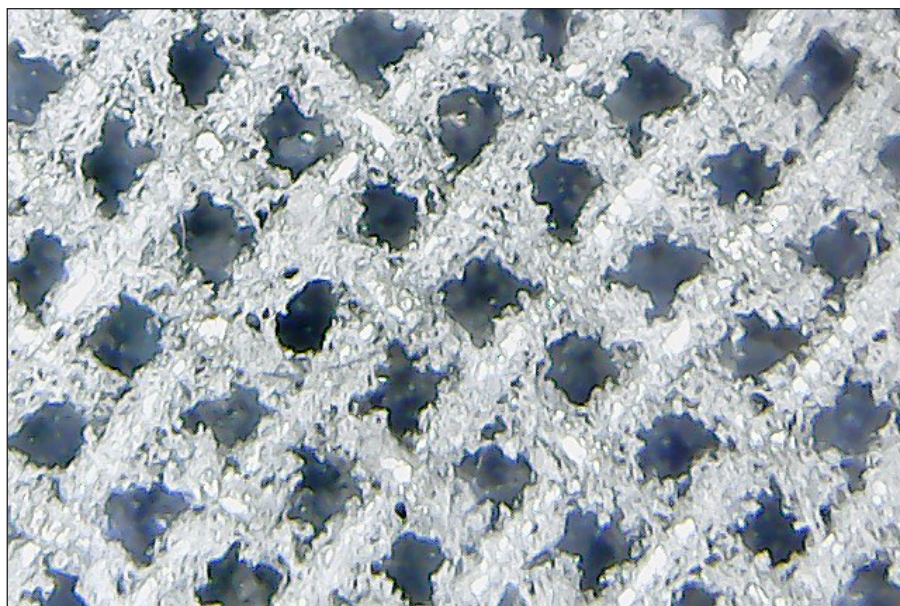
Na podstawie analizy danych z wcześniejszych badań autorów dotyczących oleju rzepakowego wyznaczono zakładaną temperaturę pracy ogniwa oraz stężenia oleju [Włodarczyk i Włodarczyk 2015a, Włodarczyk i Włodarczyk 2016a, Włodarczyk i Włodarczyk 2016d].

Olej rzepakowy, podobnie jak inne oleje, nie przewodzi prądu elektrycznego, a ponadto dostarczanie go bezpośrednio na anodę powoduje trudności z jego elektrootlenianiem. Z tego powodu zdecydowano na wykorzystanie czynnika pośred-

niego – detergentu. Wykorzystanie detergentu umożliwia obniżenie oporów elektrycznych paliwa. Zdecydowano więc, że do elektrody będzie dostarczana emulsja oleju rzepakowego. Emulsja została przygotowana z oleju rzepakowego, wody i detergentu i zmieszana mieszadłem mechanicznym. Prędkość mieszania wynosiła 1200 obr/min. Jako detergent wykorzystano Syntanol DS-10, który wybrano ze względu na znakomite właściwości emulgacyjne, wysoką aktywność powierzchniową i dyspersyjność [Sakharov i in. 1975; Wise i in. 2000; Paraska i Karvan 2010]. Ponadto Syntanol DS-10 jest całkowicie biodegradowalny [Kravchenko i in. 1994; Ignatov i in. 1995]. Czas stabilności emulsji wynosił od 10 minut do 2 godzin, w zależności od temperatury.

Następnie zbudowano testowe ogniwo paliwowe zasilane emulsją oleju rzepakowego. Obudowę ogniwa wykonano ze szkła organicznego, którego głównym składnikiem jest poli(metakrylan metylu) (PMMA). Wybór materiału podyktowany był łatwością obróbki, odpowiednimi właściwościami mechanicznymi oraz przejrzystością (możliwość obserwacji dostarczania emulsji na elektrodę). Ze względu na zalecenia producenta maksymalna temperatura wykorzystania materiału to 353K. Zakres pracy ogniwa testowego ograniczono zatem do temperatury 333K, która wynika również z wcześniejszych badań autorów [Włodarczyk i Włodarczyk 2015a, Włodarczyk i Włodarczyk 2016a, Włodarczyk i Włodarczyk 2016d]. Ściany ogniwa z króćcami wykonano z blachy stalowej o grubości 5mm. Anodę wykonano z siatki srebrnej (około siatki 0,5 x 0,5mm) o zwiększonej powierzchni, pokrytej katalizatorem platynowym (rys. 1). Zdecydowano o wyborze platyny na katalizator anody z względu na jej doskonałe własności katalizacyjne [Bockris i Reddy 2000, Twigg 1989].

Katodę przygotowano jako siatkę miedzianą (około siatki 0,5x0,5 mm) z naniesionym elektrolitycznie katalizatorem Ni-Co (50% Co). Katalizator osadzano z mieszaniny głównie  $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  w temperaturze 293K, przy gęstości prądu 300A/m<sup>2</sup> [Włodarczyk i Włodarczyk 2015c]. Przed elektrolitycznym nanoszeniem katalizatora elektrodę odtłuszczano w 25% roztworze wodnym KOH, trawiono w kwasie octowym oraz bezpośrednio przed osadzaniem przemywano alkoholem [Włodarczyk i Włodarczyk 2015b]. Siatka z naniesionym katalizatorem Ni-Co była utleniana w czasie 8 godzin w temperaturze 673K. Skład chemiczny stopu wyznaczono



**Rys. 1.** Widok anody z katalizatorem platynowym  
**Fig. 1.** View of anode with Pt catalyst

no metodą rentgenograficzną (XRD – X-ray diffraction). Od strony anody króćcami wprowadzano i wyprowadzano cyrkulacyjnie emulsję oleju rzepakowego. Natomiast od strony katody wtłaczano powietrze. Jako membranę wymiany protonowej (PEM) wykorzystano Nafion 117 (183  $\mu\text{m}$ ). Rysunek 2 przedstawia schemat ogniwa paliwowego zasilanego emulsją oleju rzepakowego.

Rysunek 3 przedstawia schemat stanowiska pomiarowego. Do analizy pracy testowego ogniwa paliwowego wykorzystano potencjostat Amel System 5000.

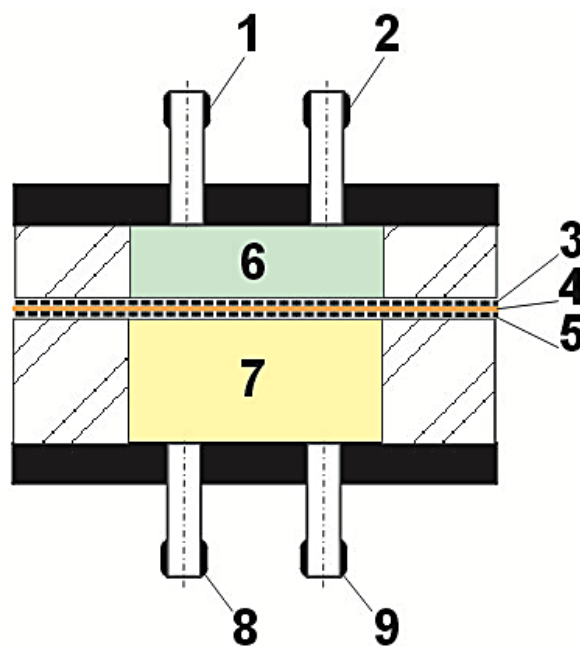
Stężenie oleju rzepakowego wynosiło 0,0100%; 0,0250% i 0,0500%. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 293, 313 oraz 333K.

## WYNIKI

Rysunki 4–6 przedstawiają krzywe mocy ogniwa paliwowego zasilanego emulsją oleju rzepakowego (dla różnych stężeń oleju) w temperaturze 293, 313 oraz 333K.

## OMÓWIENIE I WNIOSKI

Przeprowadzone pomiary wskazują, że we wszystkich przypadkach ogniwo paliwowe generowało energię elektryczną. Uzyskana gęstość prądu zawierała się w zakresie od 1 do 2 mA/cm<sup>2</sup>. W temperaturze 293K uzyskano najniższą

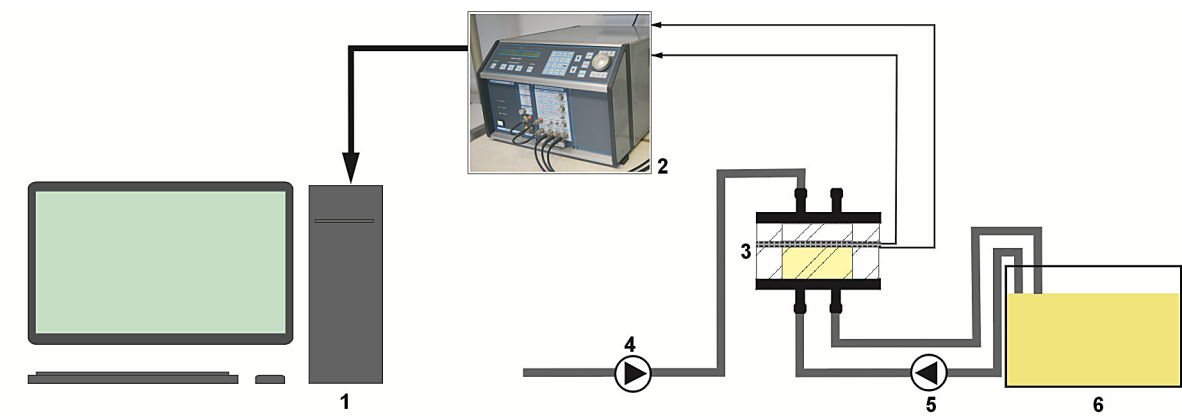


**Rys. 2.** Schemat testowego ogniwa paliwowego zasilanego emulsją oleju rzepakowego

1 – dopływ powietrza, 2 – odpływ powietrza, 3 – katoda (Ni-Co), 4 – membrana wymiany protonowej (Nafion 117), 5 – anoda (Pt), 6 – przestrzeń katodowa (powietrzna), 7 – przestrzeń anodowa (emulsja oleju rzepakowego), 8 – dopływ emulsji, 9 – odpływ emulsji

**Fig. 2.** Scheme of test fuel cell powering with canola oil emulsion

1 – air supply, 2 – outflow of air, 3 – cathode (Ni-Co), 4 – PEM (Nafion 117), 5 – anode (Pt), 6 – cathodic area, 7 – anodic area, 8 – supply of canola oil emulsion, 9 – outflow of canola oil emulsion

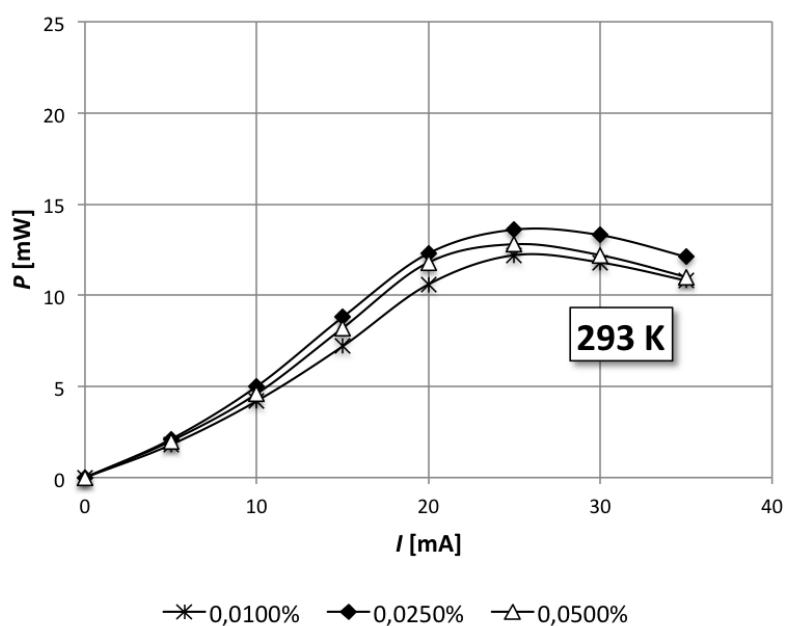


Rys. 3. Schemat stanowiska pomiarowego

1 – komputer, 2 – potencjostat, 3 – ogniwo paliwowe, 4 – pompa powietrza, 5 – pompa emulsji oleju rzepakowego, 6 – zbiornik emulsji oleju rzepakowego

Fig. 3. Scheme of research position

1 – computer, 2 – potentiostat, 3 – fuel cell, 4 – air pump, 5 – canola oil emulsion pump, 6 – canola oil emulsion container

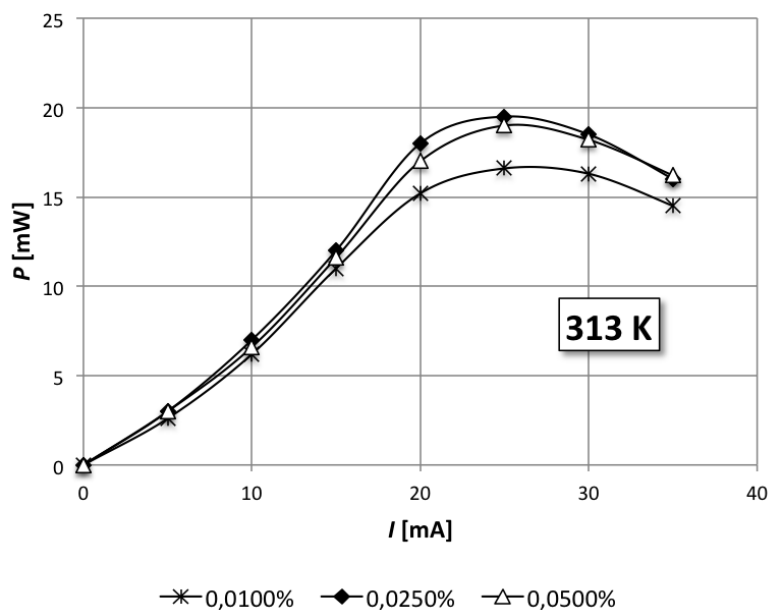


Rys. 4. Krzywe mocy ogniwa paliwowego zasilanego emulsją oleju rzepakowego. Stężenie oleju rzepakowego wynosiło 0,0100%; 0,0250% i 0,0500%

Fig. 4. Power curves of fuel cell powering with canola oil emulsion (temp. 293K). Concentration of used canola oil 0.0100%; 0.0250% and 0.0500%

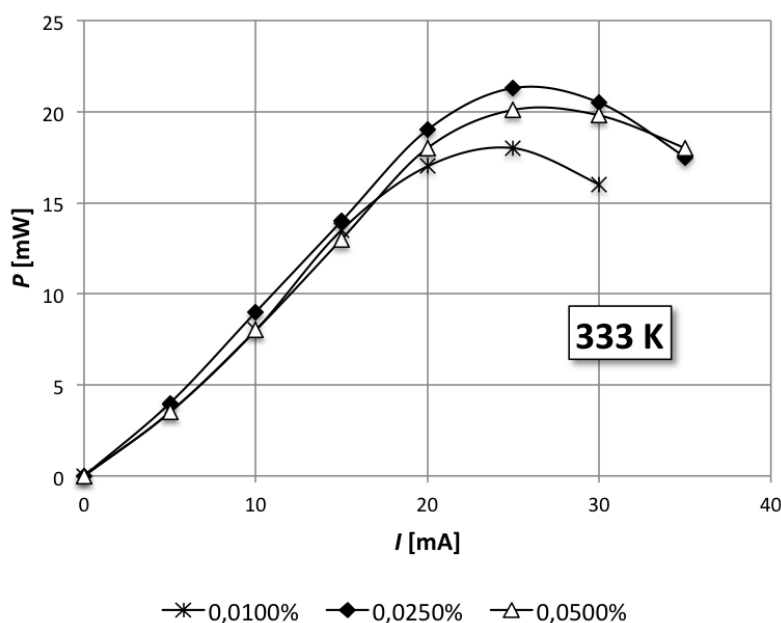
moc i gęstość prądu (13mW, 1mA/cm<sup>2</sup>). Zmiana stężenia oleju nie wpływała w tym wypadku znacząco na wielkość uzyskiwanej mocy (rys. 4). Natomiast w temperaturze 313K i 333K najwyższą moc uzyskiwano dla stężenia 0,0250% oleju rzepakowego (rys. 5). Porównując uzyskiwane moce w zakresie temperatur 293÷333K (rys. 4–6) można zauważyć, że największą moc (21mW)

ogniwo uzyskało dla temperatury 333K, przy stężeniu 0,0250% oleju rzepakowego (rys. 6). Użytkano w tym przypadku gęstość prądu wynoszącą 2mA/cm<sup>2</sup>. Zwiększenie stężenia do 0,0500% nie powodowało zwiększenia mocy ogniwa. Powyżej temperatury 333K nie przeprowadzano pomiarów ponieważ wcześniejsze badania wykazały, że powyżej tej temperatury szybciej następuje



**Rys. 5.** Krzywe mocy ogniwa paliwowego zasilanego emulsją oleju rzepakowego. Stężenie oleju rzepakowego wynosiło 0,0100%; 0,0250% i 0,0500%

**Fig. 5.** Power curves of fuel cell powering with canola oil emulsion (temp. 313K). Concentration of used canola oil 0.0100%; 0.0250% and 0.0500%



**Rys. 6.** Krzywe mocy ogniwa paliwowego zasilanego emulsją oleju rzepakowego. Stężenie oleju rzepakowego wynosiło 0,0100%; 0,0250% i 0,0500%

**Fig. 6.** Power curves of fuel cell powering with canola oil emulsion (temp. 333K). Concentration of used canola oil 0.0100%; 0.0250% and 0.0500%

elektroutlenianie Syntanolu DS-10 [Włodarczyk i Włodarczyk 2015a, Włodarczyk i Włodarczyk 2016a, Włodarczyk i Włodarczyk 2016d]. Podczas pracy ogniwa następowało blokowanie się elektrody (anody), co mogło wynikać ze zbyt niskiej prędkości cyrkulacji emulsji.

Wykazano zatem możliwość dostarczania oleju rzepakowego (w formie emulsji) bezpośrednio na anodę. Uzyskiwana moc ogniwa nie jest duża, wykazuje jednak, że istnieje możliwość zbudowania ogniwa paliwowego zasilanego olejem rzepakowym.

## LITERATURA

1. Bockris J. O'M., Reddy A. K. N. 2000. Modern Electrochemistry. Kulwer Academic/Plenum Publishers, New York.
2. Ehsani M., Gao Y., Gay S. E., Emadi A. 2005. Modern electric, hybrid electric and fuel cell vehicles. Fundamentals, Theory and Design, CRC Press, Boca Raton.
3. Hoogers G. 2004. Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press, Boca Raton.
4. Ignatov O. V., Shalunova Iu. V., Panchenko L. V., Turkovskaia O. V., Ptichkina N. M. 1995. Degradation of Syntanol DS-10 by bacteria immobilized in polysaccharide gels (article in Russian). Prikl Biokhim Mikrobiol. 31 (2), 220–223.
5. Kravchenko A. V., Rudnitskii A. G., Nesterenko A. F., Kublanovskii V. S. 1994. Degradation of Syntanol DS-10 promoted by energy transfer reactions. Ukrainian Chemistry Journal C/C of Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 60 (11), 11–13.
6. Larminie J., Dicks A. 2003. Fuel cell system explained, John Wiley & Sons, New York.
7. Ma F., Hanna M. A. 1999. Biodiesel production: a review, Bioresource Technology, 70 (1), 1–15.
8. Maynard H. L., Meyers J. P. 2000. Miniature fuel cells for portable power: Design consideration and challenges, Journal of Vacuum Science & Technology B, 20, 1287–1297.
9. Nag A., Bhattacharya S., De K. B. 1995. New utilization of vegetable oils. J. Am. Oil Chem. Soc., 72 (12), 1591–1593.
10. O'Hayre R., Cha S.-W., Colella W., Prinz F.B. 2005. Fuel Cell Fundamentals. Hoboken: John Wiley & Sons, New York.
11. Paraska O., Karvan S. 2010. Mathematical modelling in scientific researches of chemical technology processes, Technical Transactions. Mechanics, Cracow University of Technology Press, 107(2M), 203–210.
12. Rifkin J. 2003. The Hydrogen Economy, Jeremy P. Tarcher Penguin, New York.
13. Ross D.K. 2006. Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars, Vacuum 80 (10), 1084–1089. DOI:10.1016/j.vacuum.2006.03.030
14. Sakharov Iu. I., Rastiannikov E. G., Verbitskaia G. M., Tarasova L. N. 1975. Washability of Syntanol DS-10 from kitchen utensils (article in Russian). Vopr Pitan. Jul-Aug, 4, 75–77.
15. Serov A., Kwak C. 2010. Direct hydrazine fuel cells: A Review. Applied Catalysis B: Environmental, 98 (1–2), 1–9. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.05.005
16. Sheehan J., Camobreco V., Duffield J., Graboski M., Shapouri H. 1998. An overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles, NREL/TP-580–24772.
17. Stolten D. 2010. Hydrogen and fuel cells. Fundamentals, technologies and applications. Wiley-VCH, Weinheim.
18. Twigg M. V. 1989. Catalyst Handbook. Wolfe Publishing Ltd., London.
19. Van Gerpen J. 2005. Biodiesel processing and production, Fuel Processing Technology, 86 (10), 1097–1107.
20. Wise D. L., Trantolo D. J., Cichon E. J., Inyang H. I., Stottmeister U. 2000. Bioremediation of contaminated soils, CRC Press, Boca Raton.
21. Włodarczyk P. P., Włodarczyk B. 2013. Powering fuel cell with crude oil. Journal of Power Technologies, 93 (5), 394–396.
22. Włodarczyk P. P., Włodarczyk B. 2015a. Electro-oxidation of canola oil with Pt catalyst in acid electrolyte. Archives of Waste Management and Environmental Protection, 17 (2), 9–28.
23. Włodarczyk P. P., Włodarczyk B. 2015b. Ni-Co alloy as catalyst for fuel electrode of hydrazine fuel cell. China-USA Business Review, 14 (5), 269–279. DOI: 10.17265/1537–1514/2015.05.005
24. Włodarczyk P. P., Włodarczyk B. 2015c. Possibility of using Ni-Co alloy as catalyst for oxygen electrode of fuel cell. Chinese Business Review, 14 (3), 159–167. DOI:10.17265/1537–1506/2015.03.005
25. Włodarczyk P. P., Włodarczyk B. 2015d. Possibility of fuel cell powering with grape seed oil. Civil engineering, QUAESTI, 300–304. DOI: 10.18638/quaesti.2015.3.1.210
26. Włodarczyk P. P., Włodarczyk B. 2016a. Canola oil electrooxidation in an aqueous solution of KOH – Possibility of alkaline fuel cell powering with canola oil. Journal of Power Technologies, 96 (6), 459–462.
27. Włodarczyk P. P., Włodarczyk B. 2016b. Electro-oxidation of sunflower oil in acid electrolyte. New Trends in Management and Production Engineering – Regional, Cross-Border and Global Perspectives, Shaker Verlag, 188–198.
28. Włodarczyk P. P., Włodarczyk B. 2016c. Direct electricity production from Avgas UL91 fuel. 4th SCIECONF, nr 4 (1), 223–227.
29. Włodarczyk P. P., Włodarczyk B. 2016d. Elektrotlenianie oleju rzepakowego w wodnym roztworze NaCl. Diagnozowanie Stanu Środowiska, Metody Badawcze – Prognozy X, 205–216.
30. Włodarczyk P. P., Włodarczyk B. 2016e. Bezpośrednie wytwarzanie energii elektrycznej z oleju napędowego. Wybrane zagadnienia z zakresu ochrony środowiska i energii odnawialnej. Wydawnictwo Naukowe TYGIEL, Lublin, 7–20.
31. Włodarczyk P. P., Włodarczyk B. 2016f. Electrooxidation of diesel fuel in alkaline electrolyte. Infrastructure And Ecology Of Rural Areas, 4 (1), PAN, Kraków, 1071–1080. DOI: <http://dx.medra.org/10.14597/infraeco.2016.4.1.078>
32. Włodarczyk P. P., Włodarczyk B. 2017. Electrooxidation of used synthetic engine oil in aqueous solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (in Polish), Ecological Engineering, 18 (1) 65–70. DOI:10.12912/23920629/66985.