

Dariusz Sacha
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Kierunki rozwoju metod oznaczania stabilności oksydacyjnej paliw do silników o zapłonie samoczynnym

W artykule przedstawiono metody badania stabilności oksydacyjnej paliw do silników diesla w oparciu o normy europejskie. Paliwa podzielono w zależności od składu, na: oleje napędowe pochodzenia mineralnego, jego mieszanki z biokomponentami oraz biodiesle. Dla każdego rodzaju paliwa omówiono zalecane procedury badawcze, sposób wykonania badania oraz niezbędną aparaturę. Przedstawiono nowe sposoby oznaczania stabilności oksydacyjnej paliw zawierających biokomponenty. W podsumowaniu zaprezentowano prace doświadczalne prowadzone przez INiG.

Trends of test methods for determination of diesel fuels oxidation stability

This paper describes test methods for determination of diesel fuels oxidation stability, supported by European standards. Fuels were divided according to its composition into mineral diesel fuels, their mixture with biocomponents and biodiesel. For each kind of fuel were discussed recommended research procedures, test operation and necessary equipment. In addition were described new methods determination of oxidation stability for diesel fuels with biocomponents and were presented experimental work recently performed in Oil and Gas Institute.

Wstęp

Zwiększająca się liczba pojazdów spalinowych, malejące zasoby ropy naftowej oraz względy ekologiczne powodują wzrost zainteresowania nowymi, alternatywnymi źródłami energii. Dużym zainteresowaniem cieszą się paliwa ze źródeł odnawialnych, a w szczególności paliwa pochodzenia roślinnego. Przyczyniają się one do zmniejszenia zapotrzebowania na paliwa kopalne, zmniejszają zanieczyszczenia środowiska naturalnego oraz ograniczają emisję węglowodorów i tlenków węgla.

Obecnie najbardziej rozpowszechnione są paliwa pierwszej generacji, a wśród nich czyste oleje roślinne (PVO), otrzymywane w procesach tłoczenia i ekstrakcji ziaren roślin oleistych oraz biodiesle będące estrami metylowymi kwasów z oleju rzepakowego (RME) lub estry metylowe (FAME) i etylowe (FAEE) wyższych kwasów tłuszczowych, otrzymywane w wyniku procesów transestryfikacji triacylogliceroli z innych roślin oleistych.

Względy etyczne i ekonomiczne powodują stopniową zmianę podejścia do surowców, z których wytwarzane są oleje napędowe. Więcej uwagi poświęca się paliwom drugiej generacji, u podłoża których leży założenie, że surowcem do ich wytwarzania powinna być zarówno biomasa, jak i odpadowe oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce oraz wszelkie substancje pochodzenia organicznego, nieprzydatne w prze-

myśle spożywczym. Obecnie jednak ich udział w ogólnym bilansie paliw odnawialnych jest niewielki.

Unia Europejska od kilku lat wspiera wysiłki państw członkowskich związane z wprowadzaniem do użytku paliw odnawialnych.

Dyrektywa europejska 2003/30/EC określa minimalny udział biopaliw w ogólnym rynku paliwowym. Zakład ona stopniowy wzrost udziału biopaliw o 0,75% rocznie, do poziomu 5,75% w roku 2010.

Światowa Karta Paliw (wydanie z 2006 roku) dopuszcza stosowanie olejów napędowych zawierających w swym składzie do 5% biokomponentów. Wprowadzane obecnie nowe wydanie ww. dokumentu zwiększa ten limit do 7%. Podobnie wygląda sytuacja w Polsce, gdzie – zgodnie z rozporządzeniem Rady Ministrów z 15 czerwca 2007 roku – obowiązkowy Narodowy Cel Wskaźnikowy na rok 2008 wyniósł 3,45% biokomponentów w paliwach (pod względem ich wartości energetycznej), a na rok 2009 przewidziany jest jego wzrost do poziomu 4,60%.

Konieczność dostosowania się do proekologicznych regulacji prawnych powoduje gwałtowny rozwój paliw zawierających w swym składzie biokomponenty uzyskane ze źródeł odnawialnych. Paliwa tego typu mogą stanowić zamiennik dla oleju napędowego pochodzenia mineralnego.

Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, iż paliwa te muszą gwarantować właściwą jakość, określoną spełnieniem wymagań: normy EN 590 [8] dla oleju pochodzenia mineralnego i jego mieszanin z biokomponentami, lub normy EN 14214 [1] dla biodiesla.

Pomimo występowania dużego podobieństwa między konwencjonalnym olejem napędowym a biodieslem, nie zawsze możliwe jest stosowanie tych samych procedur badawczych w celu oznaczenia parametrów paliwa.

Występująca obecnie tendencja do zwiększania zawartości biokomponentów w oleju napędowym powoduje konieczność opracowania nowych metod badawczych, pozwalających na szybką i jednoznaczną ocenę właściwości takiego paliwa.

Metody oznaczania odporności na utlenianie (stabilności oksydacyjnej)

Obecnie stosowane są dwie metody oznaczania odporności na utlenianie oleju napędowego. Dla olejów napędowych pochodzenia mineralnego oraz olejów zawierających do 5% biokomponentów stosowana jest procedura ISO 12205 [6], natomiast dla biodiesla stabilność oksydacyjną oznacza się zgodnie z normą EN 14112 [7].

Oznaczanie odporności na utlenianie olejów napędowych pochodzenia mineralnego według ISO 12205



Rys. 1. Aparat do badania odporności na utlenianie według ISO 12205 [2]

Typowe badania odporności na utlenianie konwencjonalnych olejów napędowych spełniających wymagania normy EN 590 prowadzi się z wykorzystaniem procedury ISO 12205 [6]. Test ten jest przywoływany w ww. normie przedmiotowej dla produktu i służy do oceny stabilności

Z doświadczeń wiadomo, że już niewielki, 5% dodatek biokomponentu może powodować trudności w ocenie pewnych parametrów jakościowych, a w konsekwencji doprowadzić do niezgodności paliwa z wymaganiami normy na produkt. Taki problem występuje w przypadku oznaczania odporności na utlenianie.

Parametr ten ma kluczowe znaczenie w ocenie jakości paliwa do silników wysokoprężnych. Zbyt szybko postępujące procesy utleniania paliwa mogą bowiem powodować polimeryzację, tworzenie się różnego rodzaju osadów, a w konsekwencji zmianę właściwości oleju napędowego. Zjawiska te mogą w sposób znaczący zakłócić prawidłową pracę pompy wtryskowej i silnika, a w przypadkach skrajnych nawet doprowadzić do ich uszkodzenia.

paliw w czasie ich przechowywania (magazynowania). Określa on proces degradacji oleju, mierzony zawartością związków chemicznych nierozpuszczalnych, przylegających do ścianek naczynia pomiarowego oraz zatrzymanych na filtrze celulozowym lub – w wersji zmodyfikowanej – na filtrze z włókna szklanego.

W teście, próbkę badanego oleju napędowego poddaje się wstępnemu sączeniu przez filtr 0,8 μm , a następnie starzy się tlenem w temperaturze 95°C przez okres 16 godzin. Po procesie utleniania próbkę przesącza się przez filtr, w celu oznaczenia substancji zawieszonych (osady nierozpuszczalne, filtrowalne). Osady przylegające do powierzchni próbki usuwa się z niej za pomocą rozpuszczalnika trójskładnikowego, po odparowaniu którego uzyskuje się pozostałość – nazwaną osadem nierozpuszczalnym, przylegającym. Suma osadów filtrowalnych i przylegających jest podawana jako osady całkowite.

Oznaczanie odporności na utlenianie estrów metylowych kwasów tłuszczowych według EN 14112

Paliwa estrowe zawierające 100% FAME mogą być stosowane jako samodzielne paliwo po spełnieniu wymagań normy EN 14214 [1].

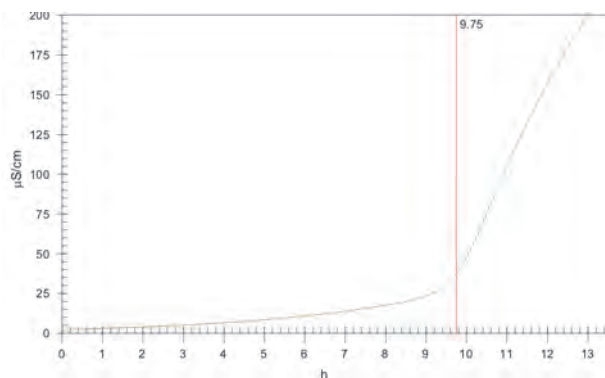
W normie tej do oznaczania odporności na utlenianie przywołana jest procedura EN 14112 [7], będąca adaptacją dla potrzeb przemysłu naftowego normy ISO 6886 [3]. W normie tej wykorzystuje się zjawisko zmiany przewodności właściwej wody, w której rozpuszczane są produkty reakcji utleniania estrów.

Przez ogrzaną do temperatury 110°C próbkę badanego estru przepuszcza się strumień oczyszczonego powietrza.



Rys. 2. Aparat do oznaczania odporności na utlenianie biodiesla zgodnie z normą EN 14112 [4]

Lotne związki powstałe w procesie utleniania próbki absorbowane są w naczyniu zawierającym wodę destylowaną. Naczynie zaopatrzone jest w elektrody do pomiaru przewodności właściwej. Urządzenie pomiarowo-rejestrujące monitoruje wartości przewodności właściwej absorbenta. Wskazuje ono koniec okresu indukcyjnego w chwili, gdy



Rys. 3. Wykres pomiaru odporności na utlenianie próbki biodiesla [10]

przewodność właściwa zaczyna gwałtownie wzrastać. Jej przyspieszony wzrost spowodowany jest dysocjacją lotnych kwasów karboksylowych, tworzących się w procesie utleniania i absorbowanych w wodzie. Wyznaczając z wykresu wartość okresu indukcyjnego określa się odporność badanego paliwa na utlenianie.

Nowe metody oznaczania odporności paliw na utlenianie

Omówione wyżej metody badawcze pozwalają oceniać odporność na utlenianie paliw pochodzenia mineralnego o zawartości estrów do 5% oraz czystych, 100% paliw estrowych.

Brak jest uregulowań prawnych dla paliw zawierających biokomponenty w ilości większej niż 5%. Często zastosowanie do badań jednej z powyższych metod jest utrudnione lub wręcz niemożliwe.



Rys. 4. Elementy wykonane z tworzywa sztucznego, uszkodzone w wyniku oddziaływania biodiesla i produktów jego utleniania (wyposażenie aparatu Rancimat) [fot. INiG Kraków]

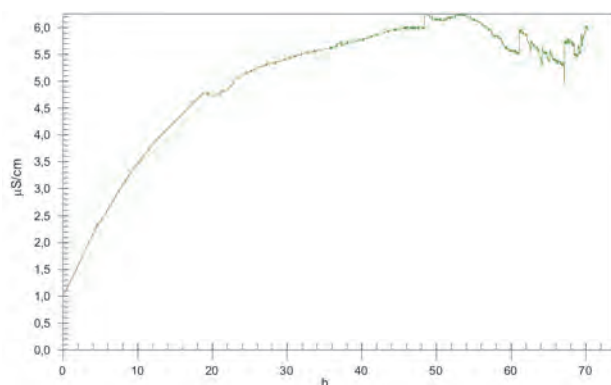
Metoda ISO 12205 [6] teoretycznie może być stosowana w badaniach paliw zawierających w swym składzie biokomponenty w ilości większej niż 5%, jak również do paliw czysto-estrowych, jednak doświadczenie pokazuje, że stosowanie tej metody dla paliw z większą zawartością estrów wyższych kwasów tłuszczowych – ze względu na zmianę proporcji składników chemicznych – może powodować otrzymywanie wyników niejednoznacznych, a czasami nawet błędnych.

Estry wyższych kwasów tłuszczowych, dodawane do konwencjonalnych olejów napędowych w różnych proporcjach, stosunkowo szybko ulegają procesowi utleniania; tworząc różnego rodzaju osady, żywice, polimery, kwasy i inne zanieczyszczenia. Powstałe produkty utleniania mogą prowadzić do zatykania filtrów, blokowania przepływów oraz degradacji elementów wykonanych z tworzywa i elastomerów.

Opracowana dla biopaliw metoda EN 14112 [6] również nie może być stosowana do oceny stabilności mieszanek paliwowych o różnej zawartości estrów wyższych kwasów tłuszczowych. Próbka zawierająca w swym składzie (oprócz estru) także mineralny olej napędowy, poddana badaniu zgodnie z tą procedurą, ulega częściowemu odparowaniu; odsłaniając wlot rurki napowietrzającej i prze-



Rys. 5. Wygląd próbki pokrytej żelem. Badanie paliwa z biokomponentem, wykonane zgodnie z normą ISO 12205 [fot. INiG Kraków]



Rys. 6. Wykres odporności na utlenianie próbki oleju napędowego pochodzenia mineralnego z 20% dodatkiem biokomponentu [10]

rywając proces utleniania. Uzyskany w trakcie badania wykres zależności przewodności właściwej nie pozwala wyznaczyć czasu odporności na utlenianie, gdyż przewodność cieczy absorpcyjnej ulega systematycznemu podwyższeniu.

Zastosowanie jednej z powyższych metod dla oceny odporności na utlenianie mieszanek paliwowych zawierających biokomponenty jest trudne, a w niektórych przypadkach wręcz niemożliwe.

Trudności w jednoznacznej ocenie odporności na utlenianie wymusiły poszukiwania alternatywnych metod badawczych, które w sposób jednoznaczny pozwoliłyby określić ten parametr dla wszystkich rodzajów paliw do silników wysokoprężnych.

Z uwagi na skomplikowany i nieliniowy proces utleniania estrów, metodą najbardziej odpowiednią dla tego celu wydaje się być zmodyfikowana metoda wykorzystująca zmianę przewodności właściwej wody destylowanej, w której rozpuszczane są produkty reakcji przyspieszonego utleniania paliwa.

Prace prowadzone w różnych jednostkach badawczych na świecie doprowadziły w 2008 roku do opracowania nowej procedury badawczej (obecnie w fazie projektu CEN/TC 307) pr. EN 15751:2008 *Paliwa silnikowe – estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) jako paliwo lub komponent paliwa do silników Diesla – Oznaczenie odporności na utlenianie w teście przyspieszonego utleniania*.

Metoda ta pozwala wyznaczać odporność na utlenianie próbek paliwa do silnika diesla zawierających od 2% do 100% estrów metylowych.

Procedura pr. EN 15751 [9] jest już przytoczona w nowym wydaniu normy na wyrób EN 14214 z 2008 roku, jako metoda równoważna dla metody EN 14112 [7]. Należy przypuszczać, że jako procedura szersza, tj. obejmująca swym zakresem nie tylko biopaliwa, ale również mieszanki

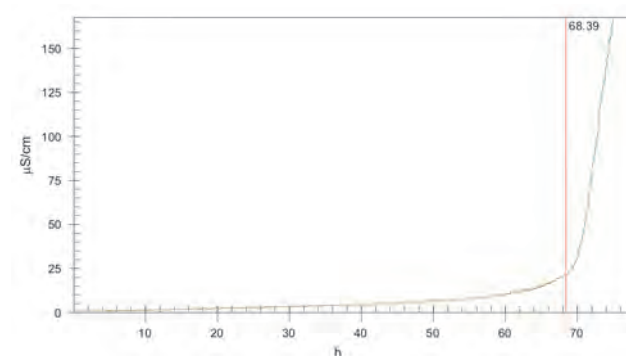
biokomponentów z olejami mineralnymi, może w przyszłości zastąpić normę EN 14112 [7].

Norma EN 590, oprócz normy dotychczas stosowanej – ISO 12205, przytacza również procedurę pr. EN 15751 [9], jako metodę alternatywną dla paliw zawierających w swym składzie biokomponenty w ilości nie mniejszej niż 2%, określając wymagania dla produktu – czas stabilności co najmniej 20 godzin.

Oznaczenie stabilności oksydacyjnej mieszanek paliwowych, zawierających biokomponenty w ilości nie mniejszej niż 2% – metoda pr. EN 15751

Badanie odporności na utlenianie zgodnie z nową procedurą badawczą pr. EN 15751 [9] wykonuje się stosując aparat Rancimat – podobnie jak przy metodzie EN 14112 [7]. Również sposób wykonania samego badania jest bardzo zbliżony do procedury omówionej wcześniej.

W nowej metodzie pr. EN 15751 [9], w porównaniu do EN 14112 [7], zmiany uległy: ilość próbki badawczej, ilość wody stosowanej do absorpcji oraz kształt naczyń pomiarowych i przewodów łączących próbkę z absorberem. Szklana próbówka, do której naważa się próbkę paliwa, uległa prawie dwukrotnemu wydłużeniu. Obecnie znaczna jej część znajduje się ponad blokiem grzewczym. Dzięki temu część lotnych frakcji olejowych, wychłodzonych na ściankach naczynia, ulega skropleniu i wraca do naczynia – nie dopuszczając do odparowania próbki nawet w trakcie trwającego wiele godzin testu.



Rys. 7. Wykres pomiaru odporności na utlenianie według procedury pr. EN 15751 próbki oleju napędowego pochodzenia mineralnego z 5% dodatkiem biokomponentu [10]

Zastosowanie przewodów łączących wykonanych z odpornego chemicznie elastomeru fluorowego powoduje, iż wszystkie produkty utleniania paliwa ulegają absorpcji w wodzie, a nie zostają wchłonięte przez pęczniący elastomer. Zwiększona ilość próbki z 3 g do 7,5 g pozwala badać paliwa zawierające w swoim składzie bardzo małe

ilości estrów. Ilość powstałych w wyniku utleniania produktów reakcji jest wystarczająca do wyznaczenia krzywej przewodności, umożliwiającej wyznaczenie odporności na utlenianie takiego paliwa.

Oznaczanie odporności na utlenianie paliw do silników diesla, metoda PetroOXY



Rys. 8. Aparat do oznaczania odporności na utlenianie PetroOXY – metoda nieznormalizowana [5]

W roku 2008 na rynku pojawiło się nowe urządzenie firmy PETROTEST, umożliwiające badanie odporności na utlenianie próbek biodiesla. W urządzeniu tym pomiar wykonywany jest w sposób zbliżony do procedury oznaczania stabilności paliw benzynowych. Próbkę badanego paliwa o objętości 5 cm³ umieszcza się w komorze badawczej,

Prawdopodobnie procedura pr. EN 15751 [9] stanie się jedną z podstawowych metod badawczych określających odporność na utlenianie paliw dieslowskich, zawierających w swym składzie estry kwasów tłuszczowych.

do której pod ciśnieniem 700 kPa wprowadzany jest tlen medyczny. Całość podgrzewana jest do zadanej temperatury – najczęściej wynoszącej 120°C. Automatycznie kontrolowany i rejestrowany jest spadek ciśnienia, na podstawie którego określa się wynik badania. Powyższa metoda pozwala w krótkim czasie i przy małym nakładzie pracy określić stabilność badanej próbki. Obecnie metoda ta nie jest znormalizowana i formalnie nie może być wykorzystana do oceny zgodności z wymaganiami paliw.

Występowanie pewnej korelacji między wynikami uzyskanymi w teście PetroOXY, a wynikami badań wykonanych zgodnie z normą EN-14112 [7], pozwala stosować tę metodę do wstępnej, przybliżonej oceny stabilności oksydacyjnej badanych paliw.

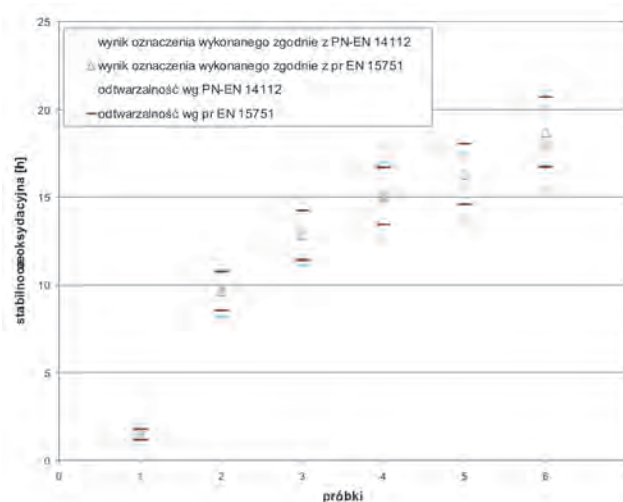
Prowadzone obecnie prace normalizacyjne pozwalają zakładać, iż metoda ta w niedługim czasie stanie się metodą znormalizowaną i będzie mogła być wykorzystana do oceny stabilności paliw do silników diesla.

Badania porównawcze

Instytut Nafty i Gazu w roku 2008 zmodernizował posiadany aparat do oznaczania odporności na utlenianie według EN 14112 tak, by móc wykonywać badania również zgodnie z zaleceniami nowego projektu normy pr. EN 15751 [9].

Przeprowadzone badania porównawcze – wykorzystujące próbki biodiesla pochodzące od różnych dostawców – pozwoliły stwierdzić, iż wyniki oznaczania stabilności oksydacyjnej biopaliw uzyskane obiema metodami, tj. według EN 14112 [7] oraz pr. EN 15751 [9], w zakresie do 15 godzin są praktycznie zbieżne, natomiast powyżej 15 godzin mieszczą się w granicach odtwarzalności metod (rysunek 9).

W Instytucie Nafty i Gazu przeprowadzono również szereg badań próbek paliwa o zawartości estrów w zakresie od 2% do 100%. Na ich podstawie dokonano walidacji metody. Uzyskane wyniki potwierdziły kompetencje laboratorium Oceny Właściwości Użytkowych INiG do wykonywania badań według ww. metody i pozwoliły uzyskać akredytację Polskiego Centrum Akredytacji na procedurę badawczą zgodną z pr. EN 15751 [9].



Rys. 9. Porównanie wyników badania odporności na utlenianie różnych próbek biodiesla, wykonanych zgodnie z procedurami EN 14112 i pr. EN 15751 [10]

Wdrożenie i akredytowanie procedury zgodnej z pr. EN 15751:2008 [9] pozwala oferować potencjalnym klientom badania odporności na utlenianie paliw do silników diesla według najnowszych wymagań europejskich.

Podsumowanie

Zastosowanie do silników o zapłonie samoczynnym biodiesli oraz paliw zawierających w swym składzie biokomponenty, wymusiło poszukiwania nowych sposobów

oznaczania stabilności oksydacyjnej. Wprowadzane obecnie do stosowania nowe metody badawcze pozwolą jednoznacznie i precyzyjnie określić tę właściwość fizyczną.

Tablica 1. Obecnie stosowane oraz proponowane metody oznaczania stabilności oksydacyjnej, wraz z wymaganiami

Lp.	Paliwo do silników wysokoprężnych	Norma	Wymagania ^{*)} (według norm na produkt)	Precyzja	
				powtarzalność <i>r</i>	odtwarzalność <i>R</i>
1.	Olej napędowy pochodzenia mineralnego zgodny z EN 590	ISO 12205	25 g/m ³	6,7 g/m ³	13,3 g/m ³
		PetroOXY (norma w trakcie opracowywania)	Brak wymagań	-	-
2.	Biodiesel zgodny z EN 14214	EN 14112	6 h	0,7 h	1,79 h
		pr. EN 15571	6 h	0,48 h	1,51 h
		PetroOXY (norma w trakcie opracowywania)	Brak wymagań	-	-
3.	Mieszanki oleju napędowego pochodzenia mineralnego z biokomponentami, zgodne z EN 590	ISO 12205	25 g/m ³	6,7 g/m ³	13,3 g/m ³
		pr. EN 15571	20 h	1,09 h	4,18 h
		PetroOXY (norma w trakcie opracowywania)	Brak wymagań	-	-

^{*)} Oznaczana jest ilość osadów (wyrażona w [g/m³]) lub czas załamania się krzywej utleniania (wyrażony w [h]).

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

Literatura

- [1] EN 14214 Paliwa do pojazdów samochodowych – Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla) – Wymagania i metody badań.
- [2] Firma Lazar Scientific, Inc.; www.lazarsci.com
- [3] ISO 6886 Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie stabilności oksydacyjnej (Test przyspieszonego utleniania).
- [4] Loyall U., Zumbrägel B., Kalcher M.: *Determination of the oxidative stability of biodiesel (fatty acid methyl esters, FAME)*. <http://products.metrohm.com/applications/method/stability-measurements/biodiesel/prod-TP-oxidative-stability.aspx>
- [5] PetroOXY™ – Innowacyjna metoda badania stabilności oksydacyjnej i okresu indukcyjnego, <http://www.tusnovics.cc.pl/current/files/165/1160750737.pdf>
- [6] PN ISO 12205 Oznaczenie odporności na utlenianie średnich destylatów paliwowych.
- [7] PN-EN 14112 Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME). Oznaczenie stabilności oksydacyjnej (test przyspieszonego utleniania).
- [8] PN-EN 590 Paliwa do pojazdów samochodowych. Oleje napędowe. Wymagania i metody badań.
- [9] pr. EN 15751:2008 Paliwa silnikowe – estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) jako paliwo lub komponent paliwa do silników Diesla – Oznaczenie stabilności oksydacyjnej w teście przyspieszonego utleniania.
- [10] Walidacja metody "oznaczanie stabilności oksydacyjnej w teście przyspieszonego utleniania" według pr. EN 15751:2008. Praca własna nr 1514/TE/2008.



Mgr inż. Dariusz SACHA – starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Oceny Właściwości Eksploatacyjnych INIG Kraków. Prowadzi badania w zakresie oceny stabilności oksydacyjnej i odporności korozyjnej produktów naftowych oraz kompatybilności produktów naftowych z elastomerami.