

Martynika Pałuchowska, Bogusława Danek
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Zmiany stabilności chemicznej benzyny silnikowej zawierającej do 10% (V/V) bioetanolu, podczas jej przechowywania w warunkach laboratoryjnych

Stabilność chemiczna benzyny silnikowej

Podczas magazynowania benzyny silnikowej zachodzą procesy utleniania. Produktami tych procesów są związki chemiczne nietlotne, nierozpuszczalne, o skłonnościach do przywierania – zwane żywicami, a także prekursorzy tych żywic. Związki te mogą powodować formowanie się osadów na elementach silnika, a przez to wpływać negatywnie na jego osiągi i emisję. Współczesne systemy układu zasilania silnika są niezwykle czułe na obecność osadów w systemie paliwowym. Benzyny silnikowe w procesie produkcji i dystrybucji są przechowywane w zbiornikach producenta czy hurtowni paliw, a także w zbiornikach stacji paliw oraz w zbiornikach samochodów.

Na powstawanie produktów utleniania paliwa mają wpływ warunki przechowywania [3]:

- temperatura otoczenia,
- „duży oddech” przy napełnianiu zbiornika,
- kontakt z powietrzem,
- ilość przechowywanego paliwa.

Wpływ na stabilność chemiczną benzyny silnikowej ma także [3] skład chemiczny paliwa:

- obecność siarki, azotu, związków tlenowych,
- obecność metali w systemie paliwowym; szczególnie miedzi, która posiada zdolność katalizowania procesów utleniania benzyny.

Dla zapobiegania procesom starzenia benzyn silnikowych stosuje się dodatki przeciwutleniające, których zadaniem jest spowolnienie utleniania paliwa, oraz dodatki detergentowe, które zapobiegają powstawaniu osadów w systemie paliwowym i pomagają usuwać te już powstałe.

Metody badania zmian zachodzących w benzynie silnikowej podczas magazynowania

Badanie stabilności chemicznej benzyny silnikowej podczas jej przechowywania pozwala zaobserwować zmiany określonych parametrów, takich jak: okres indukcyjny, zawartość żywic nieprzemysłowych i obecnych. Dodatkowo, wskaźnikiem zmian zachodzących w paliwie może być oznaczanie zawartości żywic potencjalnych. Stosowane metody wyznaczania tych parametrów omówiono poniżej.

Okres indukcyjny

Jest to parametr informujący o stabilności benzyny w czasie długotrwałego przechowywania. Przyjmuje się,

że w warunkach prowadzenia testu, ustalonych w normach PN-ISO 7536 [5] i/lub ASTM D 525 [2], badana próbka nie powinna ulec reakcjom utleniania w czasie krótszym niż 240–480 minut. W Unii Europejskiej czas ten wynosi 360 minut.

Zawartość żywic nieprzemysłowych i obecnych

Parametr ten jest miarą tendencji paliwa do tworzenia się osadów w systemie zasilania silnika samochodowego. Wysokie wartości tego parametru będą wskazywać na zachodzenie procesów utleniania w paliwie. W składzie żywic

nieprzemysłowych znajdują się żywice obecne, tj. związki nierozpuszczalne w n-heptanie, a także nietlone związki chemiczne znajdujące się w benzynie silnikowej; takie jak zanieczyszczenia oraz dodatki. Limit zawartości żywic obecnych ustalono w normach produktowych na poziomie 5 mg/100 ml, dla parametru oznaczanego metodą PN-EN ISO 6246 [4]. Limitu zawartości żywic nieprzemysłowych w normach produktowych nie zamieszczono, jednak Światowa Karta Paliw podaje wartość tego parametru na poziomie 30 mg/100 ml – dla benzyny silnikowej będącej w obrocie na rynku o zaostrzonych normach emisji spalin (kategoria 3 i 4) [7].

Zawartość żywic potencjalnych

Badania prowadzone przez US Army Research and Development Center [6] pokazały, że przytoczona powyżej metoda badania okresu indukcyjnego według ASTM D 525 nie jest wystarczająca do oceny skłonności

paliwa do starzenia w czasie długotrwałego magazynowania i wykazuje niską korelację z zawartością żywic, przy przechowywaniu w warunkach temperatury otoczenia. Stąd do badań zastosowano zmodyfikowaną metodę ASTM D 873 [1], prowadząc test starzenia paliwa przez 6 godzin. Dla celów zarówno komercyjnych jak i militarnych przyjęto, że zawartość żywic obecnych w paliwie ocenianym według tej metody nie może przekroczyć 20 mg/100 ml.

Zawartość żywic potencjalnych w okresie starzenia, przyjmowanym na różnych poziomach (często 16 godzin) [3], obejmuje cały potencjał paliwa do formowania żywic i osadów w układzie zasilania samochodu, i jest dodatkowym wskaźnikiem stabilności chemicznej benzyny. Badania prowadzone są w dużo ostrzejszych warunkach niż ma to miejsce w praktyce, a korelacja pomiędzy wynikami jest słaba. Jednak uzyskanie niskich wartości żywic potencjalnych świadczyć może o mniejszej tendencji do utleniania podczas przechowywania [3].

Koncepcja i przedmiot badań

Badano zmiany parametrów jakościowych benzyn silnikowych zawierających 10% (V/V) bioetanolu: o składach węglowodorowych typowych dla rafinerii o rozbudowanym schemacie technologicznym przerobu ropy naftowej oraz dla rafinerii o schemacie uproszczonym. Przygotowano dwie formuły bazowej benzyny silnikowej: BB – nie zawierającą związków olefinowych oraz BO, która zawierała olefiny w ilości 14,5% (V/V). Benzyny bazowe BB i BO składały się z typowych frakcji węglowodorowych stosowanych do komponowania benzyn. Frakcje z udziałem węglowodorów olefinowych zawierały inhibitory utleniania. Do każdej z formuł dodano bioetanol w ilości 10% (V/V). Aby ocenić wpływ obecności miedzi na zmiany jakości benzyny E10, do próbek BB i BO dodano miedź, w postaci roztworu jej pochodnych w oleju mineralnym. Zawartość miedzi w finalnej benzynie oznaczono na poziomie 0,0079 mg/l. Taką zawartość miedzi uzyskano by w benzynie silnikowej E10, gdyby zastosowany do jej komponowania bioetanol zawierał maksymalną dopuszczalną ilość tego pierwiastka, tj. 0,079 mg/l.

Plan doświadczenia obejmował:

- badanie zmian zawartości żywic nieprzemysłowych i obecnych oraz okresu indukcyjnego dla próbek benzyn BB i BO z udziałem 10% (V/V) bioetanolu,
- badanie zmian zawartości żywic nieprzemysłowych i obecnych oraz okresu indukcyjnego dla próbek benzyn BB i BO z udziałem 10% (V/V) bioetanolu i miedzi,
- badanie zmian zawartości żywic potencjalnych dla próbek benzyn BB i BO z udziałem 10% (V/V) bioetanolu i pakietu dodatków detergentowych.

Próbki przechowywane były w ciemnych, szklanych butelkach, w temperaturze otoczenia, od kwietnia 2009 r. do września 2009 r., w pomieszczeniu magazynowym wentylowanym. Próbki podzielono na pary: jedna próbka przechowywana była bez dostępu powietrza, a druga posiadała ograniczony dostęp powietrza.

Dla tak zestawionych próbek, w odstępach miesięcznych oznaczono zawartość żywic nieprzemysłowych, obecnych, potencjalnych oraz okres indukcyjny.

Wyniki badań parametrów benzyny bezołowiowej E10

Żywice nieprzemysłowe

Jak wspomniano powyżej, na zawartość żywic nieprzemysłowych składają się żywice obecne, tj. związki nierozpuszczalne w n-heptanie, a także nietlone związki

chemiczne znajdujące się w benzynie silnikowej; takie jak zanieczyszczenia oraz dodatki.

W normie EN 228 dla finalnej benzyny silnikowej określono limitu tego parametru, natomiast Światowa Karta Paliw ogranicza go do maks. 70 mg/100 ml dla 1

i 2 kategorii paliw oraz do maks. 30 mg/100 ml dla paliw kategorii 3 i 4.

W przeprowadzonych badaniach, zawartości żywic nieprzemysłowych w zestawionych próbkach benzyn ulegały zmianom, uzyskując wartości niższe lub wyższe od wyjściowych. Wyniki badań przedstawiono w tabelicy 1 oraz rysunkach 1 i 2.

Żywiec obecne

Na zawartość żywic obecnych w paliwie składają się związki nierozpuszczalne w n-heptanie, a także nietlne związki chemiczne znajdujące się w benzynie silnikowej; takie jak zanieczyszczenia. Norma EN 228 dla finalnej benzyny silnikowej, podobnie jak Światowa Karta Paliw, określa limit tego parametru na poziomie 5 mg/100 ml dla wszystkich czterech kategorii paliw.

Badania przeprowadzone na początku doświadczenia dla przygotowanych próbek benzyn dały wyniki tego parametru, bez względu na zawartość miedzi, w granicach 0–1,3 mg/100 ml, tj. poniżej maksymalnego dopuszczalnego poziomu.

Badania prowadzone po kolejnych okresach przechowywania próbek w różnych warunkach spowodowały zmiany oznaczanego parametru. Wyniki tego badania przedstawiono w tabelicy 2 oraz na rysunkach 3 i 4.

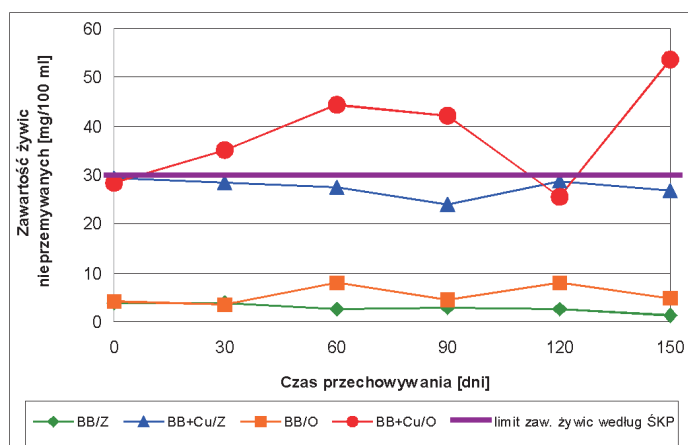
Żywiec potencjalne

Zawartość żywic potencjalnych nie jest parametrem normowanym wśród parametrów jakościowych benzyny silnikowej w normie EN 228. Parametr ten nie występuje także w Światowej Karcie Paliw, jednak można go zastosować do dodatkowej oceny stabilności paliwa. Ostrzejsze warunki prowadzenia procesu starzenia (temp. 100°C, ciśnienie tlenu około 700 kPa), niż ma to miejsce w praktyce, stwarzają możliwość szybszego uformowania się pewnej ilości żywic, które mogą tworzyć osady w układzie zasilania samochodu. Okres, w czasie którego paliwo poddane było przyspieszonemu procesowi starzenia przyjęto na 4,5 godziny. Wyniki badań zamieszczono w tabelicy 3 i na rysunku 5.

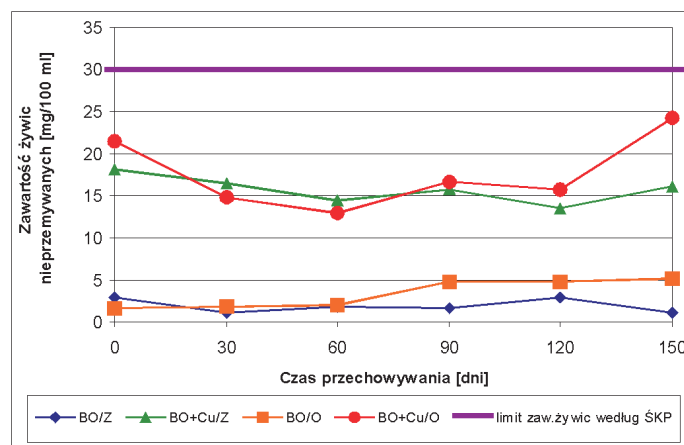
Według wiedzy literaturowej [3], uzyskanie niskich wartości żywic potencjalnych świadczyć może o mniejszej tendencji do utleniania podczas przechowywania.

Tabela 1. Zmiany zawartości żywic nieprzemysłowych w trakcie przechowywania

	Początek	30 dni	60 dni	90 dni	120 dni	150 dni
BB/Z	3,9	3,8	2,5	2,8	2,7	1,4
BB + Cu/Z	29,5	28,5	27,5	24,0	28,8	26,8
BB/O	4,1	3,6	7,9	4,6	7,9	4,7
BB + Cu/O	28,5	35,0	44,3	42,1	25,5	53,5
BO/Z	2,9	1,1	1,8	1,6	3,0	1,2
BO + Cu/Z	18,1	16,4	14,5	15,8	13,6	16,1
BO/O	1,6	1,9	2,0	4,9	4,9	5,1
BO + Cu/O	21,4	14,9	13,0	16,6	15,7	24,3



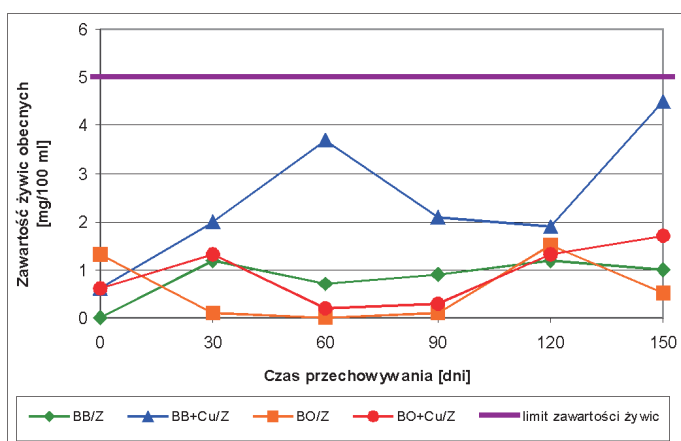
Rys. 1. Zmiany zawartości żywic nieprzemysłowych w benzynach bezolefinowych



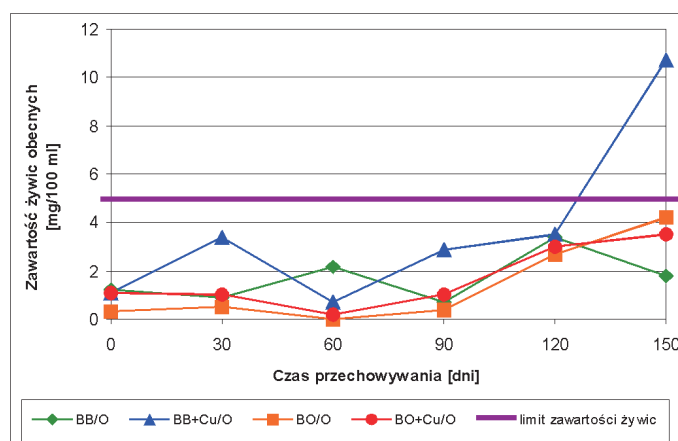
Rys. 2. Zmiany zawartości żywic nieprzemysłowych w benzynach olefinowych

Tablica 2. Zmiany zawartości żywic obecnych w trakcie przechowywania

	Początek	30 dni	60 dni	90 dni	120 dni	150 dni
BB/Z	0,0	1,2	0,7	0,9	1,2	1,0
BB + Cu/Z	0,6	2,0	3,7	2,1	1,9	4,5
BB/O	1,2	0,9	2,2	0,7	3,4	1,8
BB + Cu/O	1,1	3,4	0,7	2,9	3,5	10,7
BO/Z	1,3	0,1	0	0,1	1,5	0,5
BO + Cu/Z	0,6	1,3	0,2	0,3	1,3	1,7
BO/O	0,3	0,5	0	0,4	2,7	4,2
BO + Cu/O	1,1	1,0	0,2	1,0	3,0	3,5



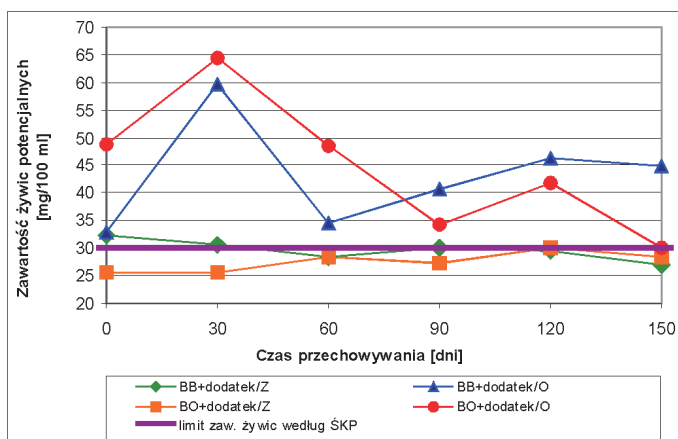
Rys. 3. Zmiany żywic obecnych podczas przechowywania benzyn bez dostępu powietrza



Rys. 4. Zmiany w zawartości żywic obecnych w benzynach przy ograniczonym dostępie powietrza

Tablica 3. Zmiany zawartości żywic potencjalnych (4,5 h w 100°C) w trakcie przechowywania

	Początek	30 dni	60 dni	90 dni	120 dni	150 dni
BB + dodatek/Z	32,4	30,7	28,4	30,0	29,4	27,1
BB + dodatek/O	32,8	59,7	34,4	40,7	46,2	45,0
BO + dodatek/Z	25,6	25,7	28,3	27,4	30,0	28,3
BO + dodatek/O	48,8	64,4	48,6	34,2	41,8	30,1



Rys. 5. Zmiany zawartości żywic potencjalnych

Okres indukcyjny

Parametr ten jest miarą stabilności chemicznej benzyny w czasie długotrwałego przechowywania. Minimalna wartość okresu indukcyjnego, wymagana dla benzyn silnikowych według normy EN 228, wynosi 360 minut – również dla benzyn z zawartością 10% (V/V) bioetanolu. W Światowej Karcie Paliw producenci samochodów ustalili limit na poziomie minimum 360 minut dla paliw kategorii 1 oraz minimum 480 minut dla paliw kategorii 2, 3 i 4. W niniejszym projekcie badawczym zaplanowano utlenianie wszystkich próbek benzyn silnikowych

w czasie 16-godzinne testu (960 minut). Wszystkie próbki w czasie prowadzenia testu wytrzymały próbę utleniania, co oznacza, że wartość okresu indukcyjnego dla tych próbek benzyn wyniosła powyżej 960 minut. W czasie trwania testu obserwowano bardzo powolny spadek ciśnienia tlenu, co wskazywało na postępowanie reakcji utleniania, jednak ze względu na skład chemiczny bada-

nych benzyn (bezolefinowe) oraz obecność inhibitorów utleniania w benzynach olefinowych, nie zaobserwowano gwałtownego spadku ciśnienia tlenu w czasie trwania testu. Miałby on miejsce wówczas, gdyby w próbkach znajdowała się odpowiednia ilość związków chemicznych o podwójnych wiązaniach, zdolnych związać cząsteczki tlenu przy braku obecności inhibitorów.

Wnioski

Otrzymane wyniki badań pozwalają sformułować następujące wnioski:

- niezależnie od składu chemicznego i obecności miedzi, benzyny z 10% (V/V) udziałem bioetanolu, przechowywane przez pięć miesięcy w warunkach laboratoryjnych przy braku kontaktu z powietrzem, nie wykazały wzrostu zawartości żywic nieprzemysłowych poza limit paliw kategorii 3 i 4 według Światowej Karty Paliw,
- brak hermetyzacji przechowywania benzyn z 10% (V/V) udziałem bioetanolu powodował przyspieszenie procesu utleniania benzyny, przy czym obecność miedzi w przypadku benzyn bezolefinowych wzmacniała ten proces,
- zastosowanie inhibitorów utleniania we frakcjach benzynowych zawierających olefiny spowodowało, że benzyny olefinowe ulegały procesowi utleniania bardzo wolno, w porównaniu do benzyn bezolefinowych,
- katalityczne działanie miedzi powodowało wzrost wartości żywic obecnych zarówno w formule bezolefinowej, jak i olefinowej,
- przy hermetyzacji magazynowania finalnych benzyn z 10% (V/V) udziałem bioetanolu nie zauważono wzrostu zawartości żywic potencjalnych. Narastanie ilości tych żywic następowało podczas przechowywania benzyn z dostępem powietrza,
- możliwość przechowywania benzyn z 10% (V/V) udziałem bioetanolu przez dłuższy czas potwierdzają uzyskane wartości okresu indukcyjnego,
- benzyny z 10% (V/V) udziałem bioetanolu, niezależnie od składu chemicznego, przechowywane w warunkach laboratoryjnych bez dostępu powietrza zachowały jakość zgodną z wymaganiami przez okres pięciu miesięcy,
- przy produkcji benzyny z 10% (V/V) udziałem bioetanolu konieczna jest stała kontrola zawartości miedzi.

Artykuł nadesłano do Redakcji 15.02.2010 r. Przyjęto do druku 15.02.2010 r.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodowski

Literatura

- [1] ASTM D 873 *Oxidation Stability of Aviation Fuels (Potential Residue Method)*.
- [2] ASTM D 525 *Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method)*.
- [3] Marshall E.L., Owen K.: *Motor Gasoline*; The Royal Society of Chemistry, UK, 1995,
- [4] PN-EN ISO 6246 *Oznaczanie zawartości żywic w lekkich i średnich destylatach paliwowych. Metoda odparowania w strumieniu*.
- [5] PN-ISO 7536 *Oznaczanie odporności benzyn na utlenianie. Metoda okresu indukcyjnego*.
- [6] Stavinoha L.L., Bowden J.N.: *Evaluation Of Motor Gasoline Stability*. Interim Report Bflrf No. 266 Belvoir Fuels and Lubricants Research Facility (SwRI), Southwest Research Institute, San Antonio, Texas and M.E. LePera; U.S. Army Belvoir Research, Development and Engineering Center Materials, Fuels and Lubricants Laboratory, Fort Belvoir, Virginia, Contract No. DAAK70-87-C-0043; Approved for public release; distribution unlimited – 406 December 1990.
- [7] World-wide Fuel Charter, September 2006.



Mgr inż. Martynika PAŁUCHOWSKA – starszy specjalista badawczo-techniczny, lider kierunku paliwa do silników o zapłonie iskrowym w Zakładzie Paliw i Procesów Katalitycznych INiG. Tematyką związaną z technologią i doskonaleniem jakości benzyn silnikowych zawierających związki tlenowe, w tym biokomponenty, zajmuje się od ponad 20 lat.



Mgr inż. Bogusława DANEK – starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Paliw i Procesów Katalitycznych INiG. Od ponad 25 lat zajmuje się tematyką technologii benzyn silnikowych, w tym zawierających biokomponenty, a także tematyką związaną z biopaliwami.