

Magdalena Żółty, Zbigniew Stępień, Jan Lubowicz

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Wstępne badania efektywności dodatków przeciwutleniających stosowanych do uszlachetniania FAME

W niniejszym artykule przedstawiono wstępne wyniki oznaczania efektywności dwóch dodatków przeciwutleniających, stosowanych do uszlachetniania estrów metyloowych kwasów tłuszczowych stanowiących samoistne paliwo (B100) lub biokomponent paliw do silników o zapłonie samoczynnym. Badania dotyczyły oznaczenia relatywnej efektywności działania przeciwutleniaczy, tendencji do filtrowania paliwa w różnych warunkach temperaturowych oraz skłonności do zanieczyszczania końcówek wtryskiwaczy paliw skomponowanych z ich udziałem.

Słowa klucze: dodatki przeciwutleniające, FAME, efektywność, stabilność oksydacyjna.

Preliminary investigations on the effectiveness of the antioxidant additives used for FAME

This article presents the preliminary results of the determination of the efficiency of antioxidant additives used for improving the properties of fatty acid methyl esters as a B100 fuel or as a biocomponent of diesel fuels. The studies concerned the determination of the relative effectiveness of selected antioxidants, the tendency of fuel filtration under various temperature conditions and the tendency of fuel injector nozzle contamination. The fuels used in these tests were composed with the participation of selected antioxidants.

Key words: antioxidant additives, FAME, effectiveness, oxidative stability.

Wprowadzenie

Stabilność oksydacyjna jest jedną z podstawowych właściwości eksploatacyjnych, oznaczanych dla paliw stosowanych do zasilania silników z zapłonem samoczynnym. Proces utleniania paliwa prowadzi do tworzenia się różnego rodzaju osadów, które mogą formować się na powierzchniach podzespołów układu wtrysku paliwa silnika i powodować jego nieprawidłowe funkcjonowanie na skutek blokowania pompy paliwowej, filtrów oraz przewodów paliwowych, a przede wszystkim przez osadzanie się na powierzchniach roboczych wtryskiwaczy, zaburzając jakościowy i ilościowy proces wtrysku paliwa. Kwaśne produkty powstałe na skutek procesów utleniania przyczyniają się natomiast do trwałego uszkodzenia elementów silnika, poprzez ich zwiększoną korozję oraz szybszą degradację uszczelnień. W skrajnych przypadkach może prowadzić to do awarii silnika.

Wymóg oznaczania stabilności oksydacyjnej paliw pojawił się już w pierwszym wydaniu normy EN 590 z roku 1998 (PN-EN 590:1999). Wprowadzenie na rynek nowego rodzaju paliwa pochodzenia roślinnego, estrów metyloowych kwasów tłuszczowych (FAME) oraz oleju napędowego pochodzenia naftowego z pewnym udziałem biokomponentów (obecnie do 7% (V/V), ze względu na jego odmienny skład chemiczny, spowodowało trudności zarówno w utrzymaniu odpowiedniego poziomu stabilności termooksydacyjnej, jak również podczas jej oceny. Zmiany te wymusiły z kolei na producentach paliw stosowanie pakietu dodatków uszlachetniających, których skład musiał zostać wzbogacony o przeciwutleniacz tak, aby było możliwe utrzymanie wymaganego poziomu stabilności paliwa w czasie całego łańcucha dystrybucji (od momentu wyprodukowania paliwa do jego zużycia) [1].

Część doświadczalna

W niniejszym artykule przedstawiono wstępne wyniki badań dotyczących oceny efektywności działania dwóch dodatków przeciwutleniających, stosowanych do uszlachetniania estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME), stanowiących samoistne paliwo B100 lub komponent oleju napędowego. W tym celu, na podstawie własnych doświadczeń autorów, określono podstawowy zakres badań, który obejmuje ba-

dania w zakresie oznaczenia relatywnej efektywności działania dodatków przeciwutleniających, wytypowanych do badań w zestawionych próbkach FAME, jak również wybrano testy zdolności do filtrowania, prowadzone w różnych warunkach temperaturowych oraz oznaczenie zdolności do zakoksowywania końcówek wtryskiwaczy dla zestawionych próbek oleju napędowego zawierającego 7% (V/V) FAME.

Przedmiot badań

Jako przedmiot badań wytypowano dwa dodatki – jeden z najbardziej popularnych dodatków przeciwutleniających stosowanych do uszlachetniania estrów metylowych kwasów tłuszczowych, tert-butylohydrochinon (TBHQ) oraz 2,6-bis(1,1-dimetyloetylo-4-metylofenol (BHT), który stanowi dodatek odniesienia ze względu na to, że jest on powszechnie dostępny i stosowany od wielu lat do poprawy właściwości przeciwutleniających FAME. Założono, że jego dozowanie jest na poziomie 200 mg/kg, który jest standardowo przyjęty w badaniach porównawczych (zalecany poziom dozowania BHT do FAME handlowego wynosi 1000 ppm).

Poziom dozowania TBHQ został określony na podstawie wstępnych badań stabilności oksydacyjnej, oznaczonej zgodnie z normą PN-EN 15751 [9], tak aby stabilność oksydacyjna uzyskana przy dobranym poziomie jego dozowania odpowiadała stabilności oksydacyjnej uzyskanej dla FAME, do którego wprowadzono 200 mg/kg BHT. Na podstawie tych badań przyjęto poziom dozowania TBHQ równy 20 mg/kg.

W tabelicy 1 zestawiono podstawowe właściwości fizykochemiczne zastosowanych w niniejszej pracy badawczej dodatków przeciwutleniających.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne wytypowanych dodatków przeciwutleniających

	Jednostka	TBHQ	BHT
Wzór sumaryczny	–	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	C ₁₅ H ₂₄ O
Masa molowa	g/mol	166,22	220,35
Temperatura topnienia	°C	127÷129	70
Gęstość w temperaturze 15°C	g/cm ³	1,05	1,05
Temperatura wrzenia	°C	273	265

Dodatkowo przyjęto, że badania będą prowadzone na próbkach oleju napędowego zawierającego 7% (V/V) estrów metylowych kwasów tłuszczowych (B7) ze względu na to, że jest to paliwo powszechnie dostępne na rynku. Olej napędowy B7 spełniał wymagania dla oleju napędowego letniego zgodnie z Międzynarodową Specyfikacją PN-EN 590 [11].

Surowce do badań

Do skomponowania oleju napędowego użyto nieuszlachetnione estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME), spełniające wymagania normy PN-EN 14214 [8] (tabela 2), oraz bazowy olej napędowy, niezawierający w swym składzie żadnych dodatków uszlachetniających, pochodzące z firmy Haltermann, a jego właściwości fizykochemiczne zostały zestawione w tabelicy 3.

W laboratorium przygotowano olej napędowy zawierający 7% (V/V) nieuszlachetnionych estrów metylowych kwa-

sów tłuszczowych oraz 93% (V/V) bazowego oleju napędowego, a następnie przebadano je w zakresie wybranych właściwości fizykochemicznych (tabela 4).

Do tak skomponowanego oleju napędowego wprowadzono wytypowane wcześniej dodatki przeciwutleniające na przyjętych poziomach dozowania i oznaczono ich stabilność oksydacyjną zgodnie z dwiema normami: PN-EN 15751:2014 oraz PN-EN 16091:2011 [10] (tabela 5).

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne nieuszlachetnionych estrów metylowych kwasów tłuszczowych oznaczone w laboratorium INiG – PIB

Właściwość	Jednostka	Wynik badania	Metoda badania
Zawartość FAME	% (m/m)	98,0	EN 14103
Gęstość w temperaturze 15°C	kg/m ³	882,8	EN ISO 12185
Lepkość w temperaturze 40°C	mm ² /s	4,433	EN ISO 3104

cd. Tablica 2

Właściwość	Jednostka	Wynik badania	Metoda badania
Temperatura zapłonu	°C	181,5	EN ISO 2719
Badanie działania korodującego na miedzi (3 h w temperaturze 50°C)	stopień korozji	1a	EN ISO 2160
Stabilność oksydacyjna (w temperaturze 110°C)	h	6,9	EN 15751
Liczba kwasowa	mg KOH/g	0,20	EN 14104
Liczba jodowa	g jodu/100 g	111,8	EN 14111
Zawartość estru metylowego kwasu linolenowego	% (m/m)	8,7	EN 14103
Zawartość estrów metylowych wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (≥ 4 wiązania podwójne)	% (m/m)	poniżej 0,6	EN 15779
Zawartość alkoholu metylowego	% (m/m)	0,010	EN 14110
Zawartość monoacylogliceroli	% (m/m)	0,680	EN 14105
Zawartość diacylogliceroli	% (m/m)	poniżej 0,10	EN 14105
Zawartość triacylogliceroli	% (m/m)	poniżej 0,10	EN 14105
Zawartość wolnego glicerolu	% (m/m)	0,006	EN 14105
Zawartość ogólnego glicerolu	% (m/m)	0,190	EN 14105
Zawartość wody	mg/kg	145	EN ISO 12937
Całkowita zawartość zanieczyszczeń	mg/kg	9,2	EN 12662
Zawartość popiołu siarczanowego	% (m/m)	< 0,005	ISO 3987
CSFBT(+3) – ilość przesączonej próbki: 40 ml	–	7,57	IP PM-ES/16
FBT – ilość przesączonej próbki	– ml	2,90 110	ASTM D 2068

Tablica 3. Deklarowane przez producenta właściwości fizykochemiczne bazowego oleju napędowego

Właściwość	Jednostka	Wynik	Dopuszczalna wartość minimalna	Dopuszczalna wartość maksymalna	Metoda badawcza
Liczba cetanowa	–	55,8	51,0	–	EN ISO 5165
Indeks cetanowy	–	58,1	46,0	–	EN ISO 4264
Gęstość w 15°C	kg/m ³	824,9	820,0	845,0	ISO 12185
Temperatura początku destylacji	°C	204,1			ISO 3405
Skład frakcyjny: do temperatury 250°C destyluje	% V/V	30,7	–	65,0	
do temperatury 350°C destyluje	% V/V	> 98,0	85,0	–	
95% (v/v) destyluje do temperatury	°C	319,9	–	360,0	
Temperatura końca destylacji	°C	332,5			
Temperatura zapłonu	°C	87	55	–	EN ISO 2719
Lepkość kinematyczna w 40°C	mm ² /s	2,628	2,000	4,500	EN ISO 3104
Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP	°C	–24	–	–5	EN 116
Temperatura mętnienia	°C	–21	–	–5	EN 23015
Zawartość siarki	mg/kg	< 3,0	–	10,0	EN ISO 20846
Działanie korodujące na miedź	–	1a	–	–	ISO 2160
Pozostałość po koksowaniu	% (m/m)	< 0,10 10% pozostałości z destylacji	–	0,30	EN ISO 10370
Pozostałość po spopieleniu	% (m/m)	< 0,001	–	0,010	EN ISO 6245

cd. Tablica 3

Właściwość	Jednostka	Wynik	Dopuszczalna wartość minimalna	Dopuszczalna wartość maksymalna	Metoda badawcza
Zawartość wody	mg/kg	38	–	200	EN ISO 12937
Zawartość zanieczyszczeń	mg/kg	< 6,0	–	24,0	EN 12662
Stabilność oksydacyjna	g/m ³	< 0,1	–	2,5	EN ISO 12205
Zawartość aromatów	% (V/V)	1,3	–	8,0	EN 12916
Właściwości smarne HFRR w 60°C	µm	601	550	–	ISO 12156-1
Zawartość FAME	% (V/V)	< 0,05	–	0,10	EN 14078
Zawartość dodatków	–	brak	–	–	–

Tablica 4. Oznaczone w INiG – PIB właściwości fizykochemiczne oleju napędowego B7

Właściwość	Jednostka	Wynik	Metoda badawcza
Działanie korodujące na miedź	–	1a	PN-ISO 2160
Zawartość zanieczyszczeń	mg/kg	5,2	PN-EN 12662
Stabilność oksydacyjna	h		PN-EN 15751
	min	54	PN-EN 16091
Zawartość FAME	% (V/V)	7	PN-EN 14078
Zawartość dodatków	–	brak	–

Tablica 5. Skład zestawionych próbek oleju napędowego

Komponent	B7	B7 + BHT	B7 + TBHQ
Bazowy olej napędowy	93% (V/V)	93% (V/V)	93% (V/V)
Nieuszlachetnione FAME	7% (V/V)	7% (V/V)	7% (V/V)
BHT*	–	200 mg/kg	–
TBHQ*	–	–	20 mg/kg
Stabilność oksydacyjna według PN-EN 15751	19,0 h	21,5 h	22,8 h
Stabilność oksydacyjna według PN-EN 16091	54 min	56 min	65 min

* Dozowanie w przeliczeniu na FAME.

Badania laboratoryjne

Przyjęty zakres przeprowadzonych badań w głównej mierze opierał się na doświadczeniu autorów oraz informacjach AGQM (The Association Quality Management Biodiesel e.V.) [2]. Zakres przeprowadzonych badań został przedstawiony w tablicy 6.

Oznaczenie relatywnej efektywności dodatku TBHQ przeprowadzono w odniesieniu do przeciwutleniacza BHT, stosowanego jako dodatek wzorcowy na poziomie dozowania 200 mg/kg w odniesieniu do FAME. Efektywność dodatku przeciwutleniającego w dużym stopniu zależy od składu zastosowanego paliwa bazowego. Dlatego też do jej badania zastosowano cztery zasadniczo różniące się rodzaje próbek FAME:

- standardowe FAME,
- starzone FAME,
- destylat FAME (95% (V/V)), po oddzieleniu 5% pozostałości,
- starzony destylat FAME.

Dla każdego z powyższych paliw została określana relatywna efektywność badanego dodatku bezpośrednio po przygotowaniu próbek do badań oraz po 6 tygodniach ich przechowywania w warunkach obniżonej temperatury za pomocą pomiaru stabilności oksydacyjnej, wykonanej zgodnie z normą PN-EN 15751.

Destylację FAME, której celem było ich oczyszczenie poprzez usunięcie najwyższej wrzących składników w postaci około 5% (V/V) pozostałości po destylacji, przeprowadzono na stanowisku badawczym pracującym według wymagań normy ASTM D 5236 [4]. Destylacja była prowadzona w warunkach próżniowych przy średnim ciśnieniu ~1 mm Hg. Destylację przeprowadzono dwukrotnie, uzyskując średnio 95% (V/V) frakcji destylującej do 323,5 ±0,5°C.

Do odpowiednio przygotowanych próbek FAME wprowadzono badany przeciwutleniacz na różnych poziomach dozowania. Jednocześnie przygotowano również próbki FAME

Tablica 6. Zakres badań FAME oraz B7

Oznaczenie	Metoda badawcza
Relatywna efektywność dodatku przeciwutleniającego	Metoda INiG – PIB
Test filtracji	DGMK 663 [7]
Test filtracji, procedura bez wychładzania	DGMK 531-1 SEDAB II-A [6]
Test filtracji, procedura z wychładzaniem	DGMK 531-1 SEDAB II-B [6]
Skłonność do blokowania filtrów (FBT)	ASTM D 2068 [8]
Skłonność do blokowania filtrów w obniżonej temperaturze (CSFBT)	Metoda INiG – PIB
Skłonność do zanieczyszczania rozpylaczy paliwa	CEC F-23-01 [5]

Tablica 7. Średni bilans z dwóch przeprowadzonych destylacji FAME

Próbka FAME	Wydajność [% (m/m)]	Zakres temperatur wrzenia [°C]
Frakcja 95% (V/V)	93,64	323÷334
5% (V/V) pozostałość	5,53	> 334
Straty	0,83	–

zawierające w swym składzie dodatek odniesienia, czyli BHT, również w różnych stężeniach.

Relatywna efektywność dodatku przeciwutleniającego została określona na podstawie zależności stabilności oksydacyjnej (oznaczonej zgodnie z normą PN-EN 15751) od stężenia dodatku w odniesieniu do linii trendu znajdującej się w punkcie 8 godzin dla próbek FAME niepoddanych procesowi starzenia oraz w punkcie 6 godzin dla próbek po 6 tygodniach starzenia prowadzonego w określonych warunkach.

Do obliczenia relatywnej efektywności wykorzystano wzór z procedury AGQM (1).

$$E_{bad.dod.} = c_{dod.x} / c_{BHTx} \quad (1)$$

gdzie

- $E_{bad.dod.}$ – relatywna efektywność badanego dodatku,
- $c_{dod.x}$ – stężenie badanego dodatku w punkcie przecięcia z odpowiednią linią trendu,
- c_{BHTx} – stężenie BHT w punkcie przecięcia z odpowiednią linią trendu.

Efektywność ta wyrażona została za pomocą poziomu dozowania dodatku, który odpowiada określone mu poziomowi dozowania BHT i obliczona dla każdego z FAME (przygotowanego zgodnie z powyższymi instrukcjami) i dla:

- $\epsilon_{relx} > 1$ wymaga stosowania wyższej dawki niż w przypadku BHT (mniejsza efektywność w stosunku do BHT),
- $\epsilon_{relx} < 1$ wymaga stosowania niższej dawki niż w przypadku BHT (wyższa efektywność w stosunku do BHT).

W tablicy 8 zestawiono poziomy dozowania poszczególnych przeciwutleniaczy.

Na rysunkach 1–4 przedstawiono wykresy relatywnej efektywności zastosowanych do badań przeciwutle-

niaczy TBHQ oraz BHT, którą wyznaczono na podstawie czterech wariantów.

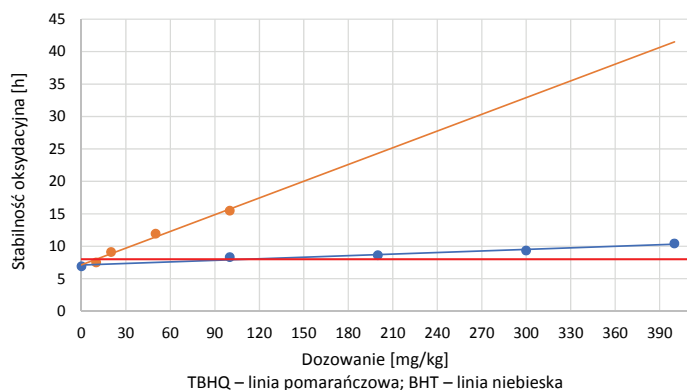
W tablicy 9 zebrano wyniki obliczeń relatywnej efektywności przeciwutleniacza TBHQ, określoną w stosunku do efektywności przeciwutleniacza BHT.

Na podstawie przeprowadzonych badań stabilności oksydacyjnej, oznaczonej zgodnie z normą PN-EN 15751 w czasie przechowywania przez okres 6 tygodni zestawionych w laboratorium próbek nieuszlachetnionego FAME oraz destylatu FAME, do których wprowadzano TBHQ lub BHT na różnych poziomach dozowania, można stwierdzić, że we wszystkich analizowanych przypadkach relatywna efektywność dodatków oznaczona dla TBHQ była poniżej 1. Świadczy to o tym, że dodatek ten wykazuje znacznie lepszą relatywną efektywność niż dodatek odniesienia, którym jest dodatek BHT.

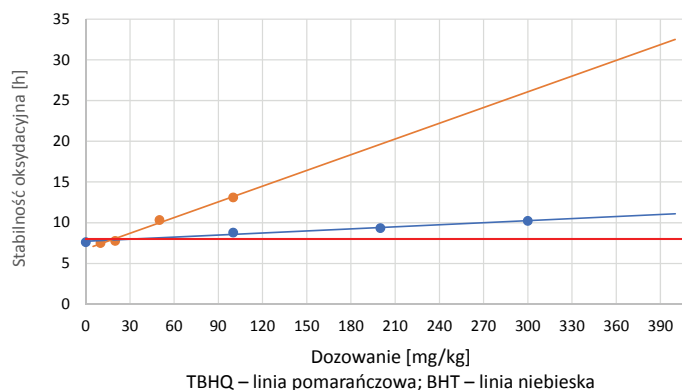
Tablica 8. Poziomy dozowania przeciwutleniacza BHT oraz TBHQ

Oznaczenie próbki	Rodzaj przeciwutleniacza	Poziom dozowania [mg/kg]	Rodzaj FAME*
100/BHT/FAME 0	BHT	100	FAME 0
200/BHT/FAME 0	BHT	200	FAME 0
300/BHT/FAME 0	BHT	300	FAME 0
400/BHT/FAME 0	BHT	400	FAME 0
100/BHT/FAME D	BHT	100	FAME D
200/BHT/FAME D	BHT	200	FAME D
300/BHT/FAME D	BHT	300	FAME D
400/BHT/FAME D	BHT	400	FAME D
10/TBHQ/FAME 0	TBHQ	10	FAME 0
20/TBHQ/FAME 0	TBHQ	20	FAME 0
50/TBHQ/FAME 0	TBHQ	50	FAME 0
100/TBHQ/FAME 0	TBHQ	100	FAME 0
10/TBHQ/FAME D	TBHQ	10	FAME D
20/TBHQ/FAME D	TBHQ	20	FAME D
50/TBHQ/FAME D	TBHQ	50	FAME D
100/TBHQ/FAME D	TBHQ	100	FAME D

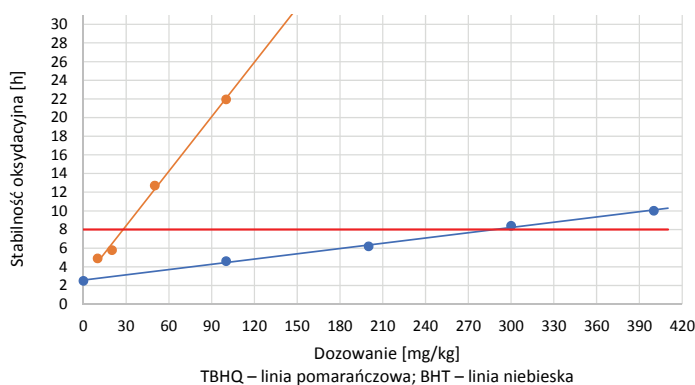
* FAME 0 – standardowe FAME; FAME D – destylat FAME.



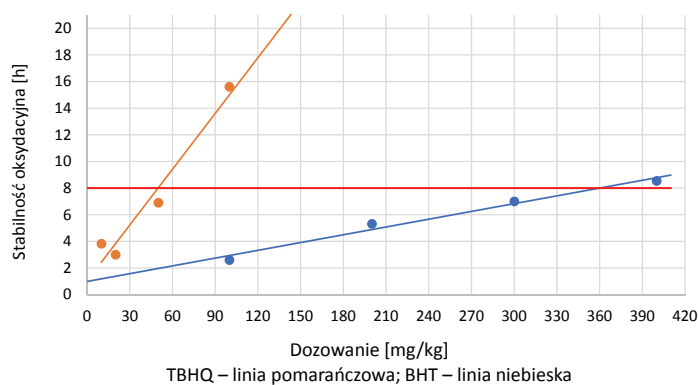
Rys. 1. Relatywna efektywność dodatku przeciwutleniającego TBHQ lub BHT wyznaczona na próbce nieuszlachetnionego FAME bez przechowywania



Rys. 2. Relatywna efektywność dodatku przeciwutleniającego TBHQ lub BHT wyznaczona na próbce nieuszlachetnionego FAME po 6 tygodniach przechowywania



Rys. 3. Relatywna efektywność dodatku przeciwutleniającego TBHQ lub BHT wyznaczona na próbce destylatu FAME bez przechowywania



Rys. 4. Relatywna efektywność dodatku przeciwutleniającego TBHQ lub BHT wyznaczona na próbce destylatu FAME po 6 tygodniach przechowywania

Tablica 9. Wartości relatywnej efektywności przeciwutleniacza TBHQ w odniesieniu do poziomu dozowania BHT

Rodzaj zastosowanego FAME	Czas przechowywania [tydzień]		Wartość relatywnej efektywności \mathcal{E}
Nieuszlachetnione FAME	0	$C_{\text{dod.}(8h)}$	< 1
		$C_{\text{BHT}(8h)}$	
Nieuszlachetnione FAME po 6 tygodniach przechowywania	6	$C_{\text{dod.}(8h)}$	< 1
		$C_{\text{BHT}(8h)}$	
FAME po oddestylowaniu 5% (V/V) pozostałości	0	$C_{\text{dod.}(8h)}$	< 1
		$C_{\text{BHT}(8h)}$	
FAME po oddestylowaniu 5% (V/V) pozostałości po 6 tygodniach przechowywania	6	$C_{\text{dod.}(8h)}$	< 1
		$C_{\text{BHT}(8h)}$	
Ocena relatywnej efektywności przeciwutleniacza	we wszystkich analizowanych przypadkach $\mathcal{E} < 1$, świadczy to o tym, że dodatek przeciwutleniający TBHQ wykazuje lepszą relatywną efektywność niż dodatek przeciwutleniający BHT		

W celu przeprowadzenia dalszych badań w laboratorium zestawiono trzy próbki oleju napędowego zawierającego 7% (V/V) FAME, które różniły się rodzajem przeciwutleniacza oraz poziomem jego dozowania.

W tablicy 5 przedstawiono składy badanych próbek olejów napędowych zawierających 7% (V/V) FAME, uszlachet-

nionych jedynie dodatkiem przeciwutleniającym, oraz wartości oznaczonych dla nich stabilności oksydacyjnych. Tak zestawione próbki badano pod kątem ich zdolności do filtrowania w różnych warunkach temperaturowych oraz skłonności do zanieczyszczania końcówek wtryskiwaczy silnika Peugeot XUD 9.

Tablica 10. Charakterystyka metod badania zdolności do filtrowania paliw do silników o zapłonie samoczynnym

Oznaczenie	Objętość filtrowanej próbki [ml]	Przygotowanie próbek	Temperatura sączenia	Kryterium	Sączek membranowy
Test filtracji zgodnie z procedurą DGMK 663	500	przechowywanie próbek w temperaturze 7°C przez okres 24 h	7°C	maksymalny czas sączenia 1200 s	szklany sączek membranowy o średnicy 47 mm i średniej średnicy porów 0,7 μm
Test filtracji, procedura bez wychładzania według DGMK 531-1 SEDAB II-A	500	przechowywanie próbki w temperaturze pokojowej przez okres 16 h	20°C	maksymalny czas sączenia 120 s	nitrocelulozowy sączek membranowy o średnicy 50 mm i średniej średnicy porów 0,8 μm
Test filtracji, procedura z wychładzaniem według DGMK 531-1 SEDAB II-B	500	przechowywanie próbki w temperaturze -13°C przez okres 16 h	20°C	maksymalny czas sączenia 120 s	nitrocelulozowy sączek membranowy o średnicy 50 mm i średniej średnicy porów 0,8 μm
Skłonność do blokowania filtrów FBT według ASTM D 2068	300	–	15÷25°C	wskaźnik FBT poniżej 2,52	sączek membranowy z włókna szklanego o średniej średnicy porów 1,6 μm i średnicy 1,2 mm
Skłonność do blokowania filtrów w obniżonej temperaturze CSFBT(+3)	300	przechowywanie próbek w temperaturze 3°C przez okres 16 h	3°C	brak	sączek membranowy z włókna szklanego o średniej średnicy porów 1,6 μm i średnicy 1,2 mm
Skłonność do blokowania filtrów w obniżonej temperaturze CSFBT(-1)	300	przechowywanie próbek w temperaturze -1°C przez okres 16 h	-1°C	brak	sączek membranowy z włókna szklanego o średniej średnicy porów 1,6 μm i średnicy 1,2 mm

Dodatki stosowane do uszlachetniania olejów napędowych w celu poprawy ich jakości mogą, jeśli są niewłaściwe i/lub niewystarczająco kompatybilne z paliwem, powodować zatykanie się filtrów w pojazdach i na stacjach paliw. Testy filtracji służą do sprawdzania zdolności filtrowania paliw do silników Diesla, zarówno do paliw pochodzenia mineralnego (średnich destylatów), jak również do biodiesla i ich mieszanek o różnej zawartości biokomponentów, w celu oszacowania ich skłonności do zapychania filtrów w różnych warunkach otoczenia. W niektórych przypadkach testy te pozwalają na identyfikację dodatków wykazujących słabą zdolność do rozpuszczania w paliwie. W tablicy 10 zestawiono różnice w zastosowanych metodach badania zdolności do filtrowania próbek olejów napędowych.

W tablicy 11 zebrano otrzymane wyniki badań w zakresie przeprowadzonych testów filtracji. Na ich podstawie można zauważyć, że skomponowane w laboratorium próbki filtrują się bez przeszkód. Badania przeprowadzone zgodnie z normami DGMK 663, DGMK 531-1 SEDAB II-A i II-B, które dotyczą oceny skłonności do filtrowania paliw w różnych warunkach temperaturowych, wskazują, że czasy filtrowania badanych próbek mieszczą się poniżej dopuszczalnych w normach poziomów.

Przeprowadzone badania tendencji do blokowania filtrów FBT, zgodnie z metodą ASTM D 2068 dla zestawionych próbek paliw B7, również potwierdzają ich dobre zdolności do filtrowania, wszystkie próbki uzyskały bardzo dobre wskaźniki FBT, poniżej przyjętego kryterium 2,52.

Dodatkowo, w ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania tendencji do filtrowania w obniżonych temperaturach tzw. CSFBT(+3) oraz CSFBT(-1). Na podstawie otrzymanych wyników badań zaobserwowano, że skomponowane w laboratorium próbki przesączyły się w całości (tj. 300 ml) dla oznaczenia prowadzonego w temperaturze +3°C, co można uznać za wynik zadowalający. Natomiast dla badania prowadzonego w temperaturze -1°C próbki nie przesączyły się w całości, ale uzyskane wyniki kształtowały się na bardzo zadowalającym poziomie (tablica 11).

Procedura CEC F-23-01 została opracowana do oceny olejów napędowych bez i z pakietem dodatków uszlachetniających, pod kątem ich skłonności do zakoksovania rozpylaczy wtryskiwaczy silnika ZS z wtryskiem pośrednim. Jako aparat badawczy stosuje się zamontowany na stanowisku testowym, seryjny, 4-cylindrowy, OHC, 2 VPC silnik Peugeot XUD 9 A/L o pojemności skokowej 1,9 l, mocy maksymalnej 47 kW przy 4600 obr/min i maksymalnym momencie obrotowym 118 Nm przy 2000 obr/min. Elementami testowymi są czopikowe rozpylacze wtryskiwaczy paliwa. Do testu stosuje się odpowiednio, tj.: zgodnie z wymaganiami procedury badawczej CEC F-23-01, przygotowane (myte i skonfigurowane ze względu na wielkość przepływu powietrza) wtryskiwacze, których wielkości natężenia przepływu powietrza przy wzniosach iglicy: 0,1; 0,2 i 0,3 mm zostały zmierzone bezpośrednio przed testem. Silnik uruchamia się na 10 godzin i utrzymuje w warunkach pracy cyklicznej, symulującej warunki jazdy miejskiej. Parametry pracy silnika w kolejnych czterech fazach

Tablica 11. Wyniki badań skłonności do filtrowania wykonane za pomocą wytypowanych metod badawczych

Metoda badania	Wynik	Jednostka	B7	B7 + BHT	B7 + TBHQ
Test filtracji zgodnie z procedurą DGMK 663	czas sączenia 500 ml próbki	s	95	114	106
	masa osadów	mg/kg	2,5	2,8	2,2
	ocena wizualna		po okresie kondycjonowania w zadanej temperaturze próbki były klarowne, bez widocznych wytrąceń	po okresie kondycjonowania w zadanej temperaturze próbki były klarowne, bez widocznych wytrąceń	po okresie kondycjonowania w zadanej temperaturze próbki były klarowne, bez widocznych wytrąceń
Test filtracji, procedura bez wychładzania według DGMK 531-1 SEDAB II-A	czas sączenia 500 ml próbki	s	92	97	96
	masa osadów	mg/kg	1,3	1,8	1,6
	ocena wizualna		po okresie kondycjonowania w zadanej temperaturze próbki były klarowne, bez widocznych wytrąceń	po okresie kondycjonowania w zadanej temperaturze próbki były klarowne, bez widocznych wytrąceń	po okresie kondycjonowania w zadanej temperaturze próbki były klarowne, bez widocznych wytrąceń
Test filtracji, procedura z wychładzaniem według DGMK 531-1 SEDAB II-B	czas sączenia 500 ml próbki	s	110	116	111
	masa osadów	mg/kg	1,8	2,4	2,0
	ocena wizualna		po okresie kondycjonowania w zadanej temperaturze próbki były klarowne, bez widocznych wytrąceń	po okresie kondycjonowania w zadanej temperaturze próbki były klarowne, bez widocznych wytrąceń	po okresie kondycjonowania w zadanej temperaturze próbki były klarowne, bez widocznych wytrąceń
Skłonność do blokowania filtrów FBT według ASTM D 2068	FBT – ilość przesączonej próbki	– ml	1,22 300	1,06 300	1,16 300
	ocena wizualna		po okresie kondycjonowania w zadanej temperaturze próbki były klarowne, bez widocznych wytrąceń	po okresie kondycjonowania w zadanej temperaturze próbki były klarowne, bez widocznych wytrąceń	po okresie kondycjonowania w zadanej temperaturze próbki były klarowne, bez widocznych wytrąceń
Skłonność do blokowania filtrów w obniżonej temperaturze CSFBT według procedury INiG – PIB	CSFBT(+3) – ilość przesączonej próbki	– ml	1,16 230	1,41 300	1,11 300
	ocena wizualna		po okresie kondycjonowania w zadanej temperaturze próbki były klarowne, bez widocznych wytrąceń	po okresie kondycjonowania w zadanej temperaturze próbki były klarowne, bez widocznych wytrąceń	po okresie kondycjonowania w zadanej temperaturze próbki były klarowne, bez widocznych wytrąceń
	CSFBT(-1) – ilość przesączonej próbki	– ml	1,64 230	1,56 250	1,42 290
	ocena wizualna		po okresie kondycjonowania w zadanej temperaturze próbki były klarowne, bez widocznych wytrąceń	po okresie kondycjonowania w zadanej temperaturze próbki były klarowne, bez widocznych wytrąceń	po okresie kondycjonowania w zadanej temperaturze próbki były klarowne, bez widocznych wytrąceń

cyklu, podane w konwencji: nr fazy/czas/prędkość obr. silnika/obciążenie – moment obr. są następujące: I/30 s/1200 obr/min/10 Nm, II/60 s/3000 obr/min/50 Nm, III/60 s/1300 obr/min/35 Nm, IV/120 s/1850 obr/min/50 Nm. Skłonność badanego paliwa do zakoksowywania rozpylaczy wtryskiwa-

czy, wyraża się w postaci procentowego ograniczenia natężenia przepływu powietrza przez rozpylacz przy wielkościach wzniosu iglicy: 0,10, 0,20 i 0,30 mm.













Obecnie obowiązujące wydanie Światowej Karty Paliw (wrzesień 2013 rok) wymaga, aby w przypadku olejów napędowych

kategorii 2 do 5 maksymalny spadek przepływu powietrza przez wtryskiwacz, przy wzniosie iglicy równym 0,1 mm, po przeprowadzonym teście CEC F-23-01 nie był większy niż 85%, podczas gdy producenci paliw oczekują już spadku nie większego niż 50%, a nawet niższego (poniżej 30%), zwłaszcza w przypadku olejów napędowych kategorii 4 i 5.

W tabelicy 12 zestawiono wyniki, przeprowadzonych zgodnie z procedurą CEC F-23-01, badań silnikowych tendencji wytypowanych paliw B7 do tworzenia zewnętrznych osadów koksowych na końcówkach rozpylaczy paliwa. W przedmiotowej tabelicy zamieszczono też zdjęcia części końcówek iglic wtryskiwaczy paliwa, na których uformowały się koksowe osady. Otrzymane wyniki badań wskazują, że w przy-

padku obydwóch dodatków przeciwutleniających zastosowanych do uszlachetniania FAME wprowadzonego w ilości 7% (V/V) do badanego oleju napędowego, nastąpiło ograniczenie jego tendencji do tworzenia osadów koksowych na końcówkach wtryskiwaczy silnika Peugeot XUD 9 A/L. Przy tym olej napędowy B7, zawierający FAME uszlachetnione dodatkiem przeciwutleniającym TBHQ, wykazał mniejszą tendencję do zakoksowywania rozpylaczy wtryskiwaczy paliwa (53,7% spadku przepływu przy wzniosie iglicy równym 0,1 mm), aniżeli ten sam olej napędowy B7, w którym zastosowano FAME uszlachetnione dodatkiem przeciwutleniającym BHT (56,6% spadku przepływu przy wzniosie iglicy równym 0,1 mm).

Tablica 12. Wyniki stopnia zanieczyszczenia rozpylaczy dla trzech zestawionych ON

Paliwo	Średnie zanieczyszczenie rozpylaczy [%] w zależności od wielkości wzniosu iglicy		
	0,1 [mm]	0,2 [mm]	0,3 [mm]
B7	61,4/65,0/66,1/62,9 63,8	61,1	54,3
			
B7 + BHT	57,3/56,1/57,9/55,2 56,6	48,1	40,7
			
B7 + TBHQ	57,2/54,0/50,9/52,6 53,7	45,9	39,9
			

Wnioski

1. Dodatki stosowane do uszlachetniania olejów napędowych w celu poprawy ich jakości mogą powodować zatykanie filtrów w pojazdach i na stacjach paliw, jeśli są niewłaściwe i/lub niewystarczająco kompatybilne z paliwem. W niektórych przypadkach testy filtrowalności pozwalają na stwierdzenie obecności dodatków wykazujących słabą zdolność do rozpuszczania się w paliwie.
2. Na podstawie otrzymanych wyników badań skłonności do filtrowania w różnych warunkach, wykonanych z wykorzystaniem różnych metod badawczych (DGMK 663, DGMK 531-1 SEDAB I oraz SEDAB II) można zauważyć, że skomponowane w laboratorium próbki FAME zawierające odpowiednio 200 mg/kg BHT lub 20 mg/kg TBHQ filtrują się bez przeszkód, a ich czas filtrowania mieści się poniżej dopuszczalnych normą 1200 sekund.
3. Przeprowadzone badania FBT, CSFBT(+3) oraz CSFBT(-1) dla zestawionych próbek paliw B7 również potwierdzają ich dobre zdolności do filtrowania. Uzyskane wyniki kształtują się na zadowalających poziomach.
4. Na podstawie przeprowadzonych badań stabilności oksy-

dacyjnej oznaczonej zgodnie z normą PN-EN 15751 w czasie przechowywania przez okres 6 tygodni zestawionych w laboratorium próbek nieuszlachetnionego FAME oraz destylatu FAME z oddestylowaną 5% (V/V) pozostałością, do których wprowadzano odpowiednio 200 mg/kg BHT lub 20 mg/kg TBHQ na różnych poziomach dozowania, można stwierdzić, że we wszystkich analizowanych przypadkach relatywna efektywność dodatków oznaczona dla

TBHQ kształtowała się poniżej 1. Świadczy to o tym, że dodatek ten wykazuje lepszą relatywną efektywność niż dodatek odniesienia, którym był dodatek BHT.

- Zastosowane do uszlachetniania wprowadzonego (w ilości 7% (V/V)) do oleju napędowego FAME dodatku przeciwutleniającego (BHT lub TBHQ) spowodował obniżenie wielkości zakoksovania rozpylaczy wtryskiwaczy w testach prowadzonych według procedury badawczej CEC F-23-01.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2018, nr 3, s. 242–251, DOI: 10.18668/NG.2018.03.09

Artykuł nadesłano do Redakcji 24.11.2017 r. Zatwierdzono do druku 9.02.2018 r.

Artykuł opracowano na podstawie pracy statutowej pt.: *Opracowanie procedury kompleksowego badania efektywności dodatków przeciwutleniających stosowanych do FAME* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0092/TE/17, nr archiwalny: DK-4100-0092/17.

Literatura

- Duda A., Sacha D.: *Stabilność oksydacyjna a skażenie mikrobiologiczne paliw*. Nafta-Gaz 2016, nr 2, s. 108–111, DOI: 10.18668/NG.2016.02.05.
- No-Harm Evaluation and Relative Efficiency of Oxidation Stabilizers for Fatty Acid Methyl Ester as Fuel Component; Description for the 10th Test Period; Date of issue: 31.08.2015, AGQM e.V., https://www.agqm-biodiesel.de/files/6714/9915/2312/20170606_AGQM_No_Harm_Report.pdf (dostęp: 10.01.2018).
- ASTM D 2068 *Standard Test Method for Determining Filter Blocking Tendency*.
- ASTM D 5236 *Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method)*.
- CEC F-23-01 *Inlet Valve Cleanliness in the MB M102E Engine*.
- DGMK 531-1 *Aufstellung eines Kriterienkataloges zur Testung von Lubricity-Additiven in Dieselkraftstoff für den Raffinerieeinsatz – Fortschreibung*.
- DGMK 663 *Evaluation of the filtration behavior of Diesel fuels*.
- PN-EN 14214+A1:2014-04 *Ciekle przetwory naftowe – Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do użytku w silnikach samochodowych o zapłonie samoczynnym (Diesla) i zastosowań grzewczych – Wymagania i metody badań*.
- PN-EN 15751:2014-05 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) jako samoistne paliwo i ich mieszaniny z olejem napędowym – Oznaczanie stabilności oksydacyjnej metodą przyspieszonego utleniania*.
- PN-EN 16091:2011 *Ciekle przetwory naftowe – Paliwa i mieszaniny ze średnich destylatów naftowych i estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) – Oznaczanie stabilności oksydacyjnej metodą szybkiego utleniania w małej skali*.
- PN-EN 590 + A1:2017-06 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Oleje napędowe – Wymagania i metody badań*.

Akty prawne i normatywne



Dr inż. Magdalena ŻÓŁTY
Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Oceny Właściwości Eksploatacyjnych; kierownik Laboratorium Badań Właściwości Użytkowych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
E-mail: magdalena.zolty@inig.pl



Dr inż. Zbigniew STEPIEŃ
Adiunkt; Kierownik Zakładu Oceny Właściwości Eksploatacyjnych, kierownik Pracowni Badań Silnikowych i Trybologicznych Zakładu Oceny Właściwości Eksploatacyjnych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
E-mail: zbigniew.stepien@inig.pl



Dr inż. Jan LUBOWICZ
Starszy specjalista badawczo-techniczny; kierownik Zakładu Paliw i Procesów Katalitycznych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: lubowicz@inig.pl