

Milena GÓRSKA, Dominik CZERWONKA, Arkadiusz HERNIK

## BADANIA MIKROEMULSJI WODNO-PALIWOWEJ ZAWIERAJĄCEJ ESTRY SORBITANU

*W artykule przedstawiono wyniki badań polegające na określeniu wartości wybranych właściwości fizykochemicznych mikroemulsji wodno-paliwowych. Badania przeprowadzono dla oleju napędowego zawierającego 4 i 8 % (m/m) wody destylowanej. Jako surfaktant zastosowano izostearnian sorbitanu natomiast funkcję kosurfaktantu spełniał monolaurnian sorbitanu. Analizie poddano następujące właściwości fizykochemiczne uzyskanych mikroemulsji: gęstość, lepkość kinematyczna, temperatura zapłonu, temperatura krzepnięcia oraz temperatura blokowania zimnego filtra. Uzyskane wyniki badań potwierdziły, że uzyskane wartości badanych parametrów odpowiadają wymaganiom stawianym paliwom do silników o zapłonie samoczynnym. Wykazano, że otrzymane mikroemulsje charakteryzują się wysoką temperaturą zapłonu. Dzięki temu mogą być one stosowane w warunkach wymagających zachowania podwyższonych standardów bezpieczeństwa. Stwierdzono również bardzo dobre właściwości niskotemperaturowe testowanych mikroemulsji. Dzięki temu mogą być one stosowane również w okresie zimowym.*

### WSTĘP

Podstawowym paliwem do silników o zapłonie samoczynnym są oleje napędowe, dostosowane klimatycznie do określonych warunków. Szczegółowe wymagania stawiane takim paliwom zostały sprecyzowane w normie PN-EN 590. Oprócz tradycyjnych olejów napędowych do zasilania silników o zapłonie samoczynnym mogą być również wykorzystane inne paliwa, o korzystniejszych parametrach ekologicznych. Z tego powodu od wielu lat trwają prace nad poszukiwaniem paliw alternatywnych, których spalanie byłoby zarówno uzasadnione pod względem ekonomicznym jak również ekologicznym. Już na początku XX wieku istniały konstrukcje silników o zapłonie samoczynnym, które były przystosowane do spalania olejów roślinnych. Jednak tego rodzaju rozwiązanie nie zostało powszechnie wdrożone do praktyki gospodarczej m.in. z uwagi na niekorzystne właściwości niskotemperaturowe olejów roślinnych, ich znaczną lepkość jak również ograniczoną trwałość [1 - 3]. Pomimo tych barier koncepcja wykorzystania paliw pochodzenia roślinnego do zasilania silników nie upadła. Opracowano technologie estryfikacji olejów, co pozwoliło uzyskać paliwo silnikowe tj. estry nienasyconych kwasów tłuszczowych (FAME) o właściwościach zbliżonych do oleju napędowego. Tego rodzaju paliwo o oznaczeniu B100 może być sprzedawane z odpowiednio oznakowanych dystrybutorów. Właściwości takiego paliwa określono w normie PN-EN 14214. Na rynku można również spotkać paliwa B20, które są mieszaniną 20% FAME oraz 80% (v/v) ON. Jednak najpowszechniej jako paliwo do silników o zapłonie samoczynnym stosowane są oleje napędowe zawierające do 7% (v/v) FAME. Stosowanie FAME jako paliwa silnikowego, lub jako komponent ON ma wiele zalet. Przeprowadzone badania wykazały, że jego użycie poprawia smarność oleju napędowego [4, 5], aczkolwiek są również dostępne wyniki badań, które zaprzeczają temu stwierdzeniu [6]. Jednak poprawa smarości paliwa, którą można uzyskać m.in. poprzez stosowanie olejów roślinnych zawsze sprzyja temu, aby ruchome elementy aparatury wtryskowej paliwa były lepiej zabezpieczone przed nadmiernym zużyciem. Nie bez znaczenia jest również fakt, że FAME jest paliwem odnawialnym, a jego produkcja przyczynia się do rozwoju

gospodarki i dywersyfikacji źródeł energii. Należy jednak podkreślić, że spalanie FAME w dalszym ciągu nie rozwiązuje kluczowych problemów ekologicznych m.in. w zakresie zmniejszenia emisji tlenków azotu oraz cząstek stałych z silnika do otoczenia. W tym zakresie wdrażane są do silników coraz bardziej skomplikowane układy oczyszczania spalin. Tymczasem rodzaj spalnego paliwa i jego odpowiednie właściwości mogą być również w pewnym zakresie przydatne aby uzyskać poprawę parametrów ekologicznych silnika. W licznych publikacjach wykazano, że spalanie paliwa z dodatkiem wody pozwala uzyskać zarówno redukcję NOx jak i wyraźnie zmniejszyć ilość i masę cząstek stałych [7-10]. Towarzyszy temu również znaczące zmniejszenie zanieczyszczenia spalin. Pomimo tych pozytywów, paliwa zawierające wodę nie zyskały szerokiej popularności. Zaledwie dwa kraje UE tj. Francja oraz Włochy opracowały swoje wewnętrzne standardy opisujące wymagania jakościowe emulsji wodno - paliwowych. Natomiast w skali UE przygotowano wyłącznie tzw. porozumienie warsztatowe CWA 15145, które jednak nie stało się podstawą dla przyjęcia ostatecznej wersji normy europejskiej. Pomimo braku tych regulacji prace nad zastosowaniem wody w systemach spalania paliw silnikowych są kontynuowane. Na szczególną uwagę zasługują mikroemulsje wodno - paliwowe. W odróżnieniu od emulsji paliwowych są one transparentne, a ich kolor nie odbiega od zabarwienia oleju napędowego. Szczególną cechą większości mikroemulsji paliwowych jest ich stabilność termodynamiczna. Oznacza to, że nie ulegają one rozwarstwieniu podczas długotrwałego przechowywania. Na tym tle emulsje paliwowe charakteryzują się wyraźnie gorszymi parametrami. Zarówno w przypadku emulsji jak i mikroemulsji możliwe jest kształtowanie ich właściwości poprzez zastosowanie odpowiednich związków powierzchniowo czynnych. Również proporcje tych substancji decydują o możliwości dyspersji wody w oleju napędowym. Dzięki temu uzyskiwane są paliwa o podwyższonej temperaturze zapłonu, co pozwala na ich bezpieczniejszy transport oraz zastosowanie w szczególnych warunkach. Analizując wady i zalety mikroemulsji paliwowych należy wziąć pod uwagę ich właściwości niskotemperaturowe tj. temperaturę krzepnięcia oraz temperaturę blokowania zimnego filtra.

Wiele uzyskanych mikroemulsji charakteryzuje się niekorzystnymi właściwościami niskotemperaturowymi, co uniemożliwia ich zastosowanie w warunkach obniżonej temperatury otoczenia. Z tego powodu ważny aspekt badań nad mikroemulsjami dotyczy ich przystosowania również do zastosowań typowo zimowych. Niniejsza praca jest przykładem właśnie tego rodzaju badań, w których starano się poszukiwać możliwości przystosowania mikroemulsji do użycia w warunkach zimowych.

## 1. CEL BADAŃ

Celem zrealizowanych badań było określenie wpływu dodatku wody destylowanej do oleju napędowego na zmianę wybranych właściwości fizykochemicznych otrzymanych mikroemulsji. Szczególną uwagę poświęcono określeniu ich przydatności dla użycia w okresie obniżonej temperatury otoczenia.

## 2. METODYKA BADAWCZA

Do przygotowania testowanych mikroemulsji zastosowano komercyjny olej napędowy oraz wodę destylowaną. Wybrane właściwości fizykochemiczne badanego oleju napędowego przedstawiono w Tab. 1.

**Tab. 1.** Wybrane właściwości fizykochemiczne oleju napędowego wykorzystanego do przygotowania mikroemulsji paliwowej

Nazwa parametru	Wartość
Gęstość w 15°C, [g/cm <sup>3</sup> ]	8,34
Lepkość kinematyczna w 40°C, [mm <sup>2</sup> /s]	2,60
Temperatura zapłonu, [°C]	65
Temperatura krzepnięcia, [°C]	-36
Temperatura zablokowania zimnego filtra, [°C]	-15

W celu rozproszenia wody w oleju napędowym zastosowano surfaktanty na bazie estrów sorbitanu. Jako surfaktant wykorzystano izostearynian sorbitanu o nazwie handlowej Crillet-6 oraz monolaurynian sorbitanu (Span-20), który pełnił w uzyskanym układzie funkcję kosurfaktatu.

**Tab. 2.** Wybrane właściwości fizykochemiczne badanych związków powierzchniowo czynnych

Nazwa parametru	Wartość	
	Crillet-6 surfaktant	Span-20 kosurfaktant
Numer CAS	66794-58-9	1338-39-2
Gęstość w 15°C, [g/cm <sup>3</sup> ]	1,04	1,03
Temperatura zapłonu, [°C]	-	>113 °C
Masa molowa, [g/mol]	-	346
Wzór sumaryczny, [-]	-	C18H34O6

Obydwa wskazane związki należą do grupy niejonowych substancji powierzchniowo czynnych, które umożliwiły uzyskanie wymaganej dyspersji cząstek wody w oleju napędowym. Na potrzeby badań przygotowano dwie mikroemulsje o oznaczeniach kodowych S4 oraz S8. Skład tych paliw mikroemulsyjnych zaprezentowano w Tab. 2.

**Tab. 2.** Skład badanych paliw mikroemulsyjnych

Składnik	Stężenie składnika, [% m/m]	
	S4	S8
Olej napędowy (ON)	90	86
Izostearynian sorbitanu	4,5	
Monolaurynian sorbitanu	1,5	
Woda	4	8

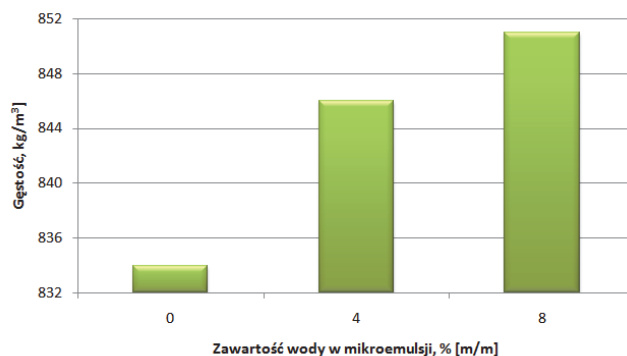
W niniejszej pracy skupiono się na wyznaczeniu wartości wybranych parametrów fizykochemicznych mikroemulsji. Metodykę badawczą przedstawiono w Tab. 3.

**Tab. 3.** Metodyka oznaczania wybranych właściwości fizykochemicznych badanych mikroemulsji

Nazwa badanego parametru	Metoda oznaczenia
Gęstość w 15°C	PN-EN 3675
Lepkość kinematyczna w 40°C	PN-EN 3104
Temperatura zapłonu	PN-EN 2719
Temperatura krzepnięcia	PN-EN 23015
Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP)	PN-EN 116

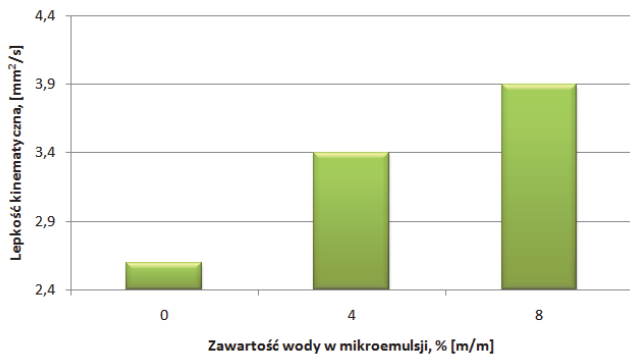
## 3. WYNIKI BADAŃ

Gęstość badanego oleju napędowego wynosiła 834 kg/m<sup>3</sup>. Jednak dodatek zdyspergowanej wody jak również zastosowanych surfaktantów spowodował niewielki wzrost gęstości uzyskanego paliwa mikroemulsyjnego o ok. 2%. Otrzymane wartości są nieznacznie wyższe w stosunku do wymagań określonych w normie PN-EN 590. Jednocześnie należy zauważyć, że wskazana norma opisuje właściwości fizykochemiczne oleju napędowego. W przypadku mikroemulsji należałoby odnosić rezultaty przeprowadzonych testów do zapisów tzw. porozumienia warsztatowego CWA 15145. Zgodnie z tym dokumentem gęstość paliwa emulsyjnego powinna być zawarta w zakresie 825-880 kg/m<sup>3</sup>. Oceniając rys. 1 można stwierdzić, że gęstość obydwu badanych mikroemulsji spełnia wymagania wskazane w przytoczonym dokumencie CWA 15145.



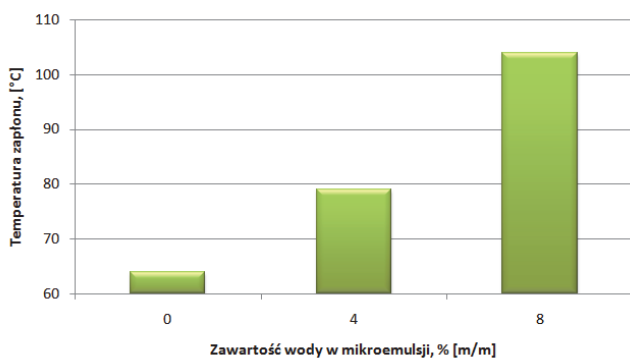
**Rys. 1.** Wpływ zawartości wody w mikroemulsji paliwowej na zmianę gęstości wyznaczonej w temperaturze 15 °C

Lepkość kinematyczna paliwa jest ściśle związana z jego gęstością. Zazwyczaj ciecze o większej gęstości charakteryzują się także wyższą wartością lepkości. Jak już pokazano na rys. 1 dodatek wody oraz zastosowanych surfaktantów zwiększa gęstość uzyskanej mieszaniny. Z tego powodu zaobserwowano, że lepkość badanych mikroemulsji znacząco rosła wraz zwiększającą się zawartością wody oraz surfaktantów, które stabilizowały otrzymany układ. Warto jednak zwrócić uwagę, że wszystkie testowane paliwa miały lepkość kinematyczną, która odpowiadała wymaganiom określonym zarówno w PN-EN 590 jak również w CWA15145. Zgodnie ze wskazaną normą, wartość lepkości kinematycznej paliwa do silników o zapłonie samoczynnym powinna zawierać się w zakresie 2,0 – 4,5 mm<sup>2</sup>/s.



**Rys. 2.** Wpływ zawartości wody w mikroemulsji paliwowej na zmianę lepkości kinematycznej, oznaczonej w temperaturze 40 °C

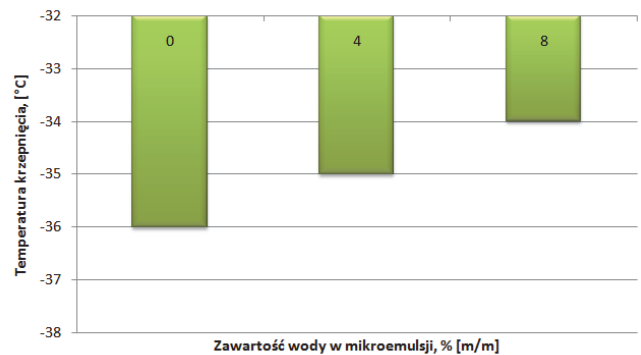
Kolejnym analizowanym parametrem mikroemulsji była ich temperatura zapłonu. Jak pokazano na rys. 3 dodatek wody wraz z zastosowanymi surfaktantami znacząco zwiększa wartość temperatury zapłonu. W przypadku badanego oleju napędowego wynosiła ona 64 °C tj. o 9 °C więcej w stosunku do wymagań określonych w normie PN-EN 590. W przypadku mikroemulsji zawierającej 4 i 8 % (m/m) wody, uzyskane wartości temperatury zapłonu były większe odpowiednio o 24 i 49 °C. Oznacza to, że mikroemulsje są znacznie bardziej bezpieczne w użyciu niż olej napędowy.



**Rys. 3.** Wpływ zawartości wody w mikroemulsji paliwowej na zmianę temperatury zapłonu

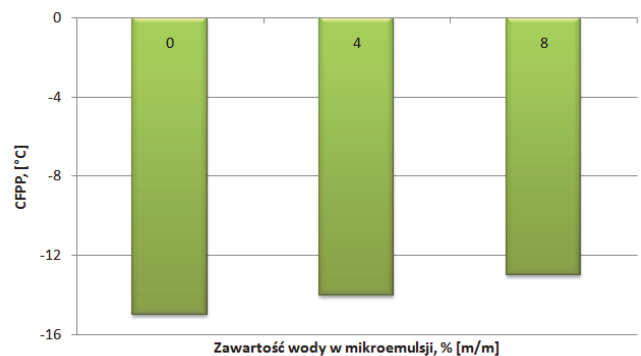
Wiele dotychczas przeprowadzonych badań nad właściwościami mikroemulsji wykazało ich ograniczoną przydatność w okresie zimy. Wynikało to z wpływu wody dodanej do oleju napędowego na zwiększenie wartości temperatury krzepnięcia oraz blokowania zimnego filtra. Jednak w przypadku zastosowanych surfaktantów tj. estrów sorbitanu wpływ ten został znacząco ograniczony. Jak widać z rys. 4 temperatura krzepnięcia wszystkich badanych paliw wynosiła od -34 do -36 °C. Oznacza to, że zastosowany dodatek wody do oleju napędowego nie ma istotnego wpływu na zmianę wartości temperatury krzepnięcia.

Kolejnym istotnym parametrem niskotemperaturowym paliwa do silników o zapłonie samoczynnym jest temperatura blokowania zimnego filtra (Rys. 5). Również w tym przypadku dodatek wody wraz z zastosowanymi surfaktantami nie miał znaczącego wpływu na zmianę temperatury, poniżej której następuje nadmierne utrudnienie przepływu paliwa przez wkład filtra.



**Rys. 4.** Wpływ zawartości wody w mikroemulsji paliwowej na zmianę temperatury krzepnięcia

W przypadku mikroemulsji zawierającej 8 % (m/m) wody wartość temperatury blokowania zimnego filtra była jedynie o 2 °C wyższa, w stosunku do wartości charakteryzującej bazy olej napędowy. W związku z tym można stwierdzić, że badane mikroemulsje mogą być stosowane również w okresach obniżonej temperatury powietrza.



**Rys. 5.** Wpływ zawartości wody w mikroemulsji paliwowej na zmianę temperatury blokowania zimnego filtra (CFPP)

## PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy skupiono się na ocenie wartości wybranych parametrów fizykochemicznych mikroemulsji paliwowych, które uzyskano dodając do oleju napędowego wodę destylowaną oraz odpowiednio dobrane surfaktanty/kosurfaktanty. Ich zastosowanie pozwoliło uzyskać stabilne termodynamicznie paliwa mikroemulsyjne, które zawierały 4 i 8 % (m/m) wody. Dla takich paliw oznaczono gęstość, lepkość kinematyczną, temperaturę zapłonu, krzepnięcia oraz blokowania zimnego filtra. Uzyskane wyniki potwierdziły, że wartości badanych parametrów potwierdziły wstępną przydatność opracowanych mikroemulsji jako paliwa do silników o zapłonie samoczynnym. Szczególnie ważnym odkryciem w przeprowadzonych badaniach było wykazanie bardzo korzystnego wpływu zastosowanych estrów sorbitanu na uzyskanie odpowiednich właściwości niskotemperaturowych mikroemulsji. Dzięki temu istnieje możliwość ich zastosowania również w okresie zimowym. Mając na uwadze pozytywne wyniki uzyskanych testów warto kontynuować prace nad mikroemulsjami paliwowymi. W tym zakresie należy rozszerzyć badania na pozostałe parametry fizykochemiczne paliwa jak również ocenić wpływ ich stosowania na emisję szkodliwych składników spalin z silnika o zapłonie samoczynnym.

## BIBLIOGRAFIA

1. Sidibé S.S., Blin J., Vaitilingom G., Azoumah Y., Use of crude filtered vegetable oil as a fuel in Diesel engines state of the art: literature review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010;14:2748-2
2. Rakopoulos D.C., Rakopoulos C.D., Giakoumis E.G., Dimaratos A.M., Founti M.A., Comparative environmental behaviour of bus engine operating on blends of diesel fuel with four straight vegetable oils of Greek origin: Sunflower, cottonseed, corn and olive. *Fuel*, 2011;90(11); 3439-3446
3. Labeckas G., Slavinskas S., Performance of direct-injection off road diesel engine on rapeseed oil. *Renewable Energy* 2006;31:849-863
4. Drown D.C., Harper K., Frame E. Screening Vegetable Oil Alcohol Esters as Fuel Lubricity Enhancers. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 78(6). 2001.
5. Batko B., Dobek T. K. Badanie smarości oleju napędowego z dodatkiem estrów oleju rzepakowego przy użyciu aparatu HFRR. *Inżynieria Rolnicza* 1(110)/2009
6. Gardyński L. Results of the tests on the lubricity of some biofuels. *Combustion Engines*. 2013, 154(3), 1109-1114
7. Sendilvelan S. Bhaskar K. Reduction of Nitrous Oxide in Diesel Engine using Diesel - Water Micro Emulsion. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences* 10(1)2017.
8. Jankowski A. Microemulsion As a Means of Nox Reduction in Exhaust Emission of Diesel Engines. *Journal of KONES Powertrain and Transport*, Vol. 23, No. 3 2016
9. Ochoterena R., Lif A., Nyden M., Anderson S., Denbratt I. Optical studies of spray development and combustion of water-in-diesel emulsion and microemulsion fuels. *Fuel*, 89(1)(2010)
10. Fu W.B., Hou L.Y., Wang L.M., F.H. A unified model for the micro-explosion of emulsified droplets of oil and water *Fuel Process. Technol.*,79(2)2002
11. Jaskólski J., Konstantynowicz L., Możliwości eksploatacyjno-techniczne estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego jako paliwa silnikowego, *Autobusy – Technika, Eksploatacja, Systemy Transportowe* 2012, nr 7-8.

### Research of the fuel microemulsion containing sorbital esters

*Paper presents research results of selected physicochemical properties of water – fuel microemulsion, that can be used as a fuel for a diesel engines. Tests were carried out for a diesel oil blended with selected surfactants and water at 4 and 8 % by mass. Tested microemulsions contained a surfactant and cosurfactant, ie., polyoxyethylene sorbitan monoisostearic acid ester and sorbitan monolaurate. The addition of these chemicals and water to the diesel oil allows to formulate a fuel microemulsions marked by a code S4 and S8. Both tested microemulsions are thermodynamically stable and transparent. Their density is slightly greater (approx. 1%) compared to diesel oil. It was observed an impact of water and surfactants on increasing the microemulsions viscosity and the ignition temperature compared to diesel oil. At the same time the low temperature properties of tested microemulsions were less favorable, which may hinder their use in winter conditions*

Autorzy:

**Milena Górka** – Uniwersytet Technologiczno - Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu. Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa.

mgr inż. **Dominik Czerwonka** – Uniwersytet Technologiczno - Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu. Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa.

mgr inż. **Arkadiusz Hernik** – Uniwersytet Technologiczno - Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu. Wydział Mechaniczny