

Mirosław UZDOWSKI

WYBRANE ASPEKTY TRWAŁOŚCI PALIW ALTERNATYWNYCH

Streszczenie

W artykule poruszono zagadnienia trwałości paliw silnikowych i zmiany ich parametrów w zależności od okresu przechowywania. Problematyka trwałości dotyczy szczególnie nowych rodzajów paliw z zastosowaniem dodatków pochodzenia roślinnego.

WSTĘP

Jakość paliwa do zasilania silnika spalinowego ma decydujące znaczenie dla zachowania przez ten obiekt stanu zdatności. Niezawodność silnika i możliwość jego wykorzystania w każdych warunkach ma szczególne znaczenie dla właściwości użytkowych obiektu. Jakość paliw silnikowych kształtowana jest na wielu etapach, począwszy od produkcji poprzez transport, składowanie, dystrybucję a na bezpośrednim tankowaniu do obiektu technicznego skończywszy. Jednym z głównych etapów obiegu paliwa są bazy i składy paliw, których zarządzanie wspomóc może system informacyjny umożliwiający wspieranie działań logistycznych. Potrzeba wprowadzenia nowych rozwiązań technicznych instalacji paliwowych w bazach i składach paliw wynika z określonych wymogów wydajności prowadzenia procesów dystrybucji, ilości magazynowanego paliwa oraz jego stanu określonego wymaganymi parametrami fizykochemicznymi. Przyszłościowe rozwiązania uwzględniać muszą bieżącą informację o zagrożeniach dla jakości paliw, niekorzystnego oddziaływania na środowisko naturalne oraz zagrożenia pożarowe. Czynniki te występują na wszystkich etapach przemieszczania się paliw.

1. MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA PALIW ALTERNATYWNYCH

W okresie pierwszego kryzysu paliwowego w latach 70. ubiegłego wieku odżyła koncepcja wykorzystania olejów roślinnych jako biosurowców do wytwarzania ekologicznych paliw i olejów smarowych. Jako surowiec do produkcji paliwa (w odniesieniu do krajów europejskich) pod postacią estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych olejów roślinnych preferowany jest głównie rzepak. Prowadzone w wielu krajach a także w Polsce, badania wykazały możliwości wykorzystania tłuszczów roślinnych i ich chemicznych przetworów jako produktów farmaceutycznych, polimerowych plastyfikatorów i detergentów jak również paliw i komponentów olejów napędowych do silników z zapłonem samoczynnym. Zainteresowanie takimi paliwami alternatywnymi wyniknęło ze względów ekologicznych oraz socjalno-ekonomicznych. W USA prowadzone są również prace mające na celu otrzymywanie paliw alternatywnych z tłuszczów zwierzęcych i glonów (algi, sinice) [3].

Ze względu na swoje właściwości ekologiczne i porównywalną z produktami naftowymi sprawność techniczną, produkty z olejów roślinnych znalazły zastosowanie w przemyśle oraz środkach transportu. W tym ostatnim przypadku decydujące znaczenie mają:

- minimalizacja emisji CO₂ oraz SO_x (redukcja efektu cieplarnianego oraz zagrożenia ze strony kwaśnych deszczy),
- wysoka biodegradowalność (> 95%),
- racjonalizacja wykorzystania obszarów uprawowych oraz złagodzenie problemów społecznych w rolnictwie,
- nietoksyczność oraz brak drażniącego oddziaływania na skórę i drogi oddechowe organizmów żywych.

Paliwo na bazie oleju rzepakowego jest produkowane w wielu krajach Europy (Włochy, Niemcy, Austria, Francja, Czechy, Słowacja, Polska) i stosowane zarówno w postaci czystej, jak i w formie mieszanej (5 do 50%) z olejem napędowym pochodzenia naftowego. W Polsce tego rodzaju paliwa występują pod różnymi nazwami: paliwo rzepakowe, EPAL, EKOL, EMKOL, EMKOR, EKOR, AZONA, BIODIESEL.

Wzrost zainteresowania tego rodzaju paliwami alternatywnymi oraz innymi na tle klasycznych paliw ropopochodnych przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Konwencjonalne i alternatywne paliwa w zastosowaniach transportowych [3]

| Rodzaj paliwa | Wzrost CO ₂ ¹⁾ [%] | Światowe zużycie w transporcie w latach [mln Mg/rok] | |
|---|---|--|-------------------|
| | | 1998 | 2010 |
| Benzyny | 130 | 800 | 500 |
| Olej napędowy | 115 | 700 | 700 |
| LPG | 130 | 0,2 | 10 |
| Metanol z gazu naturalnego | 250 | 0 | 50 |
| Eter metylotertbutylowy | 180 | 4 | 10 |
| Alternatywne z biomasy ²⁾ : Etanol | 30-60 | 15 | 150 ³⁾ |
| Eter metylotertbutylowy | 70-90 | 3 | 25 |
| Metanol | 20-50 | 0 | 100 |
| Biodiesel (uznany) | 15-25 | 0,8 | 50 ³⁾ |

Oznaczenia w tabeli: 1) odniesione do ropy naftowej, 2) niższe wartości, produkowane paliwa alternatywne, 3) wg danych EC Whit Book, suma 18 mln Mg/rok w 2010 r.

2. WYBRANE WYMAGANIA DOTYCZĄCE PALIW ROŚLINNYCH

Paliwa pochodzenia rzepakowego (estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego – FAME) są coraz częściej stosowane jako bioskładniki paliw silnikowych otrzymywanych ze średnich destylatów naftowych [4].

Paliwa te posiadają całkowicie odmienny skład chemiczny (tabela 2) od ropopochodnych paliw węglowodorowych, co wpływa na właściwości oleju napędowego przy mieszaniu z FAME.

Oddziaływanie produktów utleniania estrów oleju rzepakowego z węglowodorami skutkuje niekorzystnymi zmianami właściwości użytkowych olejów napędowych [4].

Zastosowanie FAME jako dodatków uszlachetniających do paliw, spowodowały konieczność opracowania metody oznaczania zawartości FAME w kompozycjach paliwowych przede wszystkim dla potrzeb standaryzacji. Skład i parametry w znacznym stopniu wpływają na toksyczność silnika spalinowego. Ciągłemu obniżaniu limitów emisji substancji toksycznych towarzyszy także proces drastycznego ograniczania zawartości niepożądanych związków w paliwach. W odniesieniu do olejów napędowych jako kierunki zmian i przyszłościowe wymagania można wymienić (tabela 3):

- podnoszenie liczby cetanowej,
- redukcję zawartości siarki,

- ograniczenie zawartości WWA,
- obniżanie i utrzymywanie w wąskim przedziale tolerancji gęstości paliwa,
- zmniejszenie zawartości ciężkich węglowodorów (obniżenie temperatur: T95 i końca destylacji).

Tab. 2. Średni skład chemiczny estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego (FAME) stosowanych jako olej napędowy i opałowy [4]

| Skład chemiczny | FAME | |
|------------------------------------|--------------|---------------|
| | krajowe | zagraniczne |
| Skład kwasów tłuszczowych, % (m/m) | | |
| C 18:1 | 51 ÷ 60 | 58 ÷ 61 |
| C 18:2 | 18 ÷ 22 | 20 ÷ 21 |
| C 18:3 | 8 ÷ 11 | 8 ÷ 11 |
| C 20:1 | 1,5 ÷ 2,4 | 1,0 ÷ 1,7 |
| C 22:1 | 1,6 ÷ 1,9 | 0,1 ÷ 0,9 |
| Zawartość glicerydów, % (m/m) | | |
| mono - | 0,4 ÷ 0,9 | 0,2 ÷ 0,95 |
| di - | 0,1 ÷ 0,3 | 0,1 ÷ 0,9 |
| tri - | 0,2 ÷ 1,1 | 0,0 ÷ 0,4 |
| Skład elementarny, % (m/m) | FAME | Olej napędowy |
| C | 77,4 ÷ 76,6 | 86,7 |
| H | 12,3 ÷ 13,2 | 12,0 |
| S | 0,001 ÷ 0,03 | do 0,23 |
| O | 10,2 ÷ 10,3 | 0,90 |

Tab. 3. Porównanie wymagań stawianych olejom napędowym [7]

| | Europejska specyfikacja EN 5901 | Dyrektywa UE na rok 2000 | ON kategorii 3 wg Worldwide Fuel Charter | USA Federal | USA CARB |
|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------|--|-------------|----------|
| Liczba cetanowa [-] | min 49 | min 51 | min 55 | min 40 | min 48 |
| Siarka [ppm] | max 2000 | max 350 | max 30 | max 500 | max 500 |
| WWA [% (m/m)] | – | max 11 | max 1,0 | – | max 1,4 |
| Gęstość (15°C) [kg/m ³] | – | max 845 | 820-840 | – | – |
| Przebieg destylacji | E370 = min 95%(V/V) | T95 = max 360°C | T95 = max 340°C | – | – |

W wielu przypadkach nowoczesne paliwa przynoszą większe korzyści w zakresie ograniczenia emisji substancji toksycznych przez silniki niż rozwój technologii silnikowych. W przypadku emisji cząstek stałych (PM) przez silniki ZS, zastosowanie np. reformulowanych olejów napędowych przynosi niemal natychmiastową ich redukcję na znacznie szerszą skalę niż jest to możliwe w chwili obecnej za pomocą technologii silnikowych [7].

3. TRWAŁOŚĆ PALIW ROŚLINNYCH

FAME (estry metylowe olejów roślinnych) otrzymywane są drogą transestryfikacji trójglicerydów olejów roślinnych metanolem najczęściej w obecności wodorotlenku sodu (NaOH) lub wodorotlenku potasu (KOH) pełniącego rolę katalizatora alkalicznego [2]. Silnie higroskopijny charakter FAME powoduje konieczność unikania długotrwałego kontaktu tego paliwa z wilgotnym powietrzem. Duża zawartość wilgoci powodować może intensywną korozję powierzchni, z którymi ma ono kontakt. Woda sprzyja także procesowi rozwoju życia mikrobiologicznego. Pojawiające się osady są przeciwwskazaniem dla zbyt długiego okresu magazynowania, co w znacznym stopniu ogranicza możliwości zastosowania takich paliw dla celów wojskowych.

Obecność wielokrotnych wiązań nienasyconych estrów zwiększa ich podatność na procesy utleniania i polimeryzacji np. podczas magazynowania, oraz wpływa na właściwości nieskotemperaturowe. Podczas spalania FAME występujący równoległe proces polimeryzacji i krakingu termicznego może być także przyczyną powstawania powłok lakowych na elementach paliwowych układu paliwowego silnika. Na jakość paliwa FAME szczególnie w czasie przechowywania wpływają też zanieczyszczenia estrów pozostałe po procesie transestryfikacji oleju rzepakowego [1]. W czasie utleniania estrów (przechowywanie) zachodzą procesy degradacji objawiające się zmianą zapachu i barwy oraz przyrostem ich liczby kwasowej i lepkości. Przeprowadzone badania w bombie utleniającej wg normy ASTM D 5304 wykazały, iż już po kilku godzinach następuje wyraźny spadek ciśnienia tlenu w urządzeniu pomiarowym, co świadczy o zachodzeniu reakcji chemicznej [1]. Intensywność procesów utleniania FAME uzależniona jest w znacznym stopniu od warunków ich przechowywania – temperatura przyspiesza ten proces.

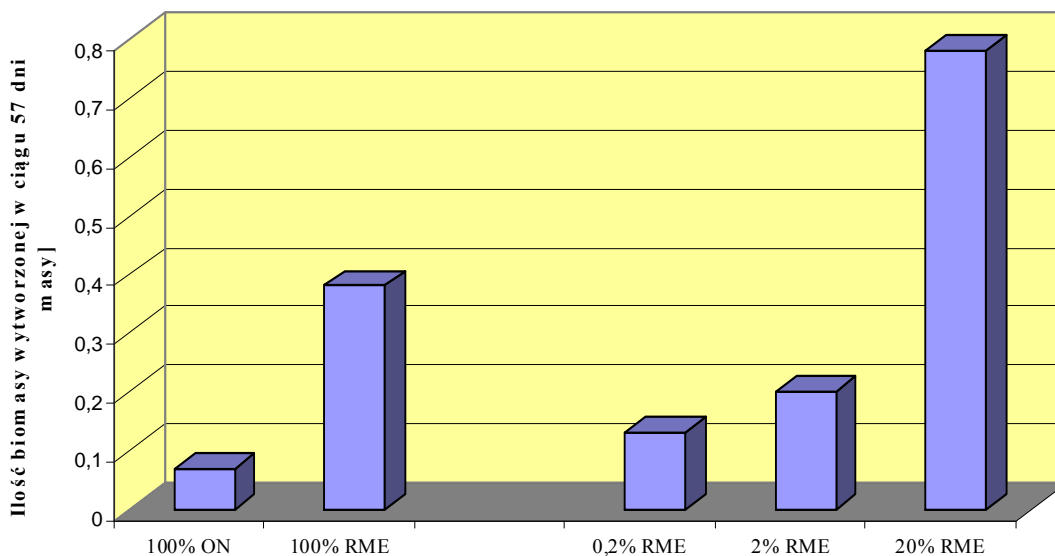
W trakcie przechowywania estru bez dostępu światła w temperaturze 4°C, po czternastu tygodniach jego okres indukcyjny obniża się o 30%. Przy wzroście temperatury przechowywania ulega on obniżeniu aż o 50% [1]. Szereg niejasności i wątpliwości w metodykach oceny stabilności oksydacyjnej FAME sprawia, że w Europie nie ma w tej sprawie jednoznacznego stanowiska.

Odrębnym problemem jest określanie intensywności przebiegu procesu utleniania i starzenia olejów napędowych pochodzenia naftowego zawierających FAME jako komponent. Różne składniki wyjściowe tych dwóch produktów mają wpływ na stabilność termooksydacyjną paliw gotowych zależną zarówno od właściwości komponentów, jak i od udziału biokomponentów w paliwie.

Innym problemem dotyczącym biopaliw jest ich podatność na rozkład mikrobiologiczny powodujący [1]:

- powstawanie biomasy w postaci osadów na dnie zbiorników magazynowych lub zawieszonych w objętości,
- degradację paliwa objawiającą się powstawaniem siarkowodoru, kwasu mlekowego lub biosurfaktantów.

Przykładowe ilości powstającej biomasy dla różnych paliw przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Podatność na rozkład biologiczny ON, RME (FAME) oraz ich mieszanek [1]

BIBLIOGRAFIA

1. Duda A., Łukasik Z., Skręt I., Kossowicz L., *Estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego jako paliwo lub komponent olejów napędowych (cz. 2)*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 2009, nr 105.
2. Gmyrek R., *Biopaliwa w PKN „ORLEN” S.A. – spojrzenie na problem*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 2003, nr 111.
3. Górski W., Ostaszewski W. R., Wiślicki B., *Krajowe oleje roślinne – surowce dla paliw silnikowych i olejów smarowych*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 2001, nr 90.
4. Górski W., Ostaszewski W. R., Wiślicki B., *Oznaczanie estrów metylowych oleju rzepakowego (FAME) w ropopochodnych olejach napędowych metodą spektrofotometrii IR*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 2003, nr 105.
5. Górski W., Ostaszewski W. R., Wiślicki B., *„Pure Nonsense” w europejskich wymaganiach na oleje napędowe oraz opałowe na podstawie FAME*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 2001, nr 90.
6. Łukasik Z., *Wymagania jakościowe dla estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego jako paliwa silnikowego*. Nafta i Gaz 1996, nr 3.
7. Merkiś J., Kozak M., *Paliwa do współczesnych silników spalinowych (cz. 2)*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 2000, nr 73.
8. Wawrzyniak Z., *Informacyjne wspomaganie zarządzania bazami i składami paliw*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 2000, nr 73.

SOME ASPECTS OF DURABILITY OF ALTERNATIVE FUELS

Abstract

In the abstract the possibilities are shown issues permanence motorfuels and their parameters in dependence from seve keeping. The topic of permanence affect especially a new kind of motorfuels with apply withal plant extraction.

Autor:

dr inż. **Mirosław Uzdowski** – Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie