

Krzysztof GÓRSKI, Marcin PRZEDLACKI, Rafał LONGWIC

WPŁYW ETERU DIETYLOWEGO NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE OLEJU RZEPAKOWEGO

Streszczenie

Artykuł prezentuje wyniki badań wybranych parametrów fizykochemicznych mieszanin oleju rzepakowego i DEE. W szczególności testowano następujące parametry mieszanin: lepkość kinematyczna, gęstość, smarność, wartość opałowa, temperatura blokowania zimnego filtra oraz temperaturę zapłonu. Badania prowadzono w znormalizowanych warunkach dla oleju rzepakowego zawierającego objętościowo: 10, 20, 30 i 40% DEE. Otrzymane wyniki wskazują, że DEE dodawany do oleju rzepakowego poprawia jakość mieszaniny jako paliwa dla silników o zapłonie samoczynnym.

WSTĘP

W przypadku silników o zapłonie samoczynnym podstawowym paliwem przeznaczonym do ich zasilania jest olej napędowy. Jednak wymagania ekologiczne, możliwe do uzyskania korzyści gospodarcze, a także potrzeba dywersyfikacji źródeł energii i inne aspekty skłaniają do tego, aby w coraz szerszym zakresie korzystać z tzw. paliw odnawialnych. Wśród nich szczególnie popularne są oleje pochodzenia roślinnego. Wiedza z zakresu ich użycia do zasilania silników spalinowych jest zdobywana od ponad 100 lat [1]. Jednak szczególnie intensywne prace rozpoczęto dopiero po kryzysie paliwowym, który miał miejsce w latach 70-tych ubiegłego wieku. Efektem tych wszystkich prac było wdrożenie do sprzedaży paliw silnikowych zawierających biokomponenty. Pomimo bogatych doświadczeń, które już zgromadzono z tego obszaru w dalszym ciągu kontynuowane są prace nad nowymi rozwiązaniami. Wśród nich można wskazać badania nad wykorzystaniem wybranych alkoholi i eterów do zasilania silników o zapłonie samoczynnym. Szczególnie niska cena etanolu zachęca do tego, aby stosować go na cele paliwowe. Jednak niska liczba cetanowa etanolu oraz problemy związane z jego mieszalnością z olejem napędowym utrudniają jego praktyczne zastosowanie do zasilania silników o zapłonie samoczynnym [2-4]. Takich wad nie posiadają wybrane etery jak np. eter etylo tert butylowy (EETB) lub eter dietylowy (DEE). Mieszaniny obydwu tych eterów z olejem napędowym są stabilne i nie ulegają one rozwarstwieniu pod wpływem obecności wody lub na skutek obniżenia temperatury [5]. Spalanie takich mieszanin w silniku pozwala uzyskać korzyści ekologiczne, a szczególnie ograniczyć emisję cząstek stałych i sadzy do otoczenia [6].

1. ETERY JAKO PALIWA DO SILNIKÓW O ZAPŁONIE SAMOCZYNNYM

Etery należą do grupy związków organicznych, w których występują stosunkowo trwałe wiązania C-O-C. Z tego powodu w niewielkim stopniu reagują one z innymi substancjami chemicznymi. W normalnych warunkach otoczenia większość eterów ma postać cieczy o specyficznym zapachu i znikomej mieszalności z wodą. Niektóre etery przechowywane w atmosferze tlenu, poddane działaniu światła słonecznego tworzą nadtlarki, które są szczególnie łatwopalne i przez to niebezpieczne z powodu większego zagrożenia wybuchem.

Etery przedstawiają różnorodną przydatność jako paliwo silnikowe. Decydują o tym ich właściwości fizykochemiczne, a także

szereg aspektów o wymiarze ekonomicznym i energetycznym. W przypadku silników o zapłonie samoczynnym wymaga się paliw o wysokiej liczbie cetanowej (LC). Powszechnie produkowany na cele paliwowe eter etylo-tert butylowy (EETB) charakteryzuje się niewielką wartością tej liczby, co utrudnia jego użycie w silnikach o zapłonie samoczynnym [7 - 10]. Jednocześnie wysoka liczba oktanowa EETB powoduje, że jest on bardzo dobrym dodatkiem do benzyn silnikowych. Wśród eterów o wysokim indeksie cetanowym można natomiast wskazać eter dietylowy (DEE). Jest on produkowany z wykorzystaniem etanolu, co wpływa na jego przystępną cenę. Jednak znikoma smarność DEE, jego niewielka lepkość, a także niska temperatura zapłonu powodują, że nie może być on samoistnym paliwem do silników o zapłonie samoczynnym. Z tego powodu trwają prace nad oceną przydatności tego eteru jako komponentu mieszanin, które można zastosować do zasilania silników o zapłonie samoczynnym.

W literaturze światowej można znaleźć publikacje, w których opisano użycie również innych eterów do zasilania silników o zapłonie samoczynnym. W kilku pracach np. [11, 12] wskazano na eter bis(2-metoksyetylowy), który charakteryzuje się wysoką liczbą cetanową i lepkością porównywalną do typowego oleju napędowego. Użycie tego eteru, podobnie jak EETB lub DEE do zasilania silnika o zapłonie samoczynnym pozwoliło uzyskać korzyści ekologiczne, m.in. w zakresie ograniczenia zanieczyszczenia spalin i emisji cząstek stałych do otoczenia. W artykule [13] poddano ocenie eter monobutylowy glikolu etylenowego (EGBE) jako dodatku do oleju napędowego. W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono m.in. pozytywny wpływ EGBE na smarność oleju napędowego. Jednak wpływ EGBE na emisję badanego silnika nie zawsze był pozytywny.

Przedstawione przykłady potwierdzają, że problem zastosowania różnych eterów do zasilania silników o zapłonie samoczynnym istnieje w literaturze światowej. Jest to interesujące zagadnienie, które w aspekcie badawczym nie zostało jeszcze dostatecznie rozpoznane.

W Zakładzie Technicznej Eksploatacji Pojazdów UT-H Radom od wielu lat prowadzone są badania nad różnymi, alternatywnymi paliwami do silników spalinowych. Etery stanowią element tych badań, które z powodu swojej złożoności prowadzone są we współpracy z zewnętrznymi partnerami. W niniejszym artykule starano się ocenić przydatność DEE jako dodatku do oleju rzepakowego.

2. METODY I MATERIAŁY

W badaniach wykorzystano handlowy olej rzepakowy oraz eter dietylowy w odmianie cz.d.a. – tzw. czysty do analizy. Wybrane właściwości fizykochemiczne tych paliw przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Wartości wybranych parametrów fizykochemicznych badanych paliw

Nazwa parametru	Rodzaj badanego paliwa	
	RO	DEE
Lepkość kinematyczna w 40 °C, [mm ² /s]	33	0,22
Gęstość w 15 °C, [g/cm ³]	0,921	0,71
Smarność w 25 °C, [μm]	-	-
Temperatura blokowania zimnego filtra, [°C]	22	-116
Temperatura zapłonu, [°C]	-	-40
Wartość opałowa, [MJ/kg]	34,1	33,9

Porównując wartości parametrów opisujących badane paliwa można zauważyć, że w większości są one znacząco różne. Jedynie wartość opałowa oleju rzepakowego i DEE, wyrażona w MJ/kg jest porównywalna. Olej rzepakowy charakteryzuje się znaczną lepkością, która utrudnia jego bezpośrednie zastosowanie jako paliwo do silników o zapłonie samoczynnym. W przypadku takich silników wymaga się, aby lepkość kinematyczna paliwa była zawarta w przedziale 2 – 4,5 mm²/s. Takiego warunku nie spełnia również DEE, którego lepkość jest zbyt mała i nie odpowiada wymogom normy PN-EN 590. Opisuje ona wymagania stawiane paliwom do silników o zapłonie samoczynnym. Dla tego rodzaju silników paliwo musi również spełniać funkcję smarnościową, co ma chronić ruchome elementy aparatury wtryskowej przed nadmiernym zużyciem. Z tego powodu w badaniach podjęto próbę oznaczenia smarności OR oraz DEE wykorzystując do tego celu metodę opisaną w normie EN ISO 12156-1:2006. Badanie polega na pomiarze śladu zużycia stalowej kulki, po przeprowadzonej próbie, w której tarła ona o stalową płytkę. Całość zanurzona jest w badanym paliwie, a czas próby wynosi 75 minut. Badanie, które wykonano dla OR nie wykazało śladów zużycia stalowej kulki. Oznacza to, że OR charakteryzuje się znakomitymi właściwościami smarnymi. Natomiast w przypadku DEE nie można było wykonać oznaczenia smarności, gdyż przeprowadzenie takiej próby było zbyt niebezpieczne. Wynika to z bardzo niskiej temperatury zapłonu DEE, która wynosi - 40 °C. W aspekcie bezpieczeństwa znacznie korzystniejsze jest wykorzystanie OR jako paliwa silnikowego, gdyż nie ulega ono zapłonowi nawet w temperaturze sięgającej 300 °C. Dla porównania, temperatura zapłonu oleju napędowego, zgodnie z normą PN EN 590:2013, nie może być niższa niż 55 °C.

Kolejnym ważnym parametrem paliwa do silników o zapłonie samoczynnym jest temperatura blokowania zimnego filtra. W okresie obniżonych temperatur otoczenia może dochodzić do zablokowania przepływu paliwa na skutek krystalizacji węglowodorów parafinowych zawartych w oleju napędowym. W przypadku OR mechanizm blokowania przepływu paliwa jest odmienny i wynika on z wpływu znacznej lepkości tego oleju na opory przepływu przez filtr. W badaniach potwierdzono, że już w temperaturze poniżej +22 °C opory te są na tyle duże, aby doprowadzić do zablokowania przepływu badanego OR przez układ paliwowy.

Wykorzystując wyżej opisane paliwa przygotowano do dalszych prób ich mieszaniny o następujących proporcjach objętościowych:

- 10% DEE : 90% OR,
- 20% DEE : 80% OR,
- 30% DEE : 70% OR,
- 40% DEE : 60% OR.

Tak przygotowane mieszaniny badano z wykorzystaniem znormalizowanych metod, których wykaz przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Wykaz metod oznaczania wybranych właściwości fizykochemicznych paliw

Nazwa parametru	Metoda badania	Referencja
Gęstość	EN ISO 3838:2005	[14]
Lepkość	EN ISO 3104	[15]
Smarność	EN ISO 12156-1:2006	[16]
Wartość opałowa	ASTM D240-02:2007	[17]
Temperatura blokady zimnego filtra	EN 116:1997	[18]

Wszystkie niezbędne pomiary wykonano w laboratoriach Zakładu Chemii i Technologii Organicznej Instytutu Chemii Politechniki Warszawskiej.

Na potrzeby niniejszego artykułu przyjęto następujące oznaczenia kodowe badanych mieszanin: DEE10, DEE20, DEE30 i DEE40. Dla przykładu, mieszanina o kodzie DEE10 zawiera objętościowo 10% DEE oraz 90% OR.

3. WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań wybranych własności fizykochemicznych testowanych mieszanin paliwowych przedstawiono w tabeli 3.

Tab. 3. Wartości wybranych parametrów fizykochemicznych badanych mieszanin

Nazwa parametru	Rodzaj badanej mieszaniny			
	DEE10	DEE20	DEE30	DEE40
Lepkość kinematyczna w 40 °C, [mm ² /s]	17,54	10,21	6,27	3,24
Gęstość w temperaturze 15 °C, [g/cm ³]	0,904	0,887	0,869	0,845
Smarność w temperaturze 25 °C, [μm]	158	188	215	265
Temperatura blokowania zimnego filtra, [°C]	9	-14	-26	-35
Temperatura zapłonu, [°C]	20	<20	<20	<20
Wartość opałowa, [MJ/kg]	34	34	34	34
Wartość opałowa, [MJ/m ³]	30,8	30,2	29,5	28,7

Jak już wspomniano OR cechuje się znaczną lepkością, co utrudnia zastosowanie tego paliwa do silników o zapłonie samoczynnym. Jednak DEE dodawany do OR radykalnie zmniejsza wartość tej lepkości. Aby była ona zgodna z wymaganiami normy PN-EN 590, należy dodać do OR ok. 40% v/v DEE.

Olej rzepakowy charakteryzuje się również większą gęstością w stosunku do olejów napędowych. Przeprowadzone pomiary wykazały, że mieszając OR z DEE możliwe jest uzyskanie paliwa o gęstości zbliżonej dla typowych olejów napędowych. Według normy PN-EN 590 ich gęstość powinna być zawarta w przedziale 0,820 – 0,845 g/cm³ [19]. Taki warunek spełnia mieszanina zawierająca OR i DEE w proporcjach objętościowych 60:40.

Oleje roślinne i ich estry posiadają bardzo dobrą smarność, co sprzyja ograniczeniu procesów zużycia ruchomych elementów występujących w układzie paliwowym. Według normy PN-EN 590 smarność oleju napędowego, badana w temperaturze 60 °C nie powinna przekraczać 460 μm [19]. Natomiast w przypadku badania prowadzonego w temperaturze 25 °C nie powinna być ona większa niż 380 μm [20, 21]. Przeprowadzone testy mieszanin DEE-OR potwierdziły, że rosnącej zawartości DEE w OR towarzyszy obniżenie smarności mieszaniny paliwowej. Mimo to należy jednak podkreślić, że pozostaje ona poniżej wartości granicznej tj. 380 μm dla badania prowadzonego w temperaturze 25 °C.

Kolejny przeprowadzony test dotyczył określenia wpływu DEE dodawanego do OR na temperaturę blokowania zimnego filtra. Na

podstawie przeprowadzonych badań można jednoznacznie stwierdzić, że DEE dodawany do OR wyraźnie obniża wartości tej temperatury. W przypadku DEE40 zablokowanie przepływu mieszaniny przez wkład filtra obserwowano w temperaturze $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jest to wartość, która charakteryzuje oleje napędowe produkowane w odmianie arktycznej.

Zastosowanie DEE jako paliwa do silników o zapłonie samoczynnym może być utrudnione ze względów bezpieczeństwa. Wynika to z niskiej temperatury zapłonu DEE. Wykazano, że w przypadku mieszanin DEE-OR wartość tej temperatury jest niższa od $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z tego powodu zasady bezpieczeństwa towarzyszące stosowaniu mieszanin DEE-OR w silnikach o zapłonie samoczynnym musiałyby być porównywalne do tych, które obowiązują podczas użycia benzyn do silników o zapłonie iskrowym.

WNIOSKI

Oleje pochodzenia roślinnego, w tym olej rzepakowy, mogą być stosowane jako paliwo do silników o zapłonie samoczynnym. Jest to jednak utrudnione m.in. z powodu wysokiej lepkości tego rodzaju paliw w porównaniu do oleju napędowego. W tym aspekcie poprawę parametrów fizykochemicznych olejów roślinnych i obniżenie ich lepkości można uzyskać w procesie estryfikacji. W ten sposób otrzymywane są np. estry metylowe kwasów tłuszczowych, których parametry powinny spełniać wymagania opisane w normie PN-EN 14214. Użycie DEE jako dodatku do OR pozwala osiągnąć podobne efekty, ale bez potrzeby realizacji procesu estryfikacji. Przeprowadzone badania własności fizykochemicznych mieszanin DEE-OR wykazały, że mogą być one szczególnie przydatne do zastosowania w warunkach zimowych. Wskazuje na to przede wszystkim bardzo niska temperatura blokowania zimnego filtra. W przypadku badanego DEE40 wynosi ona $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, co odpowiada wymaganiom stawianym olejom napędowym produkowanym w odmianie arktycznej. Należy jednak mieć na uwadze, że wartość opałowa DEE40, wyrażona w MJ/m^3 , jest o ok. 19% mniejsza w stosunku do oleju napędowego. Oznacza to, że przy zachowaniu niezmięnionej sprawności ogólnej silnika będzie on uzyskiwał adekwatnie mniejszą moc efektywną i moment obrotowy. Istnieje jednak możliwość poprawy tych parametrów poprzez wzrost objętości dawki paliwa wtryskiwanego do komory spalania.

BIBLIOGRAFIA

1. Knothe G., Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels. *Industrial Oils*, Vol. 12/2001, pp. 1003-1007.
2. Kwanchareon P., Luengnaruemitchai A., Jai-In S.: Solubility of a diesel-biodiesel-ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine. *FUEL*. Vol. 86(2007), pp. 1053-1061.
3. Sahin, Z.; Durgun, O. Prediction of the effects of ethanol-diesel fuel blends on diesel engine performance characteristics, combustion, exhaust emissions, and cost, *Energ. Fuel*. 2009, 23, 1707-1717.
4. Lapuerta, M.; Garcia-Contreras, R.; Campos-Fernandez, J.; Dorado, M. P. Stability, Lubricity, Viscosity, and Cold-Flow Properties of Alcohol-Diesel Blends, *Energ. Fuel*. 2010, 24, 4497-4502.
5. Lotko W., Górski K., Zasilanie silnika wysokoprężnego mieszaninami ON i EETB. Wydawnictwo Naukowo Techniczne. Warszawa 2011.
6. Górski, K.; Sen, A.; Lotko, W.; Swat, M. Effects of ethyl-tert-butyl ether addition on the physicochemical properties of diesel oil and particulate matter and smoke emissions from diesel engines, *FUEL* Vol. 103(2012), pp. 1138-1143.
7. Erwin, J. Investigation of the Ignition Quality of Blends of Diethylether with D-2 Diesel Fuel and Ethanol. Special Report Prepared by Southwest Research Institute for the National Renewable Energy Laboratory. Golden, CO. 1997.
8. Bailey, B.; Eberhardt, J.; Goguen, S.; Erwin, J. Diethyl Ether as a Renewable Diesel Fuel. SAE Paper 972978.
9. Menezes, E. W.; Silva, R.; Cataluña, R.; Ortega, R. J. C. Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests, *Fuel* 2006, 85, 815-822.
10. Li, T.; Suzuki, M.; Ogawa, H. Effects of ethyl tert-butyl ether addition to diesel fuel on characteristics of combustion and exhaust emissions of diesel engines, *Fuel* 2009, 88, 2017-24.
11. Ren Y. et al., "Effect of the addition of diglyme in diesel fuel on combustion and emissions in compression ignition engine", *Energy & Fuels*, 2007, pp: 2573-2583.
12. Moghaddam M. et al. , "Improvement fuel properties and emission reduction by use of diglyme-diesel fuel blend on a heavy-duty diesel engine", 2nd International Conference on Environmental Engineering and Applications IPCBEE, Vol.17, 2011.
13. Gómez-Cuenca F. M., Gómez-Marín, M.B. Folgueras-Díaz: Effects of ethylene glycol ethers on diesel fuel properties and emissions in a diesel engine. *Energy Conversion and Management*. 2011, Vol. 52, pp. 3027-303.
14. European standard EN 3838:2005, Crude Petroleum and Liquid or Solid Petroleum Products - Determination of Density or Relative Density - Capillary-Stoppered Pyknometer and Graduated Bicapillary Pyknometer Methods, European Committee for Standardization. Brussels 2005.
15. European standard EN 3104:2000, Petroleum Products - Transparent and Opaque Liquids - Determination of Kinematic Viscosity and Calculation Of Dynamic Viscosity, European Committee for Standardization. Brussels 2000.
16. European standard EN 12156-1:2006, Diesel Fuel - Assessment of Lubricity Using The High-frequency Reciprocating Rig (HFRR) - Part 1: Test Method, European Committee for Standardization. Brussels 2006.
17. American Society for Testing of Materials. D240-02. Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter. West Conshohocken, PA, USA, 2007.
18. European standard EN 116:1997, Diesel and domestic heating fuels - Determination of cold filter plugging point, European Committee for Standardization. Brussels 1997.
19. European standard EN 590:2006, Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods, European Committee for Standardization. Brussels 2006.
20. Lacey, P. I; Mason, R. L. Fuel lubricity. Statistical analysis of literature data. SAE Paper 2000-01-1917.
21. Knothe G., Steidley K.R., Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The Origin of Biodiesel Lubricity. *Energy & Fuels*. Vol. 19 (2005), pp. 1192-1200.

IMPACT OF DIETHYL ETHER ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF RAPE OIL

Abstract

The paper presents research results of selected physicochemical properties of DEE-rape oil blends. In particular such properties as: viscosity, density, lubricity, heating value, cold filter plugging point as well as flash point of all tested fuel blends were examined. The tests were carried out in normalized conditions for rape oil containing 10, 20, 30 and 40% by volume of DEE. The results obtained suggest that DEE added to rape oil improve the quality of mixture as a fuel for diesel engine.

Autorzy:

prof. nadzw. dr hab. inż. **Krzysztof Górski** – Uniwersytet Technologiczno Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu

dr hab. inż. **Marcin Przedlacki** – Warszawska Filia w Płocku, Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii

prof. nadzw. dr hab. inż. **Rafał Longwic** – Politechnika Lubelska