

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Badania właściwości reologicznych mieszanin estrów metylowych oleju rzepakowego z paliwem lotniczym Jet A-1

KAZIMIERZ BACZEWSKI, MICHAŁ SEROKA, PIOTR SZCZAWIŃSKI

**WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA IM. JAROSŁAWA DĄBROWSKIEGO W WARSZAWIE
WYDZIAŁ MECHANICZNY, INSTYTUT POJAZDÓW MECHANICZNYCH I TRANSPORTU**

Słowa kluczowe: biopaliwa, estry metylowe oleju rzepakowego, reologia biopaliw

STRESZCZENIE

Przedstawiono wyniki badań lepkości kinematycznej, temperatury mętnienia, temperatury zablokowania zimnego filtra, lepkości dynamicznej i naprężeń ścinających w funkcji składu mieszanin estrów metylowych oleju rzepakowego (RME) i paliwa lotniczego Jet A-1. Wykazano, że domieszka paliwa Jet A-1 w ilości do 20% objętości istotnie poprawia właściwości reologiczne RME. Podane równania empiryczne mogą służyć do prognozowania właściwości reologicznych mieszanin o różnej zawartości Jet A-1 i RME.

Investigations of rheological properties of rapeseed oil methyl esters and aviation turbine fuel Jet A-1 blends

Keywords: biofuels, rapeseed oil methyl esters, rheological properties of biofuels

ABSTRACT

The results of investigations of kinematic viscosity, cloud point, cold filter plugging point, dynamic viscosity and shear stress as function of blends composition of rapeseed oil methyl esters (RME) and aviation turbine fuel Jet A-1. It was showed that blending aviation fuel Jet A-1 at rate up to 20% volume significantly improves the rheological properties of RME. The obtained empirical equations can be used to predict the rheological properties of the blends RME and Jet A-1 at any composition.

1. WSTĘP

Jednym z rodzajów biopaliw, które mogą być stosowane do zasilania silników o zapłonie samoczynnym (ZS), są estry metylowe oleju rzepakowego (RME). Są one otrzymywane i produkowane na szeroką skalę m.in. w Polsce, w procesie transestryfikacji oleju rzepakowego z alkoholem metylowym. Podstawowe parametry funkcjonalne tych estrów, np. liczba cetanowa czy smarność, są zbliżone do wartości wymaganych dla olejów napędowych, będących produktami przeróbki ropy naftowej [1]. Jednak mają one niekorzystne cechy, które powodują pewne ograniczenia w ich powszechnym stosowaniu. Jedną z wad RME są słabe właściwości reologiczne, szczególnie w niskiej temperaturze – świadczą o tym stosunkowo wysokie wartości temperatury mętnienia (T_M), zablokowania zimnego filtra (T_{ZF}) oraz lepkości kinematycznej v_T [1, 2]. W wyniku tego podczas obniżania temperatury ciekły ester staje się mętny z powodu tworzenia się drobnych kryształów fazy stałej. Przy dalszym obniżaniu temperatury zwiększa się liczba powstających kryształów, następuje ich wzrost i aglomeracja, a to powoduje zmniejszanie się płynności RME. Kryształki fazy stałej osadzają się na ściankach przewodów i w filtrach układu zasilania paliwem silnika o ZS, a także w instalacjach dystrybucyjnych. Prowadzi to do zmniejszenia lub zaprzestania dopływu paliwa – występują trudności przy uruchamianiu silników i zakłócenie ich poprawnego działania (pracy). Aby tego uniknąć, stosuje się przedsięwzięcia, które prowadzą do polepszenia właściwości reologicznych RME – najczęściej stosując do reakcji transestryfikacji kwasy tłuszczowe o krótszych cząsteczkach lub większej liczbie wiązań nienasyconych [1, 2], modyfikując proces transestryfikacji lub poprzez wymrażanie [3]. Są to jednak metody mało efektywne. Skutecznym sposobem poprawienia właściwości reologicznych estrów jest wprowadzanie do nich substancji polarnych (depresatorów) lub mieszanie ich z paliwami węglowodorowymi o dobrych właściwościach reologicznych [1, 4]. W literaturze [1, 5, 6] są opisane właściwości reologiczne mieszanin RME (i innych estrów) z olejami napędowymi (ON) gatunków zimowych.

Ponieważ RME miesza się doskonale z paliwami ropopochodnymi, podjęto próby zbadania wpływu domieszki do nich paliwa typu nafty lotniczej, wąskofrakcyjnej – Jet A–1, na ich wybrane właści-

wości [7]. Paliwo Jet A–1 ma bardzo dobre właściwości reologiczne w niskiej temperaturze. Inne parametry, np. liczba cetanowa, smarność, lepkość, skład frakcyjny, mają wartości zbliżone do wymaganych dla olejów napędowych. Są zatem przesłanki [7], że mieszaniny RME z paliwem Jet A–1 będą miały dobre właściwości reologiczne, a inne parametry takich mieszanin nie będą dyskwalifikowały ich jako paliwa do zasilania szybkobieżnych silników o ZS.

2. CEL, ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Celem badań było określenie wpływu domieszki paliwa Jet A–1 na właściwości reologiczne estrów metylowych oleju rzepakowego.

Przedmiotem badań był czysty ester (RME), wyprodukowany przez Rafinerię Czechowice, oraz jego mieszaniny z paliwem do turbinowych silników lotniczych gatunku Jet A–1. Podstawowe parametry obu paliw były zgodne z wymaganiami normy PN EN 14214:2012 – dla RME i ASTM D1655 – dla Jet A–1.

Badano następujące parametry reologiczne paliw i ich mieszanin:

- temperaturę mętnienia (T_M),
- temperaturę zablokowania zimnego filtra (T_{ZF}),
- lepkość kinematyczną w temperaturze 40°C (v_{40}),
- zmiany lepkości dynamicznej η i naprężeń ścinających τ w funkcji temperatury i prędkości ścinania, D_s .

Badaniom poddano następujące próbki paliw:

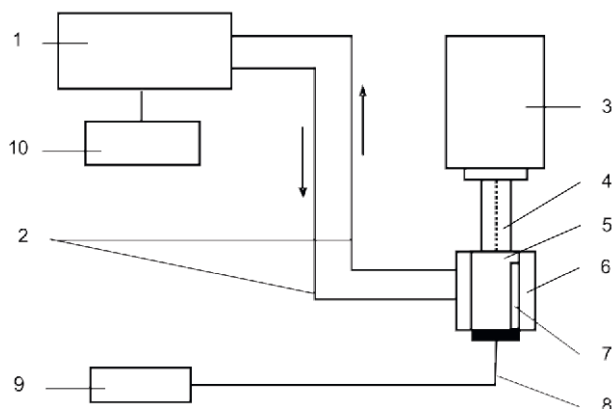
- czyste RME,
- czyste paliwo Jet A–1,
- mieszaniny RME z domieszką: 5, 10, 20, 25 i 50% obj. paliwa Jet A–1 (oraz dodatkowo 75 i 90%).

Badania poszczególnych parametrów wykonano zgodnie z metodyką opisaną w normach:

- temperatura mętnienia – norma PN–ISO 3015:1997,
- temperatura zablokowania zimnego filtra – norma PN–EN 116:2001,
- lepkość kinematyczna – norma PN–EN ISO 3104:2004.

Badania lepkości dynamicznej i naprężeń ścinających wykonano na lepkościomierzu Brookfielda LVT DV–II z przystawką typu ULA do badania cieczy o małej lepkości wg metodyki własnej. Schemat stanowiska z lepkościomierzem Brookfielda przedstawiono na Rysunku 1. Wartości lepkości dynamicznej i naprężeń ścinających określano dla

wartości temperatury w zakresie -30°C – $+20^{\circ}\text{C}$ i prędkości ścinania w zakresie $1,8$ – $73,4 \text{ s}^{-1}$.



Rysunek 1 Stanowisko do badania lepkości dynamicznej i naprężeń ścinających: 1 – kriostat RLS-6 D, 2 – węże silikonowe z izolacją termiczną, 3 – lepkościomierz Brookfielda LVT DV-II z przystawką do badania produktów niskolepkich, 4 – szyna ustalająca, 5 – próbówka metalowa z badaną próbką paliwa i trzpieniem pomiarowym typu ULA, 6 – płaszcz izolacyjny, 7 – czujnik temperatury Pt-100, 8 – przewód łączący, 9 – miernik temperatury, 10 – kontroler temperatury R-22

Figure 1 Schematic view of test unit for dynamic viscosity and shear stress

3. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Wyniki badań wybranych parametrów normatywnych estrów (RME), paliwa lotniczego Jet A-1 oraz olejów napędowych podano w Tabeli 1.

Tabela 1 Wybrane parametry normatywne badanych paliw oraz olejów napędowych

Table 1 Basic properties of tested fuels and specifications of "diesel fuels"

Lp.	Parametr	Wartości		
		RME	Jet A-1	Wymaganie dla ON wg PN-EN 590:2011
1.	Gęstość, kg/m^3	883,3	796,0	820,0 – 845,0
2.	Liczba cetanowa	53,5	47,0	$\geq 51,0$
3.	Temperatura zapłonu, $^{\circ}\text{C}$	171,5	48,0	$\geq 55,0$
4.	Lepkość kinematyczna w 40°C , mm^2/s	4,46	1,18	2,00–4,50
5.	Temperatura zablokowania zimnego filtra, $^{\circ}\text{C}$	-16	< -54	w okresie: letnim $T_{\text{ZZF}} \leq -0$ prześciowym $T_{\text{ZZF}} \leq -10$ zimowym $T_{\text{ZZF}} \leq -20$
6.	Temperatura mętnienia, $^{\circ}\text{C}$	-4,5	$< -54,0$	dla ON arktycznych ≤ -10
7.	Zawartość siarki, mg/kg	2,2	< 100	≤ 10
8.	Zawartość węglowodorów aromatycznych, % mas.	0,0	16,2	≤ 11
9.	Liczba kwasowa, $\text{mg KOH}/\text{g}$	0,21	0,0006	brak wymagań

Wyniki badań lepkości kinematycznej ν_{40} RME i jego mieszanin z paliwem Jet A-1 przedstawiono na Rysunku 2.

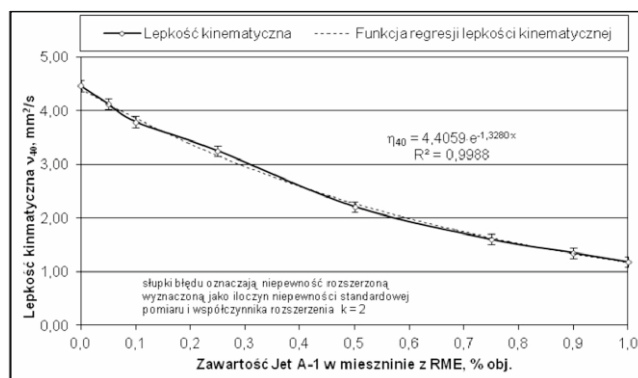
Zmianę lepkości mieszaniny RME i Jet A-1 w zależności od zawartości paliwa Jet A-1 można opisać równaniem regresji:

$$\nu_{40} = a \cdot e^{-B \cdot x}, \quad (1)$$

gdzie:

x – udział objętościowy paliwa Jet A-1 w mieszaninie z RME,

A, B – stałe, przyjmujące wartości w zależności od lepkości obu składników, dla badanej mieszaniny: A = 4,4059, B = -1,3280.



Rysunek 2 Zależność lepkości kinematycznej ν_{40} od składu mieszaniny RME i Jet A-1

Figure 2 Kinematic viscosity according to volume fraction for the RME-Jet A-1 blends

Lepkość mieszaniny RME i Jet A–1 maleje ze wzrostem ilości wprowadzonego do niej paliwa Jet A–1, ale przy ustalonej wartości temperatury ($T = 40^{\circ}\text{C}$) nie jest to zależność liniowa, co jest zgodne z teorią [8].

Lepkość mieszaniny dwóch cieczy można obliczyć ze wzorów empirycznych, Grunberga i Nissana [8]:

$$\ln v_M = x_1 \cdot \ln v_1 + x_2 \cdot \ln v_2 + x_1 \cdot x_2 \cdot d, \quad (2)$$

gdzie:

v_M – lepkość mieszaniny,

v_1, v_2 – lepkość (w temperaturze 40°C) obu składników,

x_1, x_2 – udział molowy, masowy lub objętościowy składników,

d – współczynnik oddziaływania składników.

Ponieważ RME i Jet A–1 mają podobną budowę chemiczną, to nie powinny wchodzić w interakcję i ostatni człon w równaniu (2) można pominąć. Ponadto oba składniki są niepolarne, niezasocjowane, a różnica wartości ich lepkości jest niewielka (ok. $3,3 \text{ mm}^2/\text{s}$). W rezultacie lepkość mieszanin RME i Jet A–1 można próbować opisać prostą zależnością Arrheniusa [8]:

$$\ln v_M = x_R \cdot \ln v_R + x_L \cdot \ln v_L \quad (3)$$

gdzie:

- x_R, x_L udział objętościowy odpowiednio RME i Jet A–1,

- v_R, v_L lepkość w temperaturze 40°C , odpowiednio RME i Jet A–1.

W Tabeli 2 zestawiono wartości lepkości v_{40} mieszanin RME i paliwa Jet A–1 uzyskane z pomiarów oraz obliczone ze wzorów (1) i (3).

Wynika z nich, że wartości lepkości η_{40} dla mieszaniny RME i Jet A–1 można wyliczyć z dokładnością

do 3% z równania regresji (1) i z podobną dokładnością z prostego równania Arrheniusa (3).

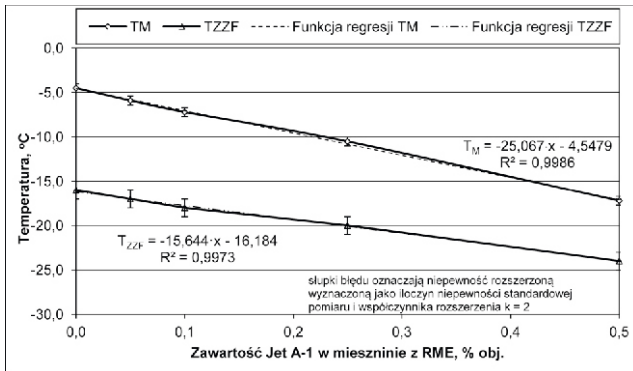
Podobne wyniki uzyskano w [9-11] – lepkość dynamiczna mieszanin estrów etylowych oleju rybiego z ON nr 2 zmierzona i obliczona z równania Arrheniusa (3) różniła się o ok. 3% [9]. Badania [10] lepkości mieszanin olejów roślinnych z ON nr 2 potwierdziły bardzo dużą zgodność eksperymentu z równaniem (3), chociaż z kolei badania [11] lepkości mieszanin estrów metylowych oleju palmowego z ON nr 2 wykazały liniową zależność mieszanin od udziału obu składników, ale wynikało to z faktu, że składniki miały małe różniące się wartości lepkości (ON nr 2 – $4,33 \text{ mm}^2/\text{s}$, RME – $4,71 \text{ mm}^2/\text{s}$). Zatem na podstawie równania Arrheniusa (3) można prognozować z bardzo dużą dokładnością lepkość mieszanin RME i Jet A–1 (dla $T = \text{const}$) znając wartości lepkości obu składników.

Wyniki badań temperatury mętnienia i zablokowania zimnego filtra w zależności od składu mieszaniny RME i Jet A–1 podano na Rysunku 3. Dodanie do RME paliwa lotniczego Jet A-1 powoduje spadek T_M i T_{ZZF} – spadek ich wartości jest liniowy wraz ze wzrostem ilości dodanego paliwa Jet A–1 (aż do 50%). Obniżanie wartości T_M RME w funkcji ilości dodanego paliwa Jet A–1 jest bardziej intensywne niż wartości T_{ZZF} . Mieszanina RME i ok. 20...25% Jet A–1 ma wartość T_{ZZF} ok. -20°C , a to oznacza, że może być ona użytkowana przy temperaturze otoczenia do -20°C , czyli spełnia wymagania normatywne dla ON zimowego (Tab. 1).

Tabela 2 Porównanie zmierzonych i obliczonych wartości lepkości kinematycznej w 40°C mieszanin RME i Jet A–1

Table 2 Comparison between measured and calculated kinematic viscosity (at 40°C) for the RME–Jet A–1 blends

Udział objętościowy paliwa Jet A–1 w mieszaninie z RME	0,00	0,05	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	1,00
Wartości zmierzone, mm^2/s	4,46	4,12	3,79	3,25	2,21	1,60	1,35	1,18
Wartości obliczone, mm^2/s								
– z równania (1)	4,41	4,12	3,86	3,16	2,27	1,63	1,33	1,17
– z równania (3)	4,46	4,17	3,90	3,20	2,29	1,65	1,35	1,18
Błąd bezwzględny, mm^2/s								
– równanie (1)	0,05	0,00	-0,07	0,09	-0,06	-0,03	0,02	0,01
– równanie (3)	0,00	-0,05	-0,11	0,05	-0,08	-0,05	0,00	0,00
Błąd względny, %								
– równanie (1)	1,2	0,0	-1,8	2,7	-2,6	-1,7	1,2	1,1
– równanie (3)	0,0	-1,3	-3,0	1,6	-3,8	-2,8	0,0	0,0

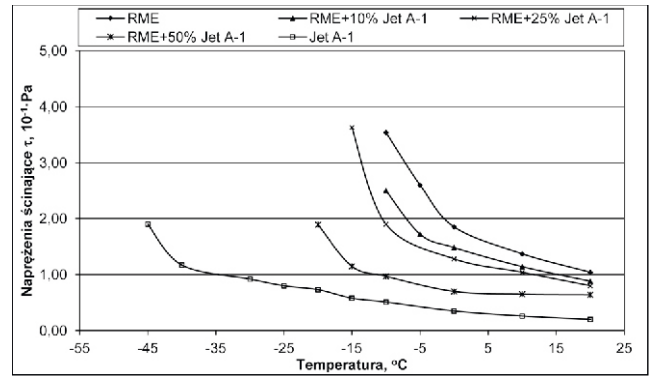


Rysunek 3 Zależność temperatury mętnienia (T_M) i temperatury zablokowania zimnego filtra (T_{ZZF}) od składu mieszaniny RME i Jet A–1

Figure 3 Cloud point and cold filter plugging point according to volume fraction for the RME–Jet A–1 blends

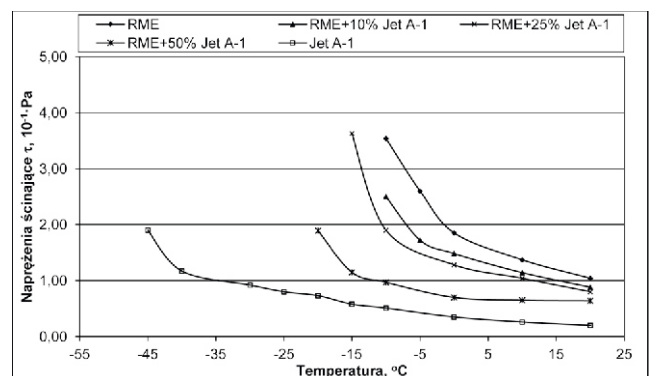
Poza normatywnymi parametrami T_M i T_{ZZF} właściwości reologiczne mieszanin RME i Jet A–1 badano na podstawie pomiarów ich lepkości dynamicznej i naprężeń ścinających w funkcji temperatury dla prędkości ścinania $14,68 \text{ s}^{-1}$ – rezultaty podano na Rysunkach 4 i 5. Z analizy tych zależności wynika, że zarówno lepkość dynamiczna, jak i naprężenia ścinające mają zbliżone wartości i przebieg dla temperatury powyżej $+5^\circ\text{C}$. Przy niższych wartościach temperatury lepkość dynamiczna i naprężenia ścinające rosną z różną intensywnością, największą dla czystego RME, a najmniejszą dla Jet A–1. Po osiągnięciu określonej temperatury następuje gwałtowny przyrost lepkości dynamicznej – dla czystego RME i RME z domieszką 10% Jet A–1 „przebiegiem” funkcji η i τ ma miejsce dla $T \approx 0^\circ\text{C}$, z domieszką 50% Jet A–1 dla ok. -15°C , a dla czystego Jet A–1 przy $T \approx -40^\circ\text{C}$. Przy małych wartościach prędkości ścinania (mniejszych niż 10 s^{-1}) temperatura „przebiegu” funkcji $\eta=f(T)$ jest zbliżona do wartości temperatury mętnienia badanych paliw i ich mieszanin. Uzyskany przebieg zależności lepkości dynamicznej od temperatury, prędkości ścinania i składu mieszanin RME i Jet A–1 jest zbliżony do zależności dla mieszanin estru etylowego oleju rybiego i ON nr 2 podanych w [9].

Dla wszystkich badanych próbek uzyskano liniową zależność naprężeń ścinających od prędkości ścinania przy ustalonej wartości temperatury (Rys. 6). Dla wartości $T > 0^\circ\text{C}$ wartości naprężeń ścinających są mniejsze i rosną wraz z obniżaniem się temperatury. Można więc przyjąć, że mieszaniny RME i Jet A–1 są cieczami newtonowskimi, chociaż przy znacznym obniżeniu temperatury poniżej 0°C czysty RME i RME z niewielką domieszką Jet A–1 stają się cieczami binghamowski-



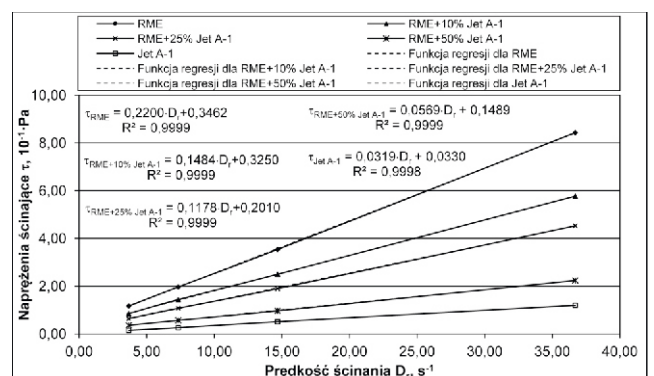
Rysunek 4 Zależność lepkości dynamicznej η RME, Jet A–1 i ich mieszanin od temperatury przy prędkości ścinania $D_r = 14,68 \text{ s}^{-1}$

Figure 4 Dynamic viscosity of RME, Jet A–1 and their blends at shear rate of $14,68 \text{ s}^{-1}$ as a function of temperature



Rysunek 5 Zależność naprężeń ścinających τ RME, Jet A–1 i ich mieszanin od temperatury przy prędkości ścinania $D_r = 14,68 \text{ s}^{-1}$

Figure 5 Shear stress of RME, Jet A–1 and their blends at shear rate of $14,68 \text{ s}^{-1}$ as a function of temperature



Rysunek 6 Zależność naprężeń ścinających τ RME, Jet A–1 i ich mieszanin od prędkości ścinania D_r w temperaturze -10°C

Figure 6 Shear stress according to shear rate for RME, Jet A–1 and their blends at -10°C

mi (wyraz wolny w równaniach regresji na Rysunku 6 ma większą wartość – linie regresji rozpoczynają się na osi rzędnych, a nie w początku układu współrzędnych).

4. WNIOSKI

1. Dodanie do RME paliwa lotniczego Jet A–1 powoduje istotne polepszenie właściwości reologicznych RME w temperaturze poniżej -5°C . Dodatek ok. 25% paliwa Jet A–1 do RME pozwala na uzyskanie paliwa o właściwościach niskotemperaturowych paliwa zimowego umożliwiającego jego użytkowanie w temperaturze otoczenia do -20°C .
2. Przedstawione wyniki badań pozwalają na dokładne opisanie właściwości reologicznych mieszanin RME i paliwa Jet A–1 w niskiej temperaturze.

3. Opracowane równania empiryczne pozwalają na prognozowanie właściwości reologicznych mieszanin RME i Jet A–1 na podstawie wartości lepkości czystych składników.
4. Lepkość kinematyczną mieszanin RME i Jet A–1 można z dużą dokładnością obliczyć posługując się prostym równaniem Arrheniusa.
5. Wszystkie parametry reologiczne RME ulegają poprawie wraz ze wzrostem ilości dodanego paliwa Jet A–1.

Autorzy składają podziękowanie LOTOS Czechowice SA za przekazanie do badań próbek estrów metylowych oleju rzepakowego.

LITERATURA

- [1] Baczewski K., Kałdoński T., Paliwa do silników o zapłonie samoczynnym, Warszawa, WKŁ, 2008.
- [2] Graboski M. S., McCormick R. L., Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels In Diesel Engines, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 24, 1998, 125-164.
- [3] Gonzales Gomez M. E., Howard-Hildige R., Leahy J. J., Rice B., Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve cold temperature fuel properties, *Fuel*, vol. 81, 2002, 33-39.
- [4] Bhale P. V., Thombre S. B., Improving the low temperature properties of biodiesel fuel, *Renewable Energy*, vol. 34, 2009, 794-800.
- [5] Knothe G., Steidley K. R., Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures, *Fuel*, vol. 86, 2007, 2560-2567.
- [6] Baczewski K., Szczawiński P., Investigation rheological properties of rapeseed oil methylesters and their blends with diesel fuels, *Journal of KONES Powertrain and Transport*, vol. 14, No. 3, 2007, 29-38.
- [7] Baczewski K., Szczawiński P., Investigation properties of rapeseed oil methyl esters/aviation turbine fuel Jet A–1 blends, *Journal of KONES Powertrain and Transport*, vol. 18, No. 1, 2011, 15-22.
- [8] Bretsznajder S., Właściwości gazów i cieczy, Warszawa, WNT, 1962.
- [9] Joshi R. M., Pegg M. J., Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures, *Fuel*, vol. 86, 2007, 143-151.
- [10] Franco Z., Nguyen Q. D., Flow properties of vegetable oil–diesel fuel blends, *Fuel*, vol. 90, 2011, 838-843.
- [11] Benjumea P., Agudelo J., Agudelo A., Basic properties of palm oil biodiesel–diesel blends, *Fuel*, vol. 87, 2008, 2069-2075.