

Article citation info:

Baczewski K, Szczawiński P. Investigation of the impact of a Jet A-1 aviation turbine fuel admixture on selected biodiesel properties and on its ageing process. The Archives of Automotive Engineering – Archiwum Motoryzacji. 2017; 78(4): 117-128, <http://dx.doi.org/10.14669/AM.VOL78.ART9>

Badania wpływu domieszki paliwa lotniczego Jet A-1 na wybrane właściwości biodiesla i proces jego starzenia

KAZIMIERZ BACZEWSKI¹, PIOTR SZCZAWIŃSKI²

Wojskowa Akademia Techniczna

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań wpływu domieszki paliwa lotniczego Jet A-1 na gęstość, lepkość kinematyczną, liczbę kwasową i odporność na utlenianie estrów metyloowych oleju rzepakowego (RME). Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości Jet A-1 w mieszaninie następuje zmniejszenie jej gęstości, liczby kwasowej, lepkości kinematycznej oraz wzrost jej odporności na utlenianie. Zależności te opisano równaniami regresji w funkcji zawartości paliwa Jet A-1 do 50% obj. w mieszaninie z biodieslem.

Ponadto podano wyniki badań wpływu dostępu powietrza, światła słonecznego, ciepła i wody na charakterystyki czystych paliw i ich mieszanin. Stwierdzono, że domieszka paliwa lotniczego Jet A-1 zmniejsza intensywność starzenia RME, a dodatek tego paliwa może być jedną z metod poprawienia charakterystyk funkcjonalnych RME, w tym jego odporności na utlenianie.

¹ Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Mechaniczny; 00-908 Warszawa; ul. Witolda Urbanowicza 2, Poland; e-mail: kazimierz.baczewski@wat.edu.pl

² Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Mechaniczny ; 00-908 Warszawa; ul. Witolda Urbanowicza 2, Poland; e-mail: piotr.szczawinski@wat.edu.pl

Słowa kluczowe: biodiesel, paliwo lotnicze, starzenie, liczba kwasowa, odporność na utlenianie

1. Wprowadzenie

Estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych (FAME), zwane powszechnie biodieslem, są obecnie coraz szerzej stosowane jako paliwo do zasilania silników o zapłonie samoczynnym (ZS). Obok wielu zalet, w tym mniejszej szkodliwości dla środowiska naturalnego, biodiesel ma też kilka wad, z których bardzo istotną jest zmiana jego składu chemicznego (starzenie się) podczas magazynowania, dystrybucji i użytkowania. Starzenie się biodiesla wynika m.in. z jego małej odporności na utlenianie, która jest dużo mniejsza niż paliw silnikowych ropopochodnych (olejów napędowych). Rezultatem starzenia się, w tym głównie utleniania, jest pogorszenie wielu właściwości biodiesla, a produkty starzenia działają szkodliwie na układ wtryskowy i funkcjonowanie silnika.

Mechanizmy starzenia biodiesla, determinujące czynniki, skutki starzenia i utleniania oraz metody zwiększania odporności biodiesla na starzenie i utlenianie były przedmiotem wielu badań i publikacji, są przedstawione w [2,5,6].

Jedną z metod poprawienia właściwości biodiesla, w tym odporności na starzenie jest dodawanie do biodiesla (sporządzanie mieszanin) oleju napędowego, pochodzącego z przeróbki ropy naftowej [4]. Wynika to z faktu dużo większej odporności na utlenianie olejów napędowych ze względu na brak w ich składzie węglowodorów nienasyconych i tlenu oraz bardzo dobrej mieszalności z biodieslem. Mieszaniny zawierające do 20%obj. biodiesla i nie mniej niż 80% obj. oleju napędowego spełniają wymagania normatywne odnośnie do odporności na utlenianie i nie wymagają dodawania antyutleniaczy [4].

Biodiesel miesza się także w dowolnych proporcjach z paliwem lotniczym typu nafty do turbinowych silników lotniczych. Dodanie paliwa lotniczego Jet A-1 do estrów metylowych oleju rzepakowego (RME) istotnie poprawia ich właściwości reologiczne w niskiej temperaturze [1,3]. Mieszaniny biodiesla i paliwa lotniczego mają właściwości różne od ich składników. Właściwości te nie zawsze są addytywne.

Ze względu na pracę silnika o ZS należy się spodziewać, że dodanie paliwa lotniczego do biodiesla zwiększy jego wartość opałową, a zmniejszy nieco wartość liczby cetanowej. Badania silnikowe [7] mieszanin paliwa lotniczego JP-8 z biodieslem wykazały, że domieszka paliwa JP-8 powoduje polepszenie charakterystyk funkcjonalnych silnika o ZS i zmniejszenie zawartości tlenku węgla, cząstek stałych i węglowodorów w spalinach, przy niewielkim wzroście stężenia tlenków azotu.

Paliwa lotnicze mają bardzo dobrą odporność na utlenianie, więc ich dodanie do biodiesla powinno spowodować zwiększenie jego odporności na starzenie. Dlatego, aby to potwierdzić, zrealizowano badania wpływu domieszki paliwa lotniczego Jet A-1 na zmianę wybranych właściwości i odporności na starzenie biodiesla.

2. Cel, program i zakres badań

Celem badań było określenie wpływu domieszki paliwa lotniczego Jet A-1 na wybrane parametry i odporność na starzenie biodiesla, którym był ester metylowy oleju rzepakowego (RME).

Badania obejmowały:

- badanie wpływu ilości dodanego paliwa lotniczego Jet A-1 na odporność na utlenianie, gęstość, lepkość kinematyczną i liczbę kwasową RME,
- poddanie próbek czystego RME, paliwa Jet A-1 i ich mieszanin procesowi starzenia, tj. oddziaływaniu tlenu powietrza, światła słonecznego i wody, w warunkach laboratoryjnych w ciągu 15 tygodni,
- badanie wpływu procesu starzenia na wartość gęstości, lepkości kinematycznej i liczby kwasowej badanych paliw i ich mieszanin.

Badaniom podlegały:

- czysty ester metylowy oleju rzepakowego, nie zawierający żadnych dodatków uszlachetniających,
- handlowe paliwo do turbinowych silników lotniczych Jet A-1.

Wybrane parametry jakościowe obu paliw podano w tab. 1.

Tabela 1. Wartości wybranych parametrów normatywnych badanych paliw

Parametr	RME	Jet A-1
Gęstość w temperaturze 15°C, kg/m ³	883,5	796,0
Lepkość kinematyczna:		
- w temperaturze 40°C, mm ² /s	4,44	1,18
- w temperaturze -20°C, mm ² /s	-	3,70
Odporność na utlenianie, h	8	-
Temperatura mętnienia, °C	-4,6	< -54
Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,21	0,006
Temperatura zapłonu, °C	176	48
Zwartość węglowodorów aromatycznych, % mas.	0	16,2

3. Metodyka badań

Badania wykonano dla następujących próbek paliw:

A - czysty RME,

mieszaniny o stężeniu objętościowym:

B - 10% Jet A-1 i 90% RME,

C - 20% Jet A-1 i 80% RME,

D - 30% Jet A-1 i 70% RME,

E - 40% Jet A-1 i 60% RME,

F - 50% Jet A-1 i 50% RME,

G - czyste paliwo Jet A-1.

Paliwa zostały uprzednio przefiltrowane przez filtr membranowy 0,8 μm, w celu usunięcia zanieczyszczeń stałych. Następnie przygotowano mieszaniny obu paliw. Wykonano pomiary badanych parametrów czystych paliw i ich mieszanin. Paliwa i ich mieszaniny przelano do naczyń szklanych o pojemności 2 dm³ i 1 dm³. Starzenie wymuszano obecnością tlenu powietrza, oddziaływaniem światła słonecznego, ciepła i obecnością wody. Łącznie przygotowano do badań 42 próbki.

Próbki podzielono na dwie grupy:

- 28 próbek w naczyniach szklanych o pojemności 2 dm³, z których 14 zawierało domieszkę 2% obj. wody, a 14 nie zawierało wody. W każdej z tych podgrup 7 próbek wypełniało

naczynie w 75% pojemności, a pozostałe 7 w 37,5%. Wszystkie naczynia były szczelnie zamknięte, aby nie następowała wymiana par paliwa z powietrzem atmosferycznym. Wszystkie próbki były przechowywane przez 15 tygodni w pomieszczeniu o temperaturze 20...25°C, z dostępem światła słonecznego;

- 14 próbek w naczyniach szklanych o pojemności 1 dm³, wszystkie wypełnione w 75% pojemności. Połowa z nich (7) zawierała domieszkę 2% obj. wody. Wszystkie próbki były szczelnie zamknięte i przechowywane przez 15 tygodni w komorze ciepła o temperaturze 50...55°C, bez dostępu światła słonecznego.

W sumie procesowi starzenia poddano 42 próbki paliw. Po 15-tygodniowym procesie starzenia każdą próbkę energicznie wytrząsano i przefiltrowano, a następnie umieszczano w szczelnie zamkniętych kolbach stożkowych, z których pobierano paliwa do badań. Badano następujące parametry próbek po procesie starzenia:

- gęstość w temperaturze 15°C (ρ_{15}),
- lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C (ν_{40}),
- odporność na utlenianie (OU),
- liczba kwasową kwasowa (L_K).

Gęstość oznaczano metodą z aerometrem zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 3675:2004. Lepkość mierzono zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 3104:2004, a odporność na utlenianie wg PN-EN 16091:2011 za pomocą aparatu PetroOxy. Liczba kwasowa była mierzona w oparciu o normę PN-C-04049:1988, metodą miareczkowania potencjometrycznego za pomocą aparatu 702 SM Titrino.

4. Wyniki badań i ich analiza

Wyniki badań gęstości, lepkości, liczby kwasowej i odporności na utlenianie świeżych paliw (RME, Jet A-1 i ich mieszanin) podano w tab. 2.

Tabela 2. Wyniki badań gęstości, lepkości, liczby kwasowej i odporności na utlenianie próbek paliw w stanie wyjściowym

Parametr	Oznaczenie próbki						
	A	B	C	D	E	F	G
Gęstość w 15°C, kg/m ³	883,5	875,0	867,0	859,0	850,5	840,5	796,0
Lepkość kinematyczna w 40°C, mm ² /s	4,44	3,79	3,31	2,96	2,62	2,26	1,18
Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,21	0,18	0,17	0,14	0,13	0,11	0,01
Odporność na utlenianie, minuta	52,60	58,09	62,87	69,42	77,33	87,80	424,38

Zgodnie z przewidywaniami dodanie do RME paliwa Jet A-1 powoduje zmianę jego właściwości w stopniu zależnym od zawartości Jet A-1 w mieszaninie. Wraz ze wzrostem zawartości paliwa Jet A-1 gęstość mieszaniny zmniejsza się liniowo i może być opisana równaniem regresji:

$$\rho = -0,8471 \cdot V + 883,76 \quad (1)$$

gdzie – V - stężenie objętościowe paliwa Jet A-1 w mieszaninie,

ze współczynnikiem determinacji $R^2=0,9986$. Wyniki te są zbieżne z przedstawionymi w [3].

Podobnie, jak w przypadku gęstości, lepkość mieszaniny RME i Jet A-1 zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości paliwa Jet A-1. Jest to zależność, którą można opisać wykładniczym równaniem regresji:

$$v = -4,3735 \cdot e^{0,013 \cdot V} \quad (2)$$

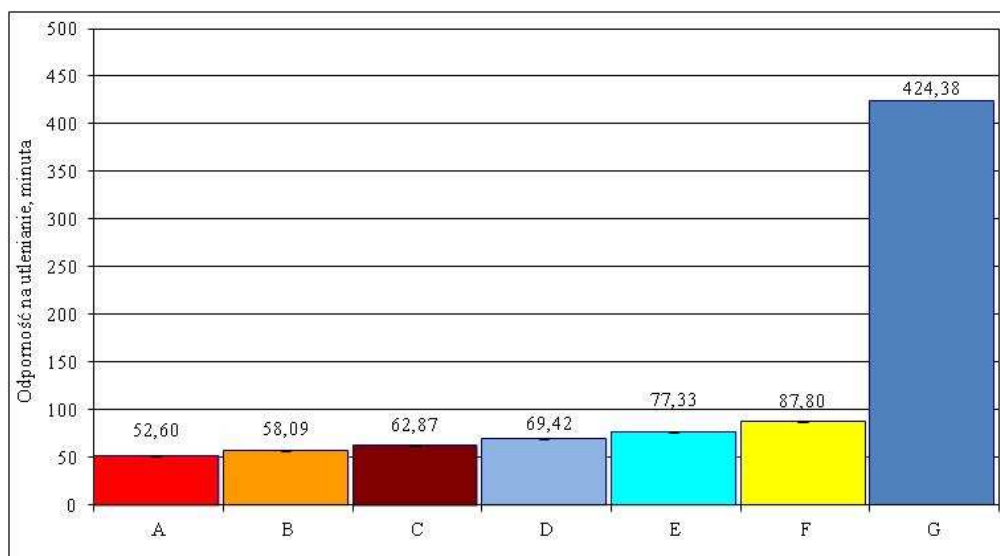
ze współczynnikiem determinacji $R^2=0,9973$. Charakter zależności jest zbieżny z przedstawionym w [3].

RME i Jet A-1 różnią się znacznie wartością liczby kwasowej – biopaliwo ma około 21 razy większą wartość liczby kwasowej niż paliwo Jet A-1. Liczba kwasowa mieszaniny tych dwóch paliw zmienia się liniowo w zależności od ich stężenia w mieszaninie. Zależność ta może być opisana równaniem regresji o postaci:

$$L_K = -0,0019 \cdot V + 0,2052 \quad (3)$$

ze współczynnikiem determinacji $R^2=0,981$.

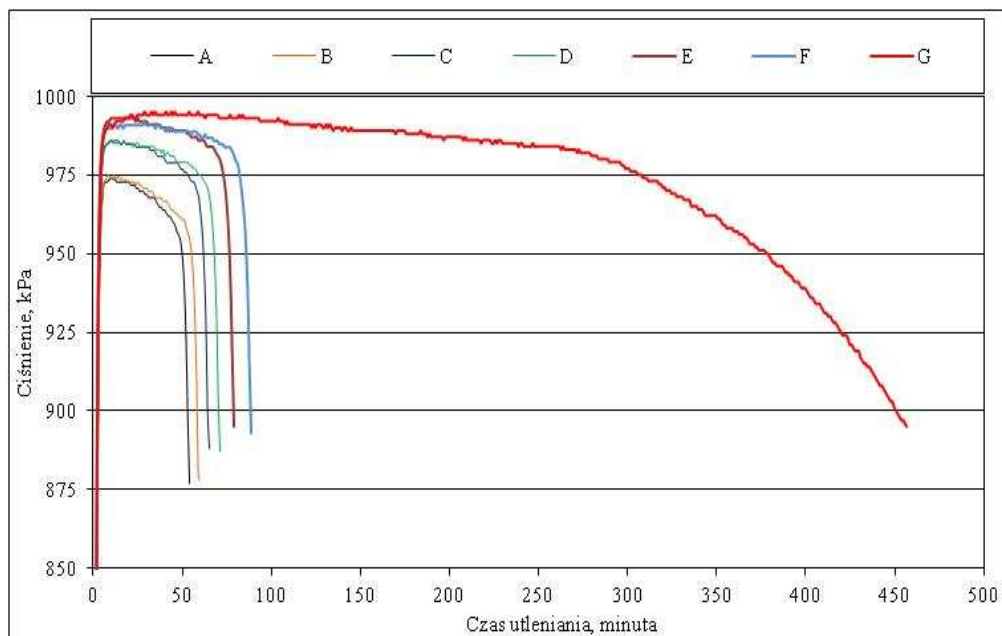
Badanie odporności na utlenianie (OU) metodą PetroOxy wykazało bardzo dużą różnicę między odpornością czystego RME (52,60 minuty) a czystego paliwa lotniczego Jet A-1 (424,38 minuty) - odporność na utlenianie paliwa Jet A-1 jest około 8 razy większa niż RME (rys. 1).



Rys. 1. Odporność na utlenianie badanych próbek paliw

W przypadku mieszanin można zaobserwować zwiększenie odporności na utlenianie biopaliwa wraz ze wzrostem udziału objętościowego paliwa Jet A-1 w mieszaninie. Jednak ten zwiększenie odporności na utlenianie jest niewielkie, biorąc pod uwagę ośmiokrotnie większą

odporność na utlenianie Jet A-1 w stosunku do RME - mieszanina paliw składająca się z 50% obj. Jet A-1 i 50% obj. RME ma odporność na utlenianie tylko o ok. 1,7 razy większą od odporności na utlenianie czystego RME. Wynika to ze specyfiki metody badania tej właściwości - podczas testu temperatura wynosi około 140°C, paliwa są poddane działaniu czystego tlenu, a kryterium pomiaru stanowi zmniejszenie ciśnienia tlenu w naczyniu reakcyjnym z próbką badanego paliwa o 10% (rys. 2).

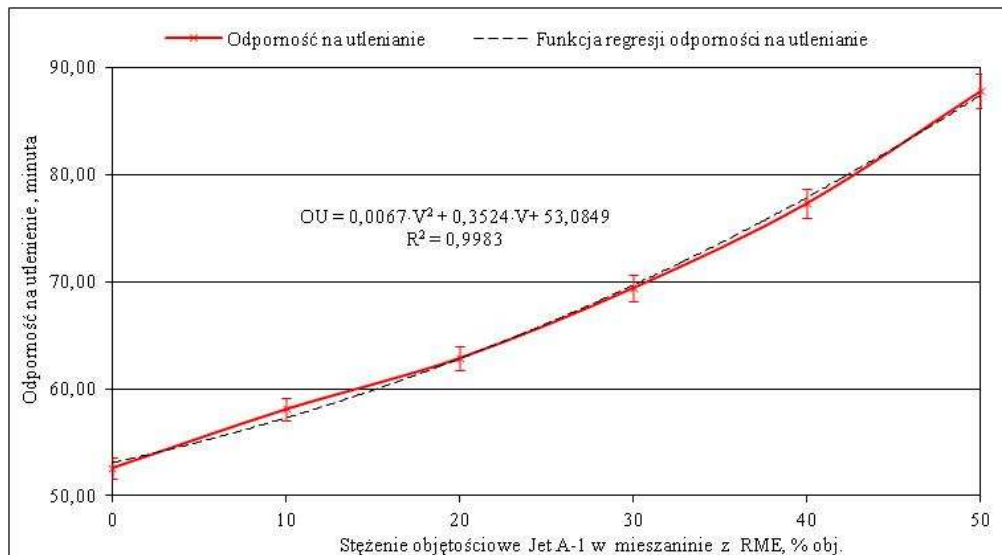


Rys. 2. Ciśnienie tlenu w naczyniu reakcyjnym z próbką badanego paliwa w funkcji czasu utleniania

Powoduje to, że obecność w mieszaninie nawet dużej ilości paliwa Jet A-1 nie pozwala na wyraźne zwiększenie odporności na utlenianie mieszaniny. Bardziej podatny na utlenianie RME jest utleniany w pierwszej kolejności i bardzo szybko, podczas gdy utlenianie paliwa Jet A-1 jeszcze się nie rozpoczęło. Odporność na utlenianie mieszaniny RME i Jet A-1 może być opisana równaniem regresji o postaci wielomianu drugiego stopnia:

$$OU = 0,0067 \cdot V^2 + 0,3524 \cdot V + 53,0849 \quad (4)$$

ze współczynnikiem determinacji $R^2=0,9983$ (rys. 3).



Rys. 3. Odporność na utlenianie mieszanin RME i Jet A-1 (do 50% obj. zawartości Jet A-1)

Wyniki pomiarów tych samych charakterystyk próbek obu paliw i ich mieszanin poddanych procesowi starzenia w różnych warunkach w ciągu 15 tygodni cechują się znacznym zróżnicowaniem. W żadnym wariancie starzenia nie stwierdzono zmian gęstości i lepkości czystego paliwa Jet A-1. Dla pozostałych próbek stwierdzono niewielki przyrost wartości gęstości – w granicach do około 0,4%. Największy przyrost wartości gęstości miał miejsce dla próbek poddanych działaniu światła słonecznego, wypełnionych w 37,5% pojemności (zwiększona obecność powietrza), przechowywanych w temperaturze 20...25°C i zawierających dodatek 2% wody. Najmniejszy przyrost wartości gęstości stwierdzono dla próbek w naczyniach wypełnionych w 75% pojemności, w temperaturze 20...25°C i bez obecności wody. Zatem pomiar gęstości nie jest czułym parametrem pozwalającym na opisanie procesu starzenia RME i jego mieszanin z paliwem Jet A-1.

W rezultacie procesów starzenia nastąpiło niewielkie zwiększenie wartości lepkości badanych próbek paliw (tab.3).

Tabela 3. Wartości lepkości kinematycznej w 40°C próbek paliw w zależności od warunków starzenia w ciągu 15 tygodni, mm²/s

Lp.	Warunki starzenia	Oznaczenie próbki						
		A	B	C	D	E	F	G
1.	Próbki w stanie wyjściowym	4,44	3,79	3,31	2,96	2,62	2,26	1,18
2.	Światło słoneczne, temperatura 20...25°C, wypełnienie 37,5%	4,50	3,86	3,35	3,02	2,68	2,29	1,18
3.	Światło słoneczne,	4,49	3,98	3,41	3,07	2,69	2,30	1,18

	temperatura 20...25°C, wypełnienie 37,5%, dodatek 2% wody							
4.	Światło słoneczne, temperatura 20...25°C, wypełnienie 75%	4,45	3,91	3,34	2,98	2,62	2,26	1,18
5.	Światło słoneczne, temperatura 20...25°C, wypełnienie 75%, dodatek 2% wody	4,48	3,83	3,33	2,96	2,22	2,26	1,18
6.	Temperatura 50...55°C, wypełnienie 75%	4,46	3,88	3,31	3,02	2,66	2,28	1,18
7.	Temperatura 50...55°C, wypełnienie 75%, dodatek 2% wody	4,71	3,80	3,31	2,96	2,62	2,27	1,18

Podobnie jak w przypadku gęstości, nie stwierdzono zmiany wartości lepkości czystego paliwa Jet A-1 we wszystkich wariantach starzenia. W pozostałych próbkach (czyste RME i mieszaniny) stwierdzono przyrost wartości lepkości w granicach od 0,23 do 3%, a w dwóch przypadkach o około 5% i 6%. Największy wzrost wartości lepkości stwierdzono dla próbek:

- czystego RME poddanego działaniu ciepła i zawierającego 2% obj. wody (przyrost o 0,27 mm²/s - 5,75%),
- mieszaniny 10% obj. Jet A-1 i 90% obj. RME starzonej w temperaturze 20...25°C, wypełnienie 37,5% i zawierającej dodatek 2% obj. wody (przyrost o 0,19 mm²/s - 5,01%),
- mieszaniny 30% obj. Jet A-1 i 70% obj. RME starzonej w tych samych warunkach (przyrost o 0,11 mm²/s - 3,72%).

Największy przyrost wartości lepkości wystąpił w próbkach poddanych działaniu promieniowania słonecznego, przy większym dostępie tlenu (wypełnienie pojemników w 37,5% pojemności) i zawierających dodatek 2% obj. wody – średnio o 2,72% w stosunku do próbek w stanie wyjściowym. Najmniejsze zmiany lepkości zaobserwowano w próbkach starzonych przy małym dostępie powietrza, wypełnionych w 75% pojemności – przyrost wartości lepkości tylko o 0,49%.

Zatem największy wpływ na zwiększenie lepkości paliw w procesie starzenia ma dostęp tlenu oraz działanie ciepła - wzrost wartości lepkości próbek paliw starzonych w temperaturze 50...55°C był około 3 razy większy niż starzonych w temperaturze 20...25°C, przy takim samym stopniu wypełnienia pojemnika.

Po zrealizowaniu 15-tygodniowego cyklu starzenia we wszystkich badanych próbkach stwierdzono wzrost wartości liczby kwasowej (tab.4).

Tabela 4. Liczba kwasowa próbek paliw w zależności od warunków starzenia w ciągu 15 tygodni, mg KOH/g

Lp.	Warunki starzenia	Oznaczenie próbki
-----	-------------------	-------------------

		A	B	C	D	E	F	G
1.	Próbki w stanie wyjściowym	0,21	0,18	0,17	0,14	0,13	0,11	0,01
2.	Światło słoneczne, temperatura 20...25°C, wypełnienie 37,5%	0,24	0,23	0,21	0,20	0,17	0,16	0,07
3.	Światło słoneczne, temperatura 20...25°C, wypełnienie 37,5%, dodatek 2% wody	0,26	0,25	0,25	0,24	0,23	0,19	0,07
4.	Światło słoneczne, temperatura 20...25°C, wypełnienie 75%	0,24	0,20	0,19	0,17	0,16	0,15	0,07
5.	Światło słoneczne, temperatura 20.25°C, wypełnienie 75%, dodatek 2% wody	0,25	0,23	0,21	0,20	0,18	0,17	0,04
6.	Temperatura 50...55°C, wypełnienie 75%	0,23	0,21	0,20	0,18	0,17	0,15	0,03
7.	Temperatura 50...55°C, wypełnienie 75%, dodatek 2% wody	1,00	0,27	0,26	0,23	0,21	0,17	0,05

Wśród wszystkich badanych próbek paliw największe wartości liczby kwasowej w stanie wyjściowym i po starzeniu miał czysty RME, a najmniejsze czyste paliwo Jet A-1. Dodanie paliwa Jet A-1 powoduje zmniejszenie wartości liczby kwasowej dla wszystkich wariantów procesu starzenia - zmniejszenie to zwiększa się wraz ze wzrostem udziału paliwa Jet A-1 w mieszaninie z RME.

Uzyskane wyniki wskazują, że wartości liczby kwasowej są większe dla próbek, w których był większy dostęp powietrza do paliwa. Także obecność wody powoduje wzrost wartości liczby kwasowej starzonych paliw, największy dla czystego RME starzonego w podwyższonej temperaturze. Z danych w tab. 4, wynika, że dodatek paliwa Jet A-1 powoduje zmniejszenie wartości liczby kwasowej starzonego RME, a tym samym hamuje intensywność jego starzenia.

Z porównania danych w tab. 3 i 4 wynika, że wzrost lepkości i liczby kwasowej ma miejsce dla tych samych warunków realizacji procesu starzenia.

Należy zauważyć, że warunki starzenia cechowały się mocnymi wymuszeniami, a to powoduje, że także paliwo Jet A-1 ulegało utlenianiu. Wprawdzie bezwzględne wartości liczby kwasowej dla próbek paliwa Jet A-1 po starzeniu są bardzo małe (w granicach 0,03...0,07 mg KOH/g), ale są one 3...7 razy większe w stosunku do wartości liczby kwasowej paliwa w stanie wyjściowym.

Po zrealizowaniu 15-tygodniowego cyklu starzenia we wszystkich badanych próbkach stwierdzono zmniejszenie wartości odporności na utlenianie.

Wnioski

1. Uzyskane wyniki badań należy traktować jako wstępne.
2. Domieszka paliwa lotniczego Jet A-1 powoduje zmniejszenie wartości gęstości, lepkości kinematycznej, liczby kwasowej oraz wzrost odporności na utlenianie RME.
3. Domieszka paliwa lotniczego Jet A-1 powoduje zmniejszenie intensywności starzenia RME, w tym wzrostu lepkości i liczby kwasowej.
4. Decydujący wpływ na zmianę parametrów jakościowych mieszanin RME z paliwem lotniczym Jet A-1 podczas starzenia ma oddziaływanie powietrza, ciepła oraz obecność wody.
5. Dodanie paliwa lotniczego Jet A-1 może być jednym ze sposobów poprawienia odporności na starzenie RME

Literatura

- [1] Baczewski K, Seroka M, Szczawiński P. Badania właściwości reologicznych mieszanin RME z paliwem lotniczym Jet A-1 (Investigations of rheological properties of rapeseed oil methyl esters and aviation turbine fuel Jet A-1 blends). *Aparatura Badawcza i Dydaktyczna*. 2013; 4: 23-28. ISSN 1426-9600.
- [2] Baczewski K, Szczawiński P. Investigation of impacting of aging processes on properties of biodiesel. *Journal of KONES*. 2007; 14(2): 27-34. ISSN 1231-4005.
- [3] Baczewski K, Szczawiński P. Investigation properties of rapeseed oil methyl esters/aviation turbine fuel Jet A-1 blends. *Journal of KONES*. 2011; 18(1): 15-22. ISSN 1231-4005.
- [4] Berrios M, Martín M A, Chica A F, Martín A. Storage effect in the quality of different methyl esters and blends with diesel. *Fuel*. 2012; 91: 119-125. ISSN 0016-2361.
- [5] Christensen E, McCormick R L. Long-term storage stability of biodiesel and biodiesel blends. *Fuel Processing Technology*. 2014; 128: 339-348. ISSN 0378-3820.
- [6] Kumar N. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. *Fuel*. 2017; 190: 328-350. ISSN 0016-2361.
- [7] Uyumaz A, Solmaz H, Yilmaz E, Yamik H, Polat S. Experimental examination of the effects of military aviation fuel JP-8 and biodiesel fuel blends on the engine performance, exhaust emissions and combustion in a direct injection engine. *Fuel Processing Technology*. 2014; 128: 158-165. ISSN 0378-3820.