

Milena GÓRSKA, Dominik CZERWONKA, Arkadiusz HERNIK

## OCENA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH MIKROEMULSJI PALIWOWYCH ZAWIERAJĄCYCH OLEJ RYCYNOWY

*W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczące określenia wartości wybranych właściwości fizykochemicznych mikroemulsji paliwowych. Badania przeprowadzono dla oleju napędowego zawierającego 4 i 8 % (m/m) wody. Jako surfaktant zastosowano olej rycynowy oksyetylenowany siedmioma molami tlenu etylenu. Natomiast jako kosurfaktant wykorzystano olej rycynowy polioksyetylenowany czterdziestoma molami tlenu etylenu. Uzyskane wyniki w zakresie oceny wybranych właściwości fizykochemicznych tj.: gęstości, lepkości kinematycznej, temperatury zapłonu, temperatury krzepnięcia oraz temperatury blokowania zimnego filtra potwierdziły wstępną przydatność opracowanych mikroemulsji jako paliwa dla silników o zapłonie samoczynnym.*

### WSTĘP

Rozwój silników spalinowych, stosowanych w pojazdach samochodowych jest ściśle związany z wieloma aspektami ekologicznymi. Dąży się do tego, aby proces spalania paliwa był jak najbardziej efektywny energetycznie i powodował jak najmniejsze zanieczyszczenia powietrza. Z tego powodu opracowywane są nie tylko coraz bardziej skomplikowane konstrukcje silników spalinowych, które spełniają coraz bardziej restrykcyjne normy emisji spalin, ale również doskonali się paliwa, którymi te silniki są zasilane. W tym zakresie prowadzone są także prace nad nowymi rodzajami paliw dla silników o zapłonie samoczynnym. Wśród nich można wskazać paliwa alternatywne, z których część można zaliczyć do odnawialnych, a pozostałe do nieodnawialnych. Najpopularniejszymi, ciekłymi paliwami odnawialnymi są [1]:

- oleje roślinne i ich pochodne jak np. estry wyższych kwasów karboksylowych: metylowe FAME (Fatty Acid Methyl Esters) i etylowe FAEE (Fatty Acid Ethyl Esters),
- alkohole, a w szczególności metanol i etanol,
- wybrane etery, np. eter metylo tert butylowy MTBE, eter etylo tert butylowy ETBE, eter dimetylowy DME oraz eter dietylowy (DEE),
- ciekłe produkty przeróbki biomasy – tzw. paliwa syntetyczne.

Natomiast wśród ciekłych nieodnawialnych paliw silnikowych można wyróżnić [1]:

- produkty przeróbki węgla kopalnego – tzw. paliwa syntetyczne,
- produkty przerobu olejów mineralnych innych niż ropa naftowa.

Na tym tle interesującym, alternatywnym paliwem do silników o zapłonie samoczynnym są mikroemulsje typu W/O tj. woda stanowi fazę rozproszoną w oleju. Aby uzyskać taką mieszaninę należy wprowadzić do paliwa odpowiednie surfaktanty oraz kosurfaktanty. W zależności od ich rodzaju oraz zastosowanego procesu technologicznego wytwarzania mikroemulsji możliwe jest uzyskanie miceli tj. zdyspergowanych cząstek wody o średnicy w zakresie 10 - 100 nm. Oznacza to, że tego rodzaju mikroemulsje są transparentne i ich wygląd nie różni się od typowego oleju napędowego. Zastosowanie mikroemulsji wodno – paliwowej ma korzystny wpływ na redukcję emisji szkodliwych składników spalin. Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają, że przy jej użyciu możliwe jest równoczesne ograniczenie zarówno emisji cząstek stałych jak i tlenków

azotu [2-6]. Tak więc, mikroemulsje są skutecznym sposobem na minimalizację zagrożeń ekologicznych, co jest szczególnie ważne w terenach miejskich.

Jak już zostało wspomniane, rodzaj i proporcje zastosowanych surfaktantów/kosurfaktantów ma decydujący wpływ nie tylko na rozmiar zdyspergowanych cząstek wody, ale również wpływa na właściwości fizykochemiczne mikroemulsji, a w konsekwencji na ich przydatność jako paliwa do silników o zapłonie samoczynnym. W normie PN-EN 590 określono wymagania jakościowe dla olejów napędowych, które muszą zostać spełnione, aby tego rodzaju paliwo mogło być stosowane do zasilania silników o zapłonie samoczynnym. Istnieje również norma PN-EN 14214, która opisuje podobne wymagania dla biopaliw (FAME) uzyskiwanych z olejów roślinnych. Na początku XXI wieku we Francji [7] oraz Włoszech [8] opracowano krajowe normy opisujące właściwości emulsji paliwowych. Natomiast w skali EU nie istnieje wspólna norma określająca właściwości mikroemulsji paliwowych.

Warto jednak zauważyć, że w 2004 roku Europejski Komitet Normalizacyjny opracował tzw. porozumienie warsztatowe CWA 15145:2004, które określiło wymagania stawiane emulsjom oraz precyzowało metody ich badania [9]. Wybrane właściwości fizykochemiczne emulsji paliwowych, wg CWA 15145:2004 przedstawiono w Tab. 1.

**Tab. 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne emulsji paliwowych określone w CWA 15145**

Nazwa parametru	Kategoria mikroemulsji	
	A	B
Gęstość, [kg/m <sup>3</sup> ]	828-880	825-865
Zawartość wody, [%, m/m]	>= 8-15	5-8
Stabilność w produkcji, [%, v/v]	9	7
Lepkość w temp. 40 C	2,00 – 5,50	2,00 – 5,50
Korozja na płytce miedzi, [-]	Klasa 1	Klasa 1
Temperatura zapłonu, [°C]	70	70
Smarność, [µm]	>400	>400
CFPP, [°C]	wg lokalnych warunków	
Sumaryczna ilość zanieczyszczeń, [mg/kg]	<24	<24
Zawartość azotanu etyloheksylowego, [mg/kg]	>0,07	>0,05
Zawartość siarki, [%, m/m]	kalkulowana	

Regulacja CWA 15145 klasyfikuje emulsje wg dwóch kategorii tj. A oraz B. Kategoria A dotyczy paliwa, które zawiera więcej wody, co ma bardziej pozytywny wpływ na ograniczenie emisji szkodliwych

składników spalin z silnika do środowiska naturalnego. Natomiast kategoria B określa właściwości paliwa o mniejszej zawartości wody. Dzięki temu wartość opałowa emulsji kat. B jest porównywalna z olejem napędowym. Oznacza to, że parametry pracy silnika o zapłonie samoczynnym zasilanego taką emulsją powinny być podobne jak przy spalaniu oleju napędowego. W normie CWA 15145 wskazano minimalny dodatek azotku 2-etyloheksylowego, który ma zastosowanie jako substancja zwiększająca liczbę cetanową paliwa. Norma CWA 15145 określa również maksymalną zawartość siarki w paliwie. Jest ona obliczana na podstawie znanej zawartości siarki w bazowym oleju napędowym, z którego wytwarzana jest emulsja. Oceniając istniejące standardy opisujące właściwości oleju napędowego zawierającego zdyspergowaną wodę należy podkreślić, że odnoszą się one do emulsji, a nie mikroemulsji. Podstawowa różnica pomiędzy nimi dotyczy średnicy cząstek wody rozproszonej w oleju. W przypadku emulsji są to średnice w zakresie 1-10  $\mu\text{m}$  [10]. Cząstki tej wielkości rozpraszają światło i z tego powodu typowa emulsja paliwowa przypomina mleczną zawiesinę. Jak już wspomniano na początku niniejszej pracy, rozmiar cząstek wody w mikroemulsji jest mniejszy niż długość fali światła widzialnego. Z tego powodu mikroemulsje paliwowe są transparentne i swoim kolorem nie odróżniają się od próbki oleju napędowego.

## 1. CEL BADAŃ

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań, których celem było określenie wartości wybranych parametrów fizykochemicznych mikroemulsji paliwowej.

## 2. METODYKA BADAWCZA

Przedmiotem badań były mikroemulsje, które uzyskano mieszając standardowy olej napędowy z wodą destylowaną. Jako emulgatory umożliwiające przygotowanie takiej mieszaniny zastosowano:

- PEG-40 tj. olej rycynowy polioksyetylenowany 40 molami tlenu etylenu (nr CAS: 61788-85-0),
- PEG-7 tj. olej rycynowy oksyetylenowany 7 molami tlenu etylenu (nr CAS: 61788-85-0).

Wybrane właściwości fizykochemiczne wskazanych związków przedstawiono w Tab. 1.

Tab. 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne PEG-7 oraz PEG-40

Nazwa parametru	Wartość	
	PEG-7	PEG-40
CAS	68553-02-6	61788-85-0
Gęstość w 15°C, [g/cm <sup>3</sup> ]	1,05	1,04
Lepkość kinematyczna w 40°C, [mm <sup>2</sup> /s]	68	195
Temperatura zapłonu, [°C]	220	242
Temperatura samozapłonu, [°C]	>300	-

Obydwa wskazane związki należą do grupy niejonowych substancji powierzchniowo czynnych, które umożliwiły uzyskanie wymaganej dyspersji cząstek wody w oleju napędowym. Wybrane właściwości tego ON przedstawiono w Tab. 2.

Tab. 2. 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

Na potrzeby badań przygotowano dwie mikroemulsje o oznaczeniach kodowych C4 oraz C8. Skład tych paliw mikroemulsyjnych zaprezentowano w Tab. 2.

Tab. 2. Skład badanych paliw mikroemulsyjnych

Składnik	Stężenie składnika, [% m/m]	
	C4	C8
Olej napędowy (ON)	90	86
PEG-7		4,8
PEG-40		1,2
Woda	4	8

Natomiast rys. 1 przedstawia widok otrzymanych próbek paliwa mikroemulsyjnego, które przechowywano w temperaturze 20 °C.



Rys. 1. Widok badanych próbek paliwa mikroemulsyjnego. W kolejności od lewej strony próbka: ON, C4 oraz C8

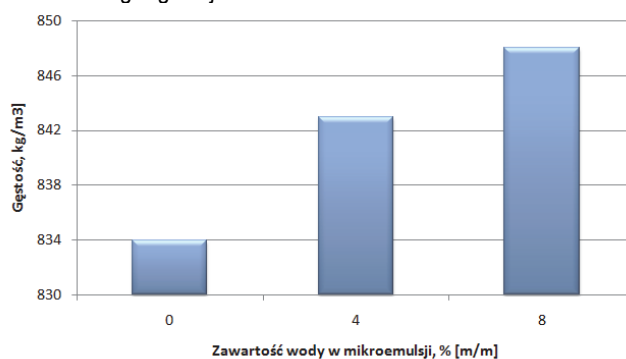
W niniejszej pracy skupiono się na wyznaczeniu wartości wybranych parametrów fizykochemicznych mikroemulsji. Metodę badawczą przedstawiono w Tab. 3.

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

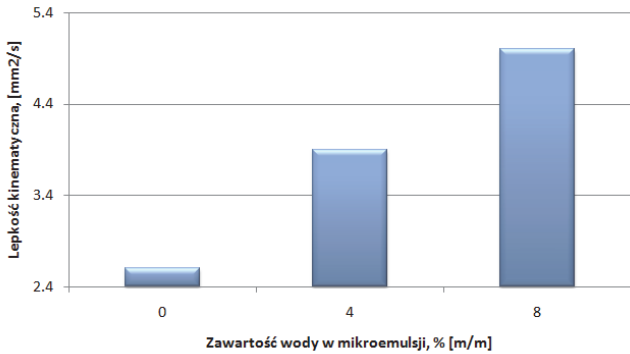
## 3. WYNIKI BADAŃ

Gęstość paliwa jest jednym z podstawowych parametrów opisujących paliwo silnikowe. Zgodnie z PN-EN 590 olej napędowy powinien mieć gęstość w zakresie 820-845 kg/m<sup>3</sup>. Natomiast w przypadku emulsji dokument CWA 15145 wskazuje, że jej gęstość nie powinna być mniejsza niż 825 i większa niż 880 kg/m<sup>3</sup>. Oceniając rys. 1 można zauważyć, że dodatek wody wraz z niezbędnymi surfaktantami nieznacznie zwiększa gęstość ON. Wartość tej gęstości jest na akceptowalnym poziomie zarówno wg normy PN-EN 590 jak również wg regulacji CWA15145.



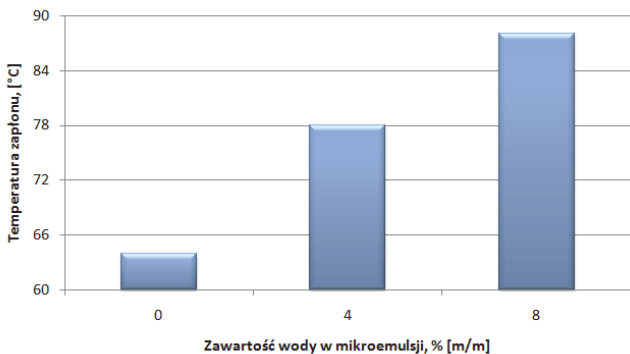
Rys. 2. Wpływ zawartości wody w mikroemulsji paliwowej na zmianę gęstości wyznaczonej w temperaturze 15 °C

Kolejnym analizowanym parametrem paliwa była jego lepkość. W przypadku olejów napędowych wymaga się, aby jej wartość była zawarta w przedziale 2,0 – 4,5. Ocena rysunku 2 pokazuje, że dodatek wody do ON oraz zastosowanych surfaktantów zwiększa lepkość otrzymanej mieszaniny. W przypadku mikroemulsji zawierającej 8% (m/m) wody uzyskano lepkość na poziomie 5 mm<sup>2</sup>/s. jest to wartość nieco większa od dopuszczalnej wg normy PN-EN 590. Jednak należy również zauważyć, że lepkość paliwa C8 nie przekracza wartość granicznej określonej w regulacji CWA15145.



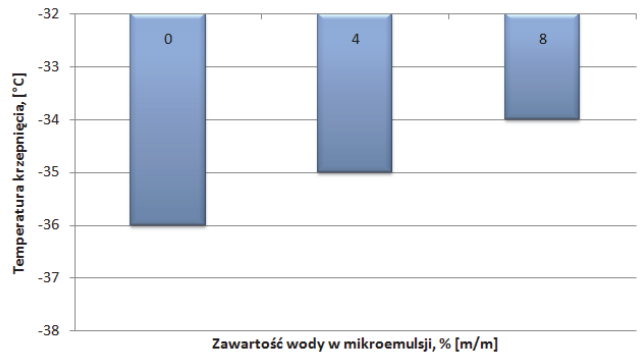
**Rys. 3.** Wpływ zawartości wody w mikroemulsji paliwowej na zmianę lepkości kinematycznej, oznaczonej w temperaturze 40 °C

Temperatura zapłonu jest parametrem, który ma znaczenie ze względu na aspekty dotyczące bezpieczeństwa transportu paliwa. W tym zakresie ustalono, że wg PN-EN 590 oleje napędowe nie mogą mieć temperatury zapłonu niższej niż 55 °C. Na tym tle można stwierdzić, że dodatek wody do ON wyraźnie zwiększa wartość temperatury zapłonu. W przypadku paliwa C4 wynosi ona 78 °C, a dla paliwa C8 osiąga wartość bliską 90 °C.



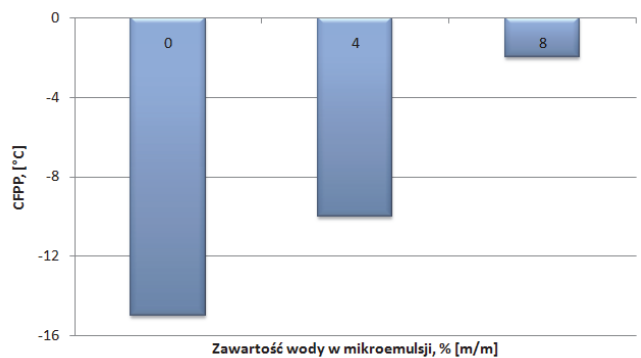
**Rys. 4.** Wpływ zawartości wody w mikroemulsji paliwowej na zmianę temperatury zapłonu

W przypadku silników o zapłonie samoczynnym eksploatowanych w okresie zimowym należy zwrócić uwagę na tzw. właściwości niskotemperaturowe paliw. Wśród nich można wskazać temperaturę krzepnięcia oraz temperaturę blokowania zimnego filtra (CFPP). W przypadku testowanego paliwa mikroemulsyjnego stwierdzono jedynie niewielki wzrost wartości temperatury krzepnięcia wraz z rosnącą zawartością wody w paliwie (Rys. 5). Temperatura krzepnięcia badanego ON wynosiła – 35 °C. Dodatek 4 i 8 % (m/m) wody zwiększał wartość tej temperatury odpowiednio o 1 i 2 °C. W praktyce oznacza to, że dodatek wody nie ma znaczącego wpływu na zmianę temperatury krzepnięcia badanych mikroemulsji paliwowych.



**Rys. 5.** Wpływ zawartości wody w mikroemulsji paliwowej na zmianę temperatury krzepnięcia

Jednak testując inne parametry niskotemperaturowe stwierdzono, że dodatek wody do ON powoduje wyraźny wpływ na zwiększenie temperatury blokowania zimnego filtra (CFPP). W przypadku badanego ON wartość CFPP wynosiła ok. -15 °C (rys. 6). Tymczasem dodatek 4 % (m/m) wody do badanego ON zwiększał wartość CFPP o ok. 5 °C. Oznacza to, że testowane mikroemulsje mają ograniczoną przydatność w okresach obniżonej temperatury otoczenia.



**Rys. 6.** Wpływ zawartości wody w mikroemulsji paliwowej na zmianę temperatury blokowania zimnego filtra (CFPP)

Wskazany problem w zakresie wpływu rosnącej zawartości wody w mikroemulsji na rosnącą wartość temperatury blokowania zimnego filtra jest jedną z podstawowych barier utrudniających wykorzystanie paliw mikroemulsyjnych w silnikach o zapłonie samoczynnym, eksploatowanych w okresie zimowym. Z tego powodu, dalsze prace nad paliwowymi mikroemulsjami powinny w szerszym zakresie dotyczyć badań związanych z właściwościami niskotemperaturowymi tych paliw.

## PODSUMOWANIE

Zastosowanie wody jako substancji, która pozwala pozytywnie kształtować proces spalania paliwa w silniku o zapłonie samoczynnym jest znane od kilkudziesięciu lat. Jednak stosunkowo niedawno opracowano technologię uzyskiwania emulsji oraz mikroemulsji wodno-paliwowych, których zastosowanie przekłada się na uzyskanie szeregu korzyści ekologicznych m.in. w zakresie równoczesnej redukcji tlenków azotu jak również ograniczenia emisji cząstek stałych. Być może zastosowanie mikroemulsji paliwowych jest korzystniejszym sposobem zmniejszenia emisji szkodliwych składników spalin niż rozwijanie coraz bardziej złożonych i drogich systemów oczyszczania spalin z silników o zapłonie samoczynnym. Dotychczasowe doświadczenia pokazują, że w tym zakresie mikroemulsje mogą być odpowiednim wyborem. Jednak uzyskane wyniki

badania wskazują, że przydatność tego rodzaju paliwa jest ograniczona ich mniej korzystnymi, w stosunku do ON, właściwościami niskotemperaturowymi. W związku z tym, kolejne badania dotyczące mikroemulsji paliwowych powinny w szerszym zakresie obejmować właśnie to zagadnienie.

## BIBLIOGRAFIA

1. Chłopek Z., Paliwa alternatywne do silników spalinowych a emisja dwutlenku węgla. Wydawnictwo ITS, Transport Samochodowy 2010, z. 2.
2. Lif A, Holmberg K. Water-in-diesel emulsions and related systems. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006;123-126:231–239.
3. Kadota T, Yamasaki H. Recent advances in the combustion of water fuel emulsion. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2002;28(5):385–404.
4. Armas O, Ballesteros R, Martos FJ, Agudelo JR. Characterization of light duty diesel engine pollutant emissions using water-emulsified fuel. *Fuel*. 2005;84(7-8):1011–1018.
5. Ghojel J, Honnery D, Al-Khaleefi K. Performance, emissions and heat release characteristics of direct injection diesel engine operating on diesel oil emulsion. *Applied Thermal Engineering*. 2006;26(17-18):2132–2141.
6. Khan M. Y.,1 Z. Karim A., Hagos F. Y., Aziz A. R., Tan I. M., Current Trends in Water-in-Diesel Emulsion as a Fuel. *The Scientific World Journal*, 2014(17):527472.
7. Norme Francaise M15-021 Carburants - carburants pour moteur diesel (gazole) - caractéristiques des émulsions d'eau dans le gazole (eeg) Février 2002.
8. <http://95.110.157.84/gazzettaufficiale.biz/atti/2000/20000078/000A3720.htm>
9. CWA 15145:2004, Automotive Fuels. Water-in-diesel fuel emulsions for use in internal combustion Engines – Requirements and test methods.
10. Ochoterena, R. et al. Optical studies of spray development and combustion of water-in-diesel emulsion and microemulsion fuels. *Fuel*, Vol. 89, 2010, pp. 122-132.
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.

### The Assessment of selected physicochemical properties of the fuel microemulsion containing castor oil

*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., PEG-40 and PEG-7. The addition of these chemicals and water to the diesel oil allows to formulate a fuel microemulsions marked by a code C4 and C8. 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