

Wojciech DZIEGIELEWSKI, Grażyna KARP, Urszula KAŻMIERCZAK, Andrzej KULCZYCKI, Roman OKNIŃSKI, Paulina STEFANOWICZ

PROCESY STARZENIA CHEMICZNEGO BIAKOMPONENTÓW DO PALIW SILNIKOWYCH W WARUNKACH PRZECHOWYWANIA W ZBIORNIKACH MAGAZYNOWYCH

Streszczenie

W artykule omówiony został problem starzenia chemicznego biokomponentów do paliw silnikowych. Problem ten stał się ważny dla jakości benzyn i oleju napędowego w sytuacji powszechnego dodawania bioetanolu i FAME. Badaniami objęto bioetanol i FAME przechowywane w różnych warunkach w laboratorium. Zastosowano do oceny stopnia zesterzenia biokomponentów standardowe metody badań oraz analizę spektroskopową w zakresie IR i chromatografię gazową. Przedstawiono wyniki badań bioetanolu i FAME przechowywanych przez 1 rok oraz wyniki analiz próbek bioetanolu i FAME przechowywanych w warunkach laboratoryjnych w różnych warunkach. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że proces starzenia bioetanolu przebiega poprzez aldehyd octowy i acetal, a FAME trój etapowo poprzez epitenki i nadtlenki. Stwierdzono także, że zanieczyszczenia biokomponentów, tj. woda i stałe produkty korozji zbiorników magazynowych przyspieszają procesy starzenia biokomponentów.

WSTĘP

Proces starzenia jest jednym z ważniejszych dla logistyki paliw i biopaliw. Paliwa ciekłe przebywają niejednokrotnie długą drogę od miejsca ich wytworzenia do stacji paliw i w końcu zbiornika paliwowego pojazdu. Na całej tej drodze paliwo może zostać zanieczyszczone wodą, stałymi produktami korozji urządzeń do dystrybucji paliw, drobnoustrojami i w końcu produktami chemicznej degradacji jego składników. O ile zawodzenie paliwa, zanieczyszczenie substancjami stałymi i skażenie mikrobiologiczne mogą wystąpić na każdym etapie dystrybucji paliwa i w sposób skokowy zmieniają własności paliwa, o tyle starzenie chemiczne przebiega w sposób ciągły i zależne jest od czasu przechowywania produktu, a warunki dystrybucji, w tym przechowywania mają mniejsze znaczenie.

Rozpowszechnienie od ponad 10 lat biokomponentów, głównie bioetanolu i FAME stworzyło nowe problemy w dystrybucji paliw. Alkohole i estry, jako związki tlenowe wykazują inną skłonność do utleniania niż węglowodory paliw naftowych. Stąd metody badania i prognozowania tempa starzenia paliw mineralnych nie powinny być wprost stosowane do badania biokomponentów.

1. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA PROCESÓW CHEMICZNYCH ZACHODZĄCYCH PODCZAS PRZECHOWYWANIA BIAKOMPONENTÓW

Złożoność składu biokomponentów i biopaliw, a więc w przypadku bioetanolu - obecność zanieczyszczeń innymi niż etanol alkoholami, rozpuszczona woda oraz gazy, głównie tlen i CO₂ z powietrza sprawiają, że kinetyka reakcji chemicznych zachodzących w czasie jego przechowywania jest złożona. Okresowe zmiany temperatur w przypadku szerokości geograficznej Polski wahają się pomiędzy minus 30°C i plus 30°C, ale powierzchnie zbiorników naziemnych z paliwami są również narażone na działanie promieni słonecznych mogą osiągać temperatury znacznie wyższe. Dane literaturowe wskazują, że rozpuszczalność tlenu w cieczach (bioetanol) waha się w ww. szerokich granicach temperaturowych. Tlen i CO₂ lepiej rozpuszczają się w niskich temperaturach, co jest zgodne z ogólnymi właściwościami gazów. Zarówno tlen cząsteczkowy

jak i zawarty w różnorodnych związkach organicznych jest od dawna powszechnie uznawany, jako czynnik odgrywający najważniejszą rolę w procesach degradacji paliw. W przypadku bioetanolu duże znaczenie ma CO₂, powodujące zakwaszenie produktu.

W wyższych temperaturach pod wpływem tlenu rozpuszczonego w bioetanolu zachodzić może proces utleniania alkoholi – etanolu i wyższych alkoholi do aldehydów.

Drugim, powszechnie stosowanym biokomponentem jest FAME (estry metylowe kwasów tłuszczowych). Budowa chemiczna FAME, zwłaszcza obecność podwójnych wiązań w łańcuchach kwasów tłuszczowych i grupa estrowa, powoduje, że podatność tego biokomponentu na reakcje chemiczne pod wpływem czynników utleniających jest duża, znacznie większa niż bioetanolu oraz paliw węglowodorowych (naftowych). Podstawowym kryterium oceny jakości FAME są wymagania normatywne. Wymagania te obejmują właściwości fizykochemiczne, zapewniające właściwą pracę silników o ZS, zasilanych olejem napędowym zawierającym FAME (B7) lub czystym FAME (B100). Wymagania te obejmują niżej wymienione właściwości:

- Stabilność oksydacyjna
- Temperatura zablokowania zimnego filtra
- Temperatura zapłonu
- Zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych i estru metylowego kwasu linolenowego
- Zawartość ogólnego glicerolu
- Zawartość wolnego glicerolu, mono-, di-, triacyloglicerolu
- Zawartość zanieczyszczeń
- Lepkość kinetyczna
- Zawartość siarki
- Zawartość wody
- Działanie korodujące na miedź
- Liczba jodowa
- Zawartość metali (I i II grupy)
- Pozostałość po koksowaniu

Niektóre z tych właściwości nie ulegają zmianom w rezultacie starzenia FAME podczas przechowywania. Wynikają one z obecności określonych związków w świeżym produkcie, a w trakcie prze-

chowywania ich ilość nie może ulegać zmianie. Do właściwości tych należą: zawartość siarki i zawartość metali I i II grupy. Parametry opisujące te właściwości nie mogą więc być kryteriami oceny głębokości i tempa starzenia FAME. Podobnie zawartość wody. Obniża ona wprawdzie jakość FAME, może powodować hydrolizę estrów, jej obecność wynika jednak z nieuszczelnności zbiornika oraz z przedostawania się wilgoci podczas tzw. oddychania zbiornika. Jej obecność w biokomponencie nie jest skutkiem procesów chemicznych składających się na starzenie FAME.

Celem prezentowanych badań jest identyfikacja produktów starzenia chemicznego bioetanolu i FAME w trakcie przechowywania.

2. METODYKA BADAŃ

Do badań próbek bioetanolu i FAME stosowano standardowe metody określania normatywnych własności obu biokomponentów, a przede wszystkim wykorzystano spektroskopię IR oraz chromatografię gazową (GC) do detekcji produktów starzenia na kolejnych etapach tego procesu.

Do badań użyto 12 próbek bioetanolu, przechowywanych w warunkach laboratoryjnych w ITWL przez okres około 1 roku. Wykonano widma IR oraz chromatogramy GC próbek świeżych i po rocznym przechowywaniu. Porównawcza analiza widm IR pozwala na:

- Identyfikację nowych produktów powstających na skutek starzenia
- Identyfikację składników bioetanolu podlegających procesowi starzenia.

Zgodnie z przedmiotem badań realizowanych w ramach niniejszego zadania kryteria oceny głębokości i tempa starzenia FAME odniesione są do procesu chemicznego starzenia produktu, a więc mają sygnalizować początek reakcji chemicznych, skutkujących pojawieniem się nowych związków chemicznych lub zmianą stężenia istniejących w produkcie związków. Przyjęto, że pojawienie się nowych związków chemicznych lub zmiana stężenia istniejących sygnalizuje początek przemian chemicznych zachodzących w biokomponencie, które w początkowym etapie procesu starzenia nie wpływają na wartość parametrów normatywnych, ale w dalszych etapach rozwoju procesu starzenia mogą wpłynąć na właściwości eksploatacyjne produktu.

Wobec powyższej analizy jako kryteria głębokości i tempa zachodzących zmian starzeniowych w FAME przyjęto:

- piki w chromatogramach GC, pochodzące od różnych estrów metylowych
- pasma w zakresie $500 - 1000\text{cm}^{-1}$ i $1100 - 1500\text{cm}^{-1}$ w widmach IR

Ilościowa analiza w/w pików w chromatogramach GC i pasm w widmach IR w relacji do czasu przechowywania FAME pozwoli na analizę tempa starzenia FAME.

Ponadto wykonano:

a) Badanie wpływu cyklicznego ogrzewania biokomponentu na przebieg procesu jego starzenia

Próbki obu biokomponentów w ilości 1 dm^3 każda wprowadzone zostały do szczelnie zamykanych pojemników i umieszczone w modelowej komorze grzewczej. W komorze tej ogrzewane były cyklicznie do temperatury 50°C . W ramach jednego cyklu próbki przebywały przez 7 godzin w temperaturze 50°C , a następnie przechowywane były w temperaturze otoczenia (około 20°C) przez 17 godzin. Cykl ten powtarzany był przez 5 dni w tygodniu, przez pozostałe dwa dni tygodnia próbki pozostawały w temperaturze otoczenia. Po każdym tygodniu pobierano oko-

ło 20 cm^3 badanego biokomponentu do analizy. Badania prowadzono przez 12 tygodni.

b) Badanie wpływu kontaktu biokomponentu z wodą na przebieg jego starzenia

Próbki obu biokomponentów w ilości 1 dm^3 każda wprowadzone zostały do szczelnie zamykanych pojemników. Do każdej z próbek wprowadzono 10 cm^3 wody destylowanej. Badane biokomponenty energicznie wytrząsano z wodą, a następnie pozostawiono do rozwarstwienia się – wydzielenia warstwy wodnej. Próbki przechowywane były w temperaturze otoczenia (około 20°C) przez 12 tygodni. Po każdym 4 tygodniach pobierano około 20 cm^3 badanego biokomponentu do analizy.

c) Badanie wpływu katalitycznego oddziaływania tlenków metali na przebieg procesu starzenia biokomponentów

Próbki obu biokomponentów w ilości 1 dm^3 każda wprowadzone zostały do szczelnie zamykanych pojemników. Do każdego pojemnika wprowadzono 10 g tlenku żelaza V i 10 g tlenku miedzi, symulując katalityczne oddziaływanie tlenków metali pochodzących z elementów konstrukcyjnych urządzeń dystrybucyjnych. Próbki paliwa energicznie wytrząsano z tlenkami metali i pozostawiono do dalszego przechowywania. Próbki przechowywane były w temperaturze otoczenia (około 20°C) przez 12 tygodni. Cykl ten powtarzany był przez 5 dni w tygodniu, przez pozostałe dwa dni tygodnia próbki pozostawały w temperaturze otoczenia. Po upływie 12 tygodni pobierano około 20 cm^3 badanego biokomponentu do analizy.

Pobierane próbki bioetanolu i FAME analizowano stosując technikę spektroskopii IR oraz chromatografii gazowej (GC).

3. UZYSKANE WYNIKI BADAŃ

3.1. Bioetanol

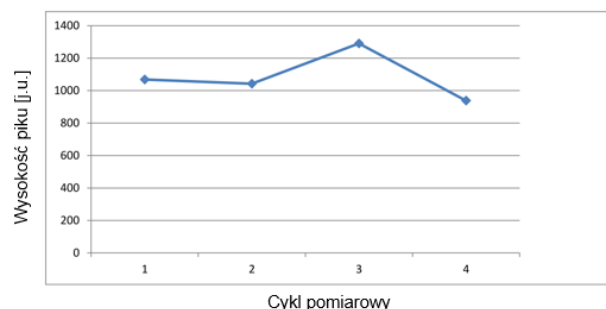
Zaobserwowano zmiany w chromatogramach próbek bioetanolu. Stwierdzono, że wysokość pików o czasach retencji około 5,6 min. oraz 7,7 min., które pochodzą odpowiednio od aldehydu octowego i acetalu ulega zmianie w trakcie procesu starzenia. Poniżej przedstawiono wybrane wyniki badań chromatograficznych w formie graficznej, jako zależność wysokości pików od czasu przechowywania próbki bioetanolu.



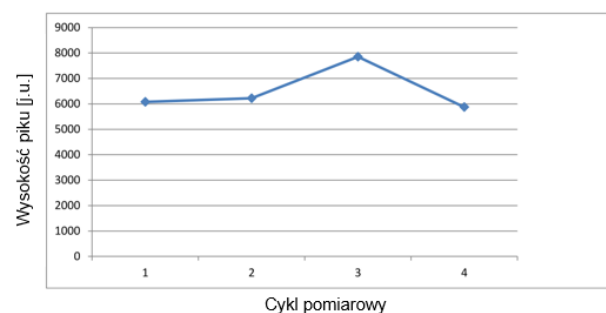
Rys. 1. Zmiany stężenia etanolu (aldehydu octowego)– bioetanol przechowywany w temp. 50°C przez 12 tygodni



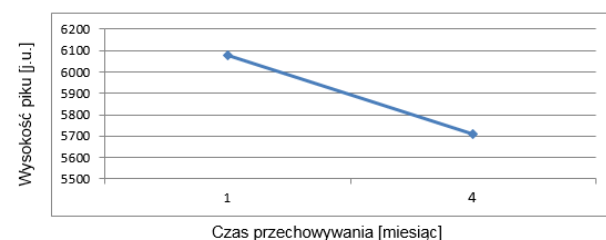
Rys. 2. Zmiany stężenia acetalu – bioetanol przechowywany w temp. 50°C przez 12 tygodni



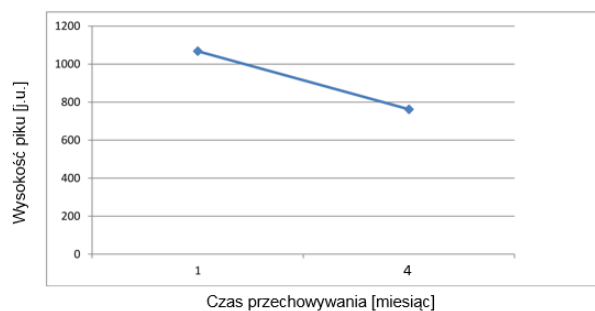
Rys. 3. Zmiany stężenia etanal (aldehydu octowego) – bioetanol zawodniony przechowywany przez 12 tygodni w temperaturze pokojowej.



Rys. 4. Zmiany stężenia acetalu – bioetanol zawodniony przechowywany w temperaturze pokojowej przez 12 tygodni.



Rys. 5. Zmiany stężenia acetalu – bioetanol przechowywany z osadami przez 3 miesiące

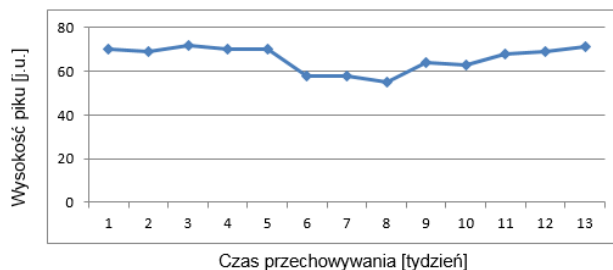


Rys. 6. Zmiany stężenia etanal (aldehydu octowego) – bioetanol przechowywany z osadami przez 3 miesiące

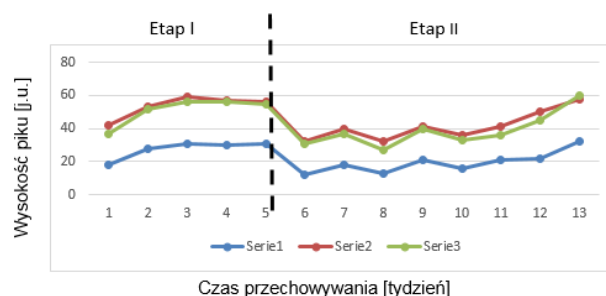
3.2. FAME

Analiza widm IR próbek FAME pozwoliła na znalezienie pasm charakterystycznych dla zmian starzeniowych. Widma IR próbek pobieranych w trakcie 12-to tygodniowego cyklu starzenia w podwyższonej temperaturze, jak również w obecności wody i osadów pozwoliły na przypisanie prekursorom starzenia następujących pasm: 750 cm⁻¹, 890 cm⁻¹, 1170 cm⁻¹ i 1450 cm⁻¹. Pasma 750 cm⁻¹ przypisano strukturze epitenków, pasmo 890 cm⁻¹ strukturze organicznych nadtlenuków, pasmo 1170 cm⁻¹ drganiom grupy CH₃ w strukturze CH₃-C-O- estrów metylowych, pasmo 1450 cm⁻¹ odpowiada drganiom C-O w estrach.

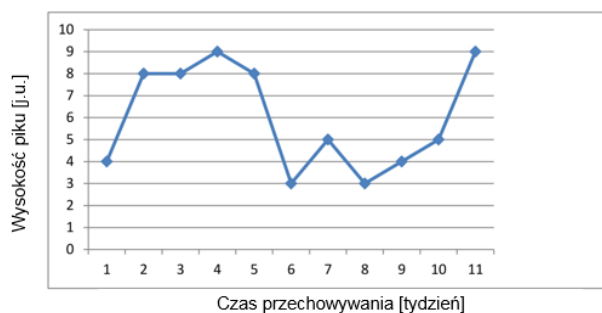
Poniżej przedstawiono wyniki badań IR w formie graficznej, jako zależność wysokości pików od czasu przechowywania próbki FAME.



Rys. 7. Wyniki badań IR FAME w trakcie starzenia; przechowywanie w temp. 50°C; pasmo 1740 cm⁻¹

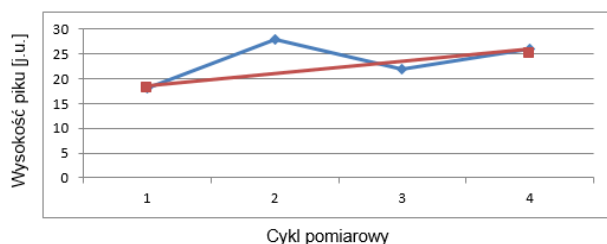


Rys. 8. Wyniki badań IR FAME w trakcie starzenia; przechowywanie w temp. 50°C Serie 1 – pasmo 750 cm⁻¹; Serie 2 – pasmo 1450 cm⁻¹; Serie 3 – pasmo 1170 cm⁻¹; wyniki skorygowane do stałej wartości transmisji pasma karbonylu



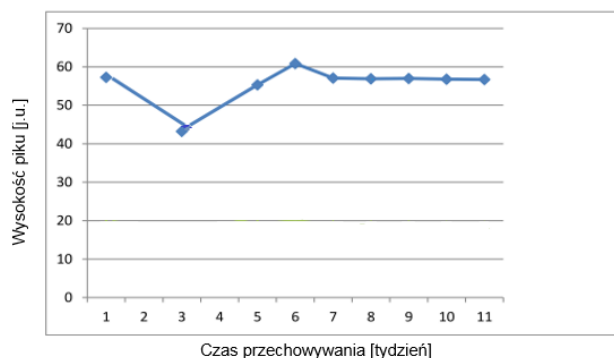
Rys. 9. Wyniki badań IR FAME w trakcie starzenia; przechowywanie w temp. 50°C; pasmo 890 cm⁻¹ pochodzące od nadtlenków.

Analiza rezultatów przechowywania FAME zawadzonego i w kontakcie z osadami przedstawiona została na rys.10.



Rys. 10. Wpływ zawadzenia FAME oraz kontaktu z osadami – tlenkami metali na zmiany stężenia epitenków w trakcie przechowywania przez okres 3 miesięcy; Serie 1 – FAME zawadzone; Serie 2 – FAME kontaktowane z osadami – tlenkami metali.

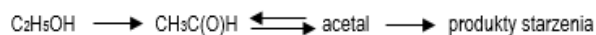
Zgodnie z metodyką badań próbki badanego FAME w trakcie starzenia analizowano za pomocą chromatografii gazowej. W otrzymanych chromatografach zaobserwowano zmianę intensywności niektórych pików. Jako reprezentatywny wybrano pik pochodzący od C 18:1 (ester metylowy kwasu o 18 atomach węgla w łańcuchu i jednym podwójnym wiązaniu), a jako odniesienie przyjęto pik pochodzący od wzorca C 19:0.



Rys.11. Wyniki badań chromatograficznych FAME trakcie starzenia; przechowywanie w temp. 50°C; pik pochodzący od C 18:1 - procentowe stężenie w stosunku do wzorca

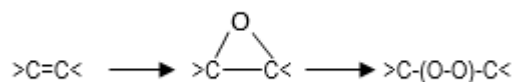
PODSUMOWANIE

1. Przedstawiona analiza bioetanolu wskazuje na możliwość identyfikacji procesów zachodzących podczas starzenia. Procesy te przedstawia poniższy schemat reakcji:



Tak więc etanol i acetal są prekursorami procesu starzenia bioetanolu. Ich identyfikacja ilościowa w bioetanolu możliwa jest przy zastosowaniu chromatografii gazowej.

2. Zawadzenie bioetanolu po okresie 8 tygodni wpływa na wzrost stężenia etanolu i acetalu, po kolejnych 4 tygodniach stężenie obu prekursorów starzenia osiąga stan początkowy.
3. Obecność osadów z dna zbiornika (tlenki żelaza i miedzi) przyspieszają proces przemian i po 12 tygodniach stężenie zarówno aldehydu octowego, jak i acetalu jest znacząco niższe niż w świeżym bioetanolu
4. Przedstawiona analiza FAME wskazuje na możliwość identyfikacji procesów zachodzących podczas starzenia. Procesy te przedstawia poniższy schemat reakcji:



Tak więc epitenki i nadtlenki są prekursorami procesu starzenia FAME. Ich identyfikacja ilościowa możliwa jest przy zastosowaniu spektroskopii IR.

5. Zawadzenie po okresie 4 tygodni wpływa na wzrost stężenia epitenków, po kolejnych 4 tygodniach stężenie epitenków maleje, aby po kolejnych 4 ponownie wzrosnąć, jednak końcowe stężenie epitenków jest nieco mniejsze niż uzyskane w przypadku próbki FAME przechowywanej w temp. 50°C.
6. Obecność osadów z dna zbiornika (tlenki żelaza i miedzi) przyspieszają proces przemian i po 12 tygodniach stężenie epitenków jest większe niż początkowe jednak nieco mniejsze niż uzyskane w przypadku próbki FAME przechowywanej w temp. 50°C.

Ponadto stwierdzono, że zmiany intensywności w/w pików wskazują na istnienie trzech etapów procesu starzenia FAME:

- Etap wstępny – w etapie tym stosunkowo szybko powstają prekursorzy starzenia: epitenki i nadtlenki
- Etap przejściowy – powstałe w etapie wstępnym prekursorzy ulegają dalszym przemianom tworząc trwałe produkty starzenia (w etapie tym zmniejsza się stężenie epitenków i nadtlenków)
- Etap stabilnego procesu starzenia – w etapie tym systematycznie lecz z niewielką w stosunku do etapu wstępnego intensywnością wzrasta stężenie epitenków i nadtlenków.

BIBLIOGRAFIA

1. White E.W. "A Bit of History - The development of storage stability tests for middle distillate fuels since world war ii. 6th IASH X 12-17, 1997, Canada.
2. Power A. J. "Accelerated oxidation of diesel distillate: Infrared spectra of soluble and insoluble gums" Materials Research Laboratories, Department of Defence, Australia.
3. Morris R. E., Hazlett R. N., McIlvaine C. L. III "The effects of stabilizer additives on the thermal stability of jet fuel" Ind. Eng. Chem. Res., 1988, 27 (8), pp 1524-1528.
4. Chesneau H. L., Dorris M. M., ASTM Committee D-2 on Petroleum Products and Lubricants.
5. Hazlett R. N., Beal E. J., Klinkhammer M. D., Schreifels J. A. "Comparison of stability results for distillate fuels exposed to different stress regimes" Energy Fuels, 1993, 7 (1), pp 127-132.

6. Bacha J.D., Lesnini D.G. "Diesel fuel thermal stability at 300°F" 6th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels October 12-17, 1997, Canada.
7. Majoch A., Rozprawa doktorska pt. „Modelowanie zmian charakterystyki eksploatacyjnej paliw lotniczych podczas długotrwałego magazynowania”; Wyd. ITWL, lipiec 2012.
8. Biernat K. „Storage stability of fuels” InTech, 2015

CHEMICAL AGING OF BIOCOMPONENTS FOR MOTOR FUELS DURING STORAGE IN TANKS

Abstract

The article explains the chemical processes responsible for aging of biocomponents during their storage. This problem is important for quality of gasolines and diesel fuel. The study involved bioethanol and FAME stored under different conditions in the laboratory. The standard methods and IR spectroscopy as well as gas chromatography were used for aging processes assessment. The obtained results showed that aging process of bioethanol runs through aldehyde and acetal. Aging of FAME runs through three stages which comprise epoxides and peroxides. It was found that water as well as solid contaminants increase the ratio of aging processes of bioethanol and FAME.

Autorzy:

dr inż. **Wojciech Dziegielewski**, mgr inż. **Grażyna Karp**,
mgr **Urszula Kaźmierczak**, dr hab. **Andrzej Kulczycki** - Instytut
Techniczny Wojsk Lotniczych
mgr inż. **Roman Okniński**, mgr inż. **Paulina Stefanowicz** - Instytut
Technik i Technologii Specjalnych Sp. z o.o.