

Jarosław Molenda, Karolina Świgoń
Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, Radom

Wiesława Urzędowska, Dariusz Sacha
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Korelacja wyników badań stabilności oksydacyjnej biopaliw silnikowych uzyskanych za pomocą testu Rancimat oraz Petrooxy

Wprowadzenie

Kraje Unii Europejskiej przyjęły szereg dyrektyw stymulujących wzrost wykorzystania paliw ze źródeł odnawialnych, w tym także biodiesla wytwarzanego z olejów roślinnych. Główne wytyczne w tym zakresie sprecyzowano w Dyrektywie nr 2009/28/WE oraz w Dyrektywie nr 2003/30/WE w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych [1, 6], jednak reaktywność chemiczna surowców roślinnych (np. oleju rzepakowego, sojowego, a także estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych pochodzenia roślinnego) jest przyczyną pogarszania się właściwości użytkowych biopaliw na bazie tych surowców w trakcie ich przechowywania. Podczas magazynowania zachodzą w nich procesy chemiczne, których szybkość jest zależna od temperatury otoczenia, materiału z jakiego zbudowane są zbiorniki, obecności wilgoci, dostępu powietrza, a także ekspozycji na światło słoneczne [2, 7, 9]. Jedną z głównych obserwowanych reakcji jest termooksydacja [5, 10, 11]. Efektem przebiegających reakcji jest podwyższanie liczby nadtlenczkowej, wzrost temperatury zapłonu, podwyższenie lepkości kinematycznej oraz liczby kwasowej, wzrost zawartości żywicy, a także obniżenie wartości liczby jodowej paliwa [2, 4, 8]. Poprawa stabilności termooksydacyjnej biopaliw i paliw silnikowych jest zazwyczaj realizowana poprzez wprowadzenie dodatków uszlachetniających o działaniu przeciwutleniającym, takich jak: t-butylohydroksyanizol (BHA), tert-butylohydroksytoluen (BHT), 1,2,3-trihydroksybenzen (pirogalol) oraz t-butylohydroksychinon [3].

Występujący podczas magazynowania proces pogarszania się stabilności termooksydacyjnej biopaliw wymaga stałego monitorowania ich jakości, co może być zrealizowane przy pomocy różnych metod analitycznych, umożliwiających określenie okresu indukcyjnego podczas utleniania, np.: wykorzystujących testy Rancimat oraz Petrooxy. Dotychczas typowym testem diagnostycznym biopaliw było badanie testem Rancimat, który polega na utlenianiu próbki paliwa za pomocą powietrza w stałej temperaturze. Powstające lotne związki tlenoorganiczne – głównie kwasy karboksylowe – są absorbowane w wodzie demineralizowanej, co wpływa na zmianę jej przewodności właściwej i umożliwia określenie punktu końcowego, w chwili wzrostu wartości tego parametru do ustalonego poziomu. Oznaczenie realizowane jest według wytycznych normy PN-EN 15751:2009 *Paliwa do pojazdów samochodowych – estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) jako samoistne paliwo i ich mieszaniny z olejem napędowym – oznaczanie stabilności oksydacyjnej metodą przyspieszonego utlenienia*. Prawidłowe przeprowadzenie testu w wielu przypadkach jest czasochłonne i zajmuje kilka godzin. Dostępna na rynku aparatura analityczna (*PetroOXY Rapid Oxidation Tester*) umożliwia przeprowadzenie szybkiego testu stabilności oksydacyjnej – Petrooxy. Metodyka badań została szczegółowo opisana w dwóch nowo wdrożonych normach amerykańskich, tj.: ASTM D 7545-09 *Test method for oxidation stability of middle distillate fuels – rapid small scale oxidation test (RSSOT)* oraz ASTM D 7525-09 *Standard test method for oxidation stability of spark ignition*

fuel – rapid small scale oxidation test (RSSOT). We wspomnianych normach brak jest jednak porównania wyników uzyskiwanych za pomocą nowo opracowanych testów (przy wykorzystaniu aparatu Petrooxy) z wynikami otrzymywanymi typową, dotychczas stosowaną metodą – Rancimat.

Metodyka badań

Obiekty badań

Modelowe próbki biopaliw zawierały odpowiednio: 7%, 20% i 50% (*m/m*) FAME w oleju napędowym. Ponadto, zbadano trzy próbki komercyjnych produktów FAME, pochodzących od różnych dostawców. Próbki w czasie badań przechowywano w lodówce, a bezpośrednio przed testem utrzymywano je w temperaturze pokojowej przez około 20 minut.

Oznaczanie stabilności termooksydacyjnej za pomocą testu Rancimat

Badania stabilności termooksydacyjnej przeprowadzono przy pomocy aparatu Rancimat, firmy Metrohm AG, w warunkach analitycznych, podanych w tablicy 1, które są zgodne z wymaganiami normy PN-EN 15751:2009 *Paliwa do pojazdów samochodowych – estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) jako samoistne paliwo i ich mieszaniny z olejem napędowym – oznaczanie stabilności oksydacyjnej metodą przyspieszonego utlenienia*.

Tablica 1. Warunki prowadzenia testu typu Rancimat

Parametr	Wartość
Objętość próbki [cm ³]	7,5
Przepływ powietrza [dm ³ /h]	10
Przewodność dla końcowego punktu pomiarowego [mS/cm]	200
Temperatura [°C]	110 ± 0,1

Wstępny etap pracy miał na celu zbadanie wpływu ilości wprowadzonego do oleju napędowego biokomponentu na wyniki przeprowadzonych pomiarów, uzyskiwanych ocenianymi metodami analitycznymi. Wyniki badań prowadzonych w temperaturze 110°C przedstawiono na rysunku 1.

Stwierdzono, iż wyznaczone za pomocą testu Petrooxy czasy okresu indukcyjnego utleniania są znacznie krótsze od czasów indukcji utleniania tych samych próbek zbada-

Celem pracy było zbadanie korelacji pomiędzy wynikami badań stabilności oksydacyjnej uzyskiwanymi za pomocą testu Rancimat oraz Petrooxy dla biopaliw na bazie oleju napędowego i estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych (FAME).

Oznaczanie stabilności termooksydacyjnej za pomocą testu Petrooxy

Ocenę stabilności termooksydacyjnej przygotowanych modelowych kompozycji przeprowadzono za pomocą aparatu Petrooxy, firmy Petrotest Instrument (Niemcy).

Podczas badań próbkę wprowadzano do komory badawczej urządzenia i poddawano utlenianiu tlenem, w warunkach programowanej temperatury. Warunki prowadzenia testu Petrooxy przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2. Warunki prowadzenia testu Petrooxy

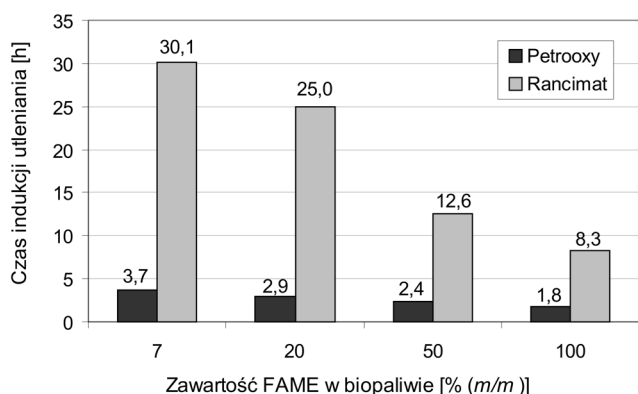
Parametr	Wartość
Objętość próbki [cm ³]	7,5
Ciśnienie napełniania [kPa]	700
Temperatura [°C]	90, 110, 140
Ciśnienie tlenu [kPa]	800 (8 bar)

Badania przeprowadzono zarówno w temperaturze rekomendowanej przez normy ASTM, tj. w 140°C, jak również w dwóch niższych temperaturach: 90°C i 110°C, przy czym temperaturę 110°C wybrano jako typową dla testu Rancimat, z wynikami którego następnie porównywano rezultaty testów Petrooxy. Za wynik końcowy przyjmowano czas niezbędny do uzyskania spadku wartości maksymalnego ciśnienia w komorze pomiarowej o 10%. Wynikiem testu oceny stabilności oksydacyjnej próbek paliwowych była średnia arytmetyczna z dwóch oznaczeń, wykonanych w niewielkim odstępie czasowym. Do wyznaczenia zależności funkcyjnych pomiędzy wynikami oznaczeń uzyskanych za pomocą obydwu metod analitycznych stosowano narzędzia statystyczne programu Microsoft Excel.

Wyniki badań i ich dyskusja

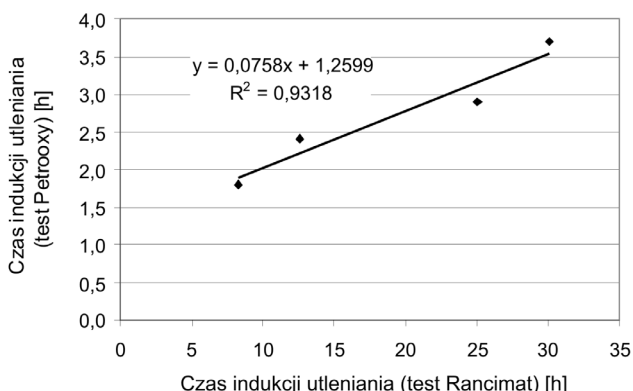
Wstępny etap pracy miał na celu zbadanie wpływu ilości wprowadzonego do oleju napędowego biokomponentu na wyniki przeprowadzonych pomiarów, uzyskiwanych ocenianymi metodami analitycznymi. Wyniki badań prowadzonych w temperaturze 110°C przedstawiono na rysunku 1.

Stwierdzono, iż wyznaczone za pomocą testu Petrooxy czasy okresu indukcyjnego utleniania są znacznie krótsze od czasów indukcji utleniania tych samych próbek zbada-



Rys. 1. Porównanie rezultatów badań stabilności oksydacyjnej, prowadzonych w temperaturze 110°C, za pomocą testów Rancimat oraz Petrooxy

prorowadzone eksperymenty jednoznacznie wskazują, iż wraz ze wzrostem zawartości biokomponentu w paliwie obniża się stabilność oksydacyjna kompozycji paliwowej. Przeprowadzona analiza statystyczna pozwoliła na określenie zależności funkcyjnej pomiędzy wynikami badań otrzymywanymi obydwoma testami.



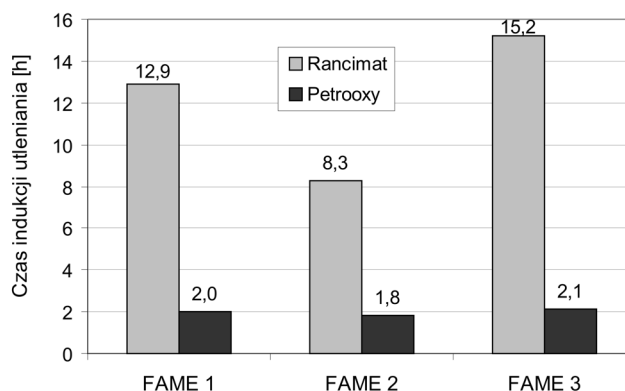
Rys. 2. Korelacja pomiędzy wynikami badań modelowanych biopaliw, uzyskanymi w temperaturze 110°C za pomocą testów Rancimat oraz Petrooxy

Na rysunku 2 przedstawiono korelację wyników testów stabilności oksydacyjnej sporządzonych modelowych próbek biopaliw, zbadanych w testach Rancimat i Petrooxy.

Analizując otrzymane wyniki można przypuszczać, iż pomiędzy rezultatami badań tych samych próbek wybranymi metodami testowymi występuje liniowa zależność o stosunkowo wysokim współczynniku korelacji ($R^2 = 0,9318$), jednak potwierdzenie tego wymaga dalszych badań – najlepiej w warunkach odtwarzalności.

Sprawdzono, czy korelacja taka występuje także pomiędzy wynikami badań uzyskanymi w przypadku komercyjnych próbek, pochodzących od różnych producentów.

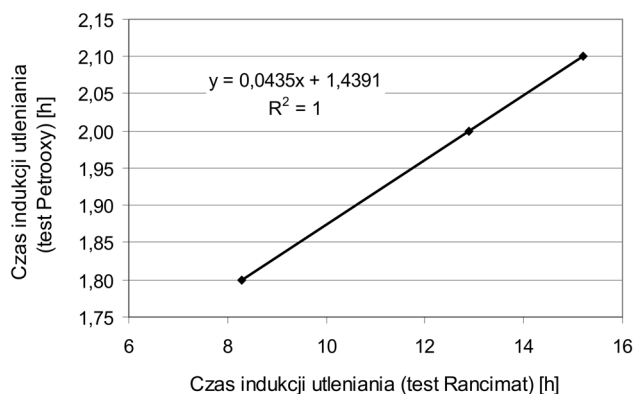
Wyniki badań przeprowadzonych w temperaturze 110°C za pomocą testów Rancimat oraz Petrooxy zestawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Porównanie wyników badań stabilności termooksydacyjnej komercyjnych próbek FAME, uzyskanych podczas testów Rancimat oraz Petrooxy, wykonanych w temperaturze 110°C

Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że niższym wartościom – uzyskanym za pomocą testu Rancimat – odpowiadają również niższe wartości wyników uzyskanych przy użyciu testu Petrooxy. Jednocześnie, stosując test Petrooxy uzyskuje się istotne skrócenie czasu analizy w porównaniu do czasu testu Rancimat. Potwierdzono tym samym spostrzeżenia wynikające z badań próbek modelowych, różniących się zawartością FAME w paliwie. Zbadano jednocześnie korelację pomiędzy wynikami badań stabilności oksydacyjnej tych samych próbek FAME, uzyskiwanymi obydwoma testami w takich samym warunkach temperaturowych, tj. 110°C. Uzyskaną zależność funkcyjną przedstawiono na rysunku 4.

Przeprowadzona analiza wyników badań trzech próbek FAME potwierdziła liniową zależność pomiędzy



Rys. 4. Korelacja pomiędzy wynikami badań stabilności oksydacyjnej FAME, prowadzonych w temperaturze 110°C przy pomocy testów Rancimat oraz Petrooxy

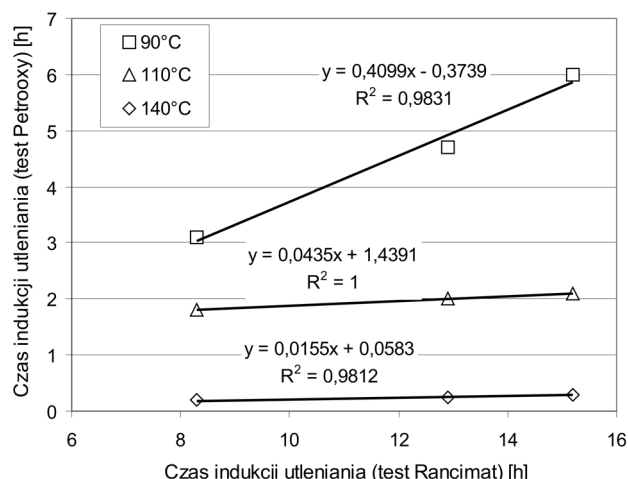
uzyskanymi rezultatami badań, przeprowadzonymi w temperaturze 110°C za pomocą obydwu metod analitycznych, należy jednak zauważyć, że populacja danych była niewielka. Współczynnik korelacji liniowej w tym przypadku wynosił 1. Wyznaczając więc wzór funkcji opisującej zależność pomiędzy wynikami badania stabilności oksydacyjnej biopaliw, istnieje możliwość dokonywania przeliczeń wyników jednej metody na drugą. Niemniej jednak, konieczne jest każdorazowe określenie współczynników przeliczeniowych równania, charakterystycznych dla każdego typu paliwa lub biopaliwa, które są już dostępne na rynku lub będą poddawane badaniom w fazie wdrożeniowej.

Zbadano także wpływ temperatury testu Petrooxy na stopień dopasowania liniowego wyników badań stabilności oksydacyjnej FAME – prowadzonych za pomocą porównywanych testów analitycznych – oraz na monotoniczność funkcji, opisującej zależność pomiędzy wynikami badań. Uzyskane zależności przedstawiono na rysunku 5.

We wszystkich temperaturach (90°C, 110°C, 140°C) obserwuje się liniową zależność pomiędzy wynikami otrzymanymi podczas testów Rancimat i Petrooxy. Jednocześnie stwierdzono wysokie wartości współczynników korelacji R^2 (powyżej 0,98), przy czym najlepszy współczynnik dopasowania liniowego uzyskano dla rezultatów badań przeprowadzonych w temperaturze 110°C. Należy również zauważyć, iż podwyższenie temperatury testu Petrooxy do wartości 140°C powoduje zintensyfikowanie procesów termooksydacyjnych, co skutkuje skróceniem czasu testu o około dwie godziny, w porównaniu do czasu testu prowadzonego w temperaturze 110°C. Niższa temperatura analizy, tj. 90°C, powoduje wydłużenie czasu testu, w odniesieniu do czasu trwania badań w temperaturze 110°C, co jest dodatkowo zależne od specyfiki badanej próbki FAME.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania stabilności oksydacyjnej modelowych kompozycji biopaliw oraz komercyjnych próbek FAME wskazują, iż wyniki oznaczeń wykonanych za pomocą testu Rancimat oraz Petrooxy charakteryzują się liniową korelacją o wysokich współczynnikach dopasowania. Korelację liniową obserwuje się bez względu na warunki termiczne prowadzenia testu w aparacie Petrooxy, niemniej jednak najlepsze dopasowanie zauważono w przypadku prowadzenia testu Petrooxy w temperaturze



Rys. 5. Wpływ temperatury prowadzenia testów Petrooxy na korelację wyników badań stabilności oksydacyjnej FAME, otrzymanych za pomocą urządzeń Rancimat oraz Petrooxy

Przykładowo, dla jednej z badanych próbek czas testu wydłużył się o 1,3 h, w odniesieniu do czasu trwania testu w temperaturze 110°C, natomiast dla innej – aż o 3,9 h, co wskazuje, że w tej próbce mogły się znajdować naturalne antyoksydanty, które w temperaturze 90°C wykazywały jeszcze swoją aktywność, inhibitując termooksydację. W związku z powyższym, oznaczenia stabilności termooksydacyjnej przy pomocy aparatu Petrooxy powinny być wykonywane w temperaturach rzędu: 110°C, 140°C, a wyznaczone zależności funkcyjne, przedstawione na rysunku 5, umożliwią przeliczanie wyników badań próbek FAME zarejestrowanych za pomocą aparatu Petrooxy, na wartości zbliżone do rezultatów badań, które mogłyby być uzyskane metodą Rancimat. Ze względu na ograniczoną liczbę zbadanych próbek, obserwowane zależności należy traktować jako przybliżone.

110°C, to jest takiej, której wymagają zapisy normatywne dla testu Rancimat. Wyznaczone zależności funkcyjne pomiędzy wynikami oznaczeń przeprowadzonych obydwoma metodami umożliwiają więc wzajemne przeliczanie rezultatów badań. W przypadku konieczności skrócenia czasu analizy, istnieje możliwość podwyższenia temperatury testu Petrooxy (np. do 140°C), kosztem zmniejszenia czułości metody, o czym świadczy współczynnik kierunkowy równania korelacyjnego, wiążącego obie metody oznaczeń.

Literatura

- [1] Biernat K., Kulczycki A.: *Kierunki rozwoju rynku biopaliw na tle regulacji Unii Europejskiej*. Przemysł Chemiczny, 3, 2009.
- [2] Bouaid A., Martinez M., Aracil J.: *Long storage stability of biodiesel from vegetable und frying oils*. Fuel, 86, 2596–2602, 2007.
- [3] Das L.M., Bora D.K., Pradhan S., Naik M.K., Naik S.N.: *Long-term storage stability of biodiesel produced from Karanja oil*. Fuel, 88, 2315–2318, 2009.
- [4] Dunn R.O.: *Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel)*. JAOCS, 79, 9, 915–920, 2002.
- [5] Jarviste R.T., Muoni R.T., Soone J.H., Riisalu H.J., Zaidentsal A.L.: *Diesel fuel oxidation in storage*. Solid Fuel Chemistry, 42, 2, 123–127, 2008.
- [6] Kozakowski G.: *Biopaliwa na rynku paliw silnikowych Unii Europejskiej*. Przemysł Chemiczny, 12, 2006.
- [7] Leung D.Y.C., Koo B.C.P., Guo Y.: *Degradation of biodiesel under different storage conditions*. Bioresource Technology, 97, 250–256, 2006.
- [8] Marvan A., Kolesnikov I.M.: *Mechanisms of the change in the properties of diesel fuels during storage*. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 43, 5, 382–385, 2007.
- [9] Mittelbach M., Gangl S.: *Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil*. JAOCS, 78, 6, 573–577, 2001.
- [10] Pedersen J.R., Ingemarsson A., Olsson J.: *Oxidation of rapeseed oil, rapeseed methyl ester (RME) and diesel fuel studied with GC/MS*. Chemosphere, 38, 11, 2467–2474, 1999.
- [11] Xin J., Imahara H., Saka S.: *Oxidation stability of biodiesel fuel as prepared by supercritical methanol*. Fuel, 87, 1807–1813, 2008.



Dr inż. Jarosław MOLENDĄ – absolwent Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Radomiu (obecnie Politechnika Radomska). Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Adiunkt w Instytucie Technologii Eksploatacji PIB w Radomiu, kieruje pracami Zakładu Technologii Proekologicznych. Specjalność – chemia organiczna oraz technologia chemiczna.



Mgr inż. Karolina ŚWIGOŃ – absolwentka Wydziału Materiałoznawstwa Technologii i Wzornictwa Politechniki Radomskiej. Pracuje w Zakładzie Technologii Proekologicznych ITE-PIB w Radomiu. Specjalizuje się w zagadnieniach związanych z wytwarzaniem ekologicznych płynów eksploatacyjnych oraz wykorzystaniem technik membranowych do regeneracji cieczy technologicznych.



Mgr inż. Wiesława URZĘDOWSKĄ – z-ca kierownika Zakładu Oceny Właściwości Eksploatacyjnych INiG w Krakowie. Specjalista w zakresie oceny właściwości użytkowych paliw i środków smarowych. Kierownik i uczestnik licznych projektów badawczych na rzecz przemysłu rafineryjnego. Autor i współautor dokumentacji badawczych, projektów oraz patentów.



Mgr inż. Dariusz SACHA – starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Oceny Właściwości Eksploatacyjnych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Prowadzi badania w zakresie oceny stabilności oksydacyjnej i odporności korozyjnej produktów naftowych oraz kompatybilności produktów naftowych z elastomerami.