

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I UŻYTKOWE BIOPALIW B50 SKOMPONOWANYCH W WERSJI LETNIEJ I ZIMOWEJ PRZEZNACZONYCH DO ZASILANIA POJAZDÓW ROLNICZYCH

Janina Wolszczak, Janusz Jakubiec

Katedra Technologii Paliw, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Streszczenie. Biopaliwa B50L i B50Z otrzymano w laboratorium przez zmieszanie równych objętości handlowego Bioestru B100 (estry metylowe oleju rzepakowego) z handlowymi olejami napędowymi. Zbadano właściwości fizykochemiczne i użytkowe paliw wyjściowych oraz mieszanek B50 skomponowanych w wersji letniej (B50L) i w wersji zimowej (B50Z). Stwierdzono, że z wyjątkiem dwóch parametrów: liczby kwasowej dla biopaliwa B50L i indeksu cetanowego dla mieszanki B50Z, pozostałe parametry jakościowe spełniają wymagania określone dla biopaliwa B20. Oceniono skuteczność działania wybranych dodatków depresujących oraz stabilność właściwości niskotemperaturowych depresowanych biopaliw B100 i B50. Proponowane biopaliwa B50 mogą znaleźć zastosowanie w eksploatacji maszyn rolniczych w okresie letnim i zimowym.

Słowa kluczowe: biopaliwo, mieszanka B50, depresator, liczba kwasowa, indeks cetanowy

Wprowadzenie

Programy badawcze dotyczące paliw alternatywnych do silników o zapłonie samoczynnym mają na uwadze dwa podstawowe cele: (i) poszukiwanie paliw alternatywnych, które mogą zredukować zużycie paliw naftowych [Maher i in. 2007; Li i in. 2009; Šimaček i in. 2010] oraz (ii) poszukiwanie paliw lub mieszanek paliw, które mogą znacząco obniżyć emisję szkodliwych substancji do środowiska naturalnego [Canakci 2007; Cipolat 2009; Karavalakis i in. 2009; Moser i in. 2009].

Bioestry (estry metylowe kwasów tłuszczowych - FAME) produkowane z olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych różnią się pod względem właściwości fizycznych i chemicznych od klasycznych olejów napędowych. Mianowicie, nie zawierają węglowodorów aromatycznych i związków siarki a obecność atomów tlenu (około 11 %) ma korzystny wpływ na emisję szkodliwych składników spalania do atmosfery [Fuel Econ. 2010; Karavalakis i in. 2009; Canakci 2007; Szybist i in. 2005; Chase i in. 2000].

Stowarzyszenie producentów silników EMA (Engine Manufacturers Assotiation) dopuszcza stosowanie 5% (V/V) mieszanek FAME w oleju napędowym bez szkody dla silnika, podczas gdy dla mieszanek o większej zawartości FAME mogą wystąpić problemy w układzie zasilania paliwa [Pehan i in.2009]. Używanie estru metylowego stanowiącego

samoistne paliwo (B100) oraz mieszanki oleju napędowego z dodatkiem 20% (V/V) biopaliwa B100 (B20) jest możliwe, jeśli biopaliwa spełniają wymagania jakościowe określone w przedmiotowych normach, a układ paliwowy silników jest przystosowany do spalania tego typu paliw [Cieślakowski.2010, Canakci 2007]. Biopaliwo B20 jest wykorzystywane między innymi w wybranych flotach pojazdów samochodowych transportu publicznego [Proc i in. 2006], w samochodach ciężarowych i maszynach rolniczych [Chase 2000]. W literaturze przedmiotowej spotyka się tylko nieliczne prace poświęcone mieszanom z większą niż 20% (V/V) zawartością FAME w oleju napędowym [Chase 2000; Jakóbiec 2006].

Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) i mieszanki zawierające powyżej 5% FAME w konwencjonalnym oleju napędowym charakteryzują się niekorzystnymi właściwościami eksploatacyjnymi w niskich temperaturach, to znaczy wysoką temperaturą płynięcia (od około -3°C do około -12°C), a co za tym idzie także wysoką temperaturą zablokowania zimnego filtra. Właściwość ta istotnie ogranicza ich użytkowanie w okresie późno-jesiennych prac polowych np. zbioru kukurydzy w okresie niskich temperatur otoczenia, gdyż z powodu wzrostu lepkości paliwo traci zdolność płynięcia. Procesy magazynowania i dystrybucji (przepompowywanie i transport paliwa do silnika), a także komponowanie paliw w okresie zimowym stają się utrudnione lub wręcz niemożliwe. Ponadto, w temperaturach otoczenia niższych od temperatury mętnienia paliwa mogą sedymentować kryształy wosków i lodu blokując przewody i filtry paliwa w układzie zasilania silnika, przyczyniając się do unieruchomienia pojazdów.

Cel, zakres i metodyka badań

Celem badań było skomponowanie mieszanek zawierających 50% (V/V) estrów metylowych oleju rzepakowego w konwencjonalnym oleju napędowym przeznaczonych do stosowania w pojazdach i maszynach rolniczych w różnych warunkach klimatycznych.

Przedmiotem badań był czysty bioester oraz mieszanki bioestru z olejem napędowym (biopaliwo B50). Do skomponowania mieszanek B50 użyto następujące paliwa: handlowy Bioester B100 (ester metylowy wyprodukowany z oleju rzepakowego w Rafinerii Nafty Trzebinia S.A.) oraz handlowe oleje napędowe: letni Ekodiesel L i zimowy Ekodiesel Z (PKN Orlen, Płock). Handlowe oleje napędowe zawierały różne pakiety dodatków uszlachetniających, dodatek smarowościowy oraz biocyd. Ponadto zimowy olej napędowy Ekodiesel Z zawierał także dodatek depresujący. Bioester B100 zawierał dodatek przeciwutleniający i biocyd. Właściwości fizykochemiczne Bioestru B100 przedstawiono w tabeli 1, a olejów napędowych Ekodiesel L i Ekodiesel Z w tabeli 2. Badania analityczne paliw wykonano metodami określonymi w normie PN EN 580 dla olejów napędowych oraz w normie PN-EN 14214 dla Bioestru B100.

Do modyfikowania właściwości niskotemperaturowych zastosowano cztery dodatki depresujące typu WAFI (*Wax Antisettling Flow Improver*), oznaczone jako WAFI-A, WAFI-B, WAFI-C, WAFI-D pochodzące od różnych producentów. Ze względów marketingowych nie ujawniono handlowych nazw dodatków. Rodzaj oraz ilość depresatora dobrano dla każdego biopaliwa indywidualnie na podstawie prób laboratoryjnych. Skuteczność działania dodatków depresujących oceniono po procesie wymrażania biopaliw z dodatkami w zmodyfikowanym teście firmy Aral QSAA FKL.

Omówienie wyników badań

Właściwości fizykochemiczne i użytkowe paliw wyjściowych

Właściwości fizykochemiczne handlowego biopaliwa Bioester B100 przedstawione w tabeli 1 i porównano z wartościami określonymi normie przedmiotowej PN-EN 14214. Zamieszczone w tabeli 1 dane świadczą, że Bioester B100 w zakresie badanych właściwości spełnia normatywne wymagania. Na uwagę zasługuje wysoka stabilność termooksydacyjna biopaliwa (12,5 h). Wykonane dodatkowo badania działania korodującego na stali wskazują, że Bioester B100 wykazuje silną aktywność korozyjną w stosunku do stali (korozja sina B). Należy zaznaczyć, że badanie korozji na stali nie jest obligatoryjnym badaniem dla bioestrów.

Wyniki badań fizykochemicznych olejów napędowych Ekodiesel L i Ekodiesel Z przedstawione w tabeli 2 wskazują, że są to paliwa węglowodorowe, niskosiarkowe ($S < 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), nie zawierają estrów metylowych FAME. Na uwagę zasługuje mała zawartość wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych w badanych próbkach obu olejów napędowych. Biorąc pod uwagę temperaturę zablokowania zimnego filtra, Ekodiesel Z może być stosowany w warunkach zimowych (CFPP: -30°C), natomiast Ekodiesel L w okresie letnim oraz w okresach przejściowych (CFPP: -11°C). Niską temperaturę zablokowania zimnego filtra Ekodiesel Z zawdzięcza zapewne dodatkowi depresującemu.

Tabela 1. Właściwości handlowego biopaliwa Bioester B100

Table 1. Properties of commercial biofuel Bioester B100

Właściwość	Jednostka	Bioester B100	Specyfikacja PN-EN 14214	
			min.	max.
Zawartość estrów metylowych (FAME)	% (m/m)	97,5	96,5	-
Gęstość w temperaturze 15 °C	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	882	860	900
Lepkość kinematyczna w temp. 40 °C	$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	4,52	3,50	5,00
Temperatura zapłonu	°C	> 130	120	-
Zawartość siarki	mg/kg	5,1	--	10,0
Pozostałość po koksowaniu	% (m/m)	0,10	-	0,3
Liczba cetanowa	-	54,5	51	-
Zawartość popiołu siarczanowego	% (m/m)	0,001	-	0,02
Zawartość wody	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	192	-	500
Zawartość zanieczyszczeń stałych	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	15,0	-	24
Działanie korodujące na miedź (3h, 50 °C)	st. korozji	1	1	
Działanie korodujące na trzpień metalowy	st. korozji	silna B	-	-
Stabilność oksydacyjna w 110 °C (Trzebinia)	h	39,3	6	-
Stabilność oksydacyjna w 110 °C (ITN)	h	12,5	6	-
Liczba kwasowa	mg KOH/g	0,30	-	0,50
Liczba jodowa	g I/100 g	118	-	120
Liczba nadtlenkowa	$\text{mEqO}_2 \cdot \text{kg}^{-1}$	4,48	-	-
Zawartość estru metylowego kwasu linolenowego	% (m/m)	7,4	-	12,0

Właściwość	Jednostka	Bioester B100	Specyfikacja PN-EN 14214	
			min.	max.
Zawartość estrów metylowych kwasów polienowych	% (m/m)	0,1	-	1
Zawartość alkoholu metylowego	% (m/m)	0,01	-	0,20
Zawartość monoacylogliceroli	% (m/m)	0,46	-	0,80
Zawartość diacylogliceroli	% (m/m)	0,11	-	0,20
Zawartość triacylogliceroli	% (m/m)	< 0,05	-	0,20
Zawartość wolnego glicerolu	% (m/m)	0,013	-	0,20
Zawartość ogólnego glicerolu	% (m/m)	0,15	-	0,25
Zawartość metali (Na + K)	mg·kg ⁻¹	1,8	-	5,0
Zawartość metali (Mg + Ca)	mg·kg ⁻¹	< 1	-	5
Zawartość fosforu	mg·kg ⁻¹	< 4	-	10
Temperatura mętnienia (CP)	°C	-3,1	-	-
Temperatura płynięcia (PP)	°C	-12	-	-
Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP)	°C	-15	-	0 (B) ¹⁾ -10 (D) ²⁾ -20 (F) ³⁾

¹⁾ gatunek B – dla okresu letniego; ²⁾ gatunek D dla okresów przejściowych; ³⁾ gatunek F dla okresu zimowego

Zamieszczone w tabeli 2 dane wskazują, że próbki paliw Ekodiesel L i Ekodiesel Z w zakresie składu frakcyjnego, właściwości przeciwkorozyjnych i skłonności do pienienia spełniają wymagania Światowej Karty Paliw dla oleju napędowego kategorii IV.

Podsumowując, zarówno oleje napędowe Ekodiesel L i Ekodiesel Z jak i Bioester B100, spełniają wymagania jakościowe stawiane olejom napędowym i estrom metylowym branym do komponowania mieszanek do silników o zapłonie samoczynnym.

Tabela 2. Właściwości olejów napędowych Ekodiesel L i Ekodiesel Z.

Table 2. Properties of diesel oils: Ekodiesel L and Ekodiesel Z.

Właściwość	Jednostka	Ekodiesel L	EkodieselZ	Specyfikacja ZN-Orlen-4:2006	
				min.	max.
Liczba cetanowa (RON)	-	54	53,9		
Indeks cetanowy		54,6	51,8		
Gęstość w temperaturze 15 °C	kg·m ⁻³	833	833	820	845
Lepkość kinematyczna w temp. 40 °C	mm ² ·s ⁻¹	2,76	2,49	2,00	4,50
Temperatura zapłonu	°C	73,5	67,0	56	-
Zawartość siarki	mg·kg ⁻¹	9,7	9,1	-	10
Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	% (m/m)	1,9	1,5	-	7,0
Destylacja:					
do 250 przedestylowało,	% (V/V)	36,1	43,6	-	65
do 350 przedestylowało,	% (V/V)	96,7	-	85	-
95 % (V/V) destyluje do temperatury	°C	351,0	348,0	-	360
Pozostałość po koksowaniu	% (m/m)	0,06	0,04		0,30

Właściwości fizykochemiczne ...

Właściwość	Jednostka	Ekodiesel L	EkodieselZ	Specyfikacja ZN-Orlen-4:2006	
				min.	max.
Pozostałość po spopieleniu	% (m/m)	0,001	0,001	-	0,01
Zawartość wody	mg·kg ⁻¹	55	46	-	200
Zawartość zanieczyszczeń stałych	mg·kg ⁻¹	11,8	7,0	-	24
Działanie korodujące na miedź (3h, 50 °C)	klasa	1	1	-	1
Działanie korodujące na trzpień metalowy	klasa	B ⁺⁺	B ⁺⁺	-	-
Odporność na utlenianie	g·m ⁻³	3	1	-	25
Smarność (HFRR, WS)	µm	391	385	-	400
Temperatura mętnienia	°C	-8,3	-10	-	-
Temperatura zablokowania zimnego filtra, CFPP	°C	-30	-11	-	0 (B) -20 (F)

Właściwości fizykochemiczne biopaliwa B50

Właściwości fizykochemiczne biopaliw przygotowanych przez zmieszanie w równych objętościach bioestru B100 z oleju napędowym Ekodiesel L (biopaliwo B50L) oraz z olejem napędowym Ekodiesel Z (biopaliwo B50Z) przedstawiono w tabeli 3. Do biopaliwa B50Z wprowadzono dodatek depresujący, którego rodzaj i ilość ustalono w testach laboratoryjnych opisanych w dalszej części pracy. Dane w tabeli 3 świadczą, że w wyniku zmieszania następuje ujednoczenie składu frakcyjnego biopaliw B50, przy czym podwyższa się temperatura początku destylacji i maleje wydajność frakcji lekkich, destylujących do 250°C (17–18% (V/V)) mieszanek B50 w stosunku do wyjściowych olejów napędowych.

Mieszanki biopaliw B50 zachowują wysokie wartości liczby cetanowej (powyżej 53), lecz wyraźnie niższe indeksy cetanowe, zbliżone do granicznej wartości dla olejów napędowych, równej 46. Indeks cetanowy biopaliwa B50L plasuje się powyżej granicznej wartości (IC=46,6) natomiast biopaliwa B50Z nieco poniżej granicznej wartości (IC=45,7). To może wynikać ze zmiany parametrów branych do obliczenia indeksu cetanowego: podwyższenia gęstości (gęstość mieszanek B50 jest bliska wartości maksymalnej, tabela 3) i obniżenia temperatury oddestylowania 10%, 50% i 90% mieszanek B50 w stosunku do wartości uzyskanych dla olejów napędowych.

Zmieszanie oleju napędowego Ekodiesel Z z 50% dodatkiem depresowanego bioestru B100 zwiększa temperaturę mętnienia o 1,8°C i temperaturę zablokowania zimnego filtra o 10°C, przy czym biopaliwo B50Z w zakresie właściwości niskotemperaturowych spełnia wymagania normy przedmiotowej dla klimatu umiarkowanego i może być stosowane w sezonie zimowym (CFPP nie wyższa niż -20°C). W przypadku biopaliwa B50L wartość temperatury mętnienia wzrasta o 7°C, a temperatura zablokowania zimnego filtra zwiększa się o 1 °C. Z porównania właściwości skomponowanych biopaliw B50 z wartościami granicznymi biopaliwa B20 wynika, że z wyjątkiem liczby kwasowej i indeksu cetanowego, pozostałe parametry są zgodne z wymaganiami dla biopaliwa zawierającego 20% estrów metylowych.

Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne biopaliwa B50
Table 3. Physicochemical properties of B50 biofuel

Właściwość	Jednostka	Biopaliwo B50		Specyfikacja B20	
		B50L (letnie)	B50Z (zimowe)	min.	max.
Zawartość estrów metylowych (FAME)	% (V/V)	49,5	49,8		
Liczba cetanowa (RON)	-	53,9	53,1		
Indeks cetanowy		46,6	45,7		
Gęstość w temperaturze 15 °C	kg·m ⁻³	858,0	858,6	820	860
Lepkość kinematyczna w temp. 40 °C	mm ² ·s ⁻¹	3,449	3,500	2,00	4,50
Temperatura zapłonu	°C			56	-
Zawartość siarki	mg·kg ⁻¹	4,6	4,8	-	10
Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	% (m/m)	0,95	0,75	-	11,0
Destylacja:					
Początek destylacji,	°C	188,0	186,0		
do 250 przedestylowało,	% (V/V)	16,0	17,0	-	65
do 350 przedestylowało,	% (V/V)	95,5	96,0	85	-
95 % (V/V) destyluje do temperatury	°C	346,0	346,0	-	360
koniec destylacji	°C	355,0	355,0		
Pozostałość po koksowaniu	% (m/m)	0,16	0,15		0,30
Pozostałość po spoieleniu	% (m/m)	< 0,001	< 0,001	-	0,01
Zawartość wody	mg·kg ⁻¹	196	229	-	300
Liczba kwasowa	mg-KOH/g	0,21	0,20	-	0,2
Zawartość zanieczyszczeń	mg·kg ⁻¹	11,2	13,4	-	24
Działanie korodujące na miedź (3h, 50 °C)	klasa			-	1
Działanie korodujące na trzpień metalowy	klasa	B ⁺	B ⁺	-	B ⁺⁺
Odporność na utlenianie	g·m ⁻³	10,0	11,0	-	25
Smarność (HFRR, WS)	µm			-	400
Temperatura mętnienia	°C	-3,0	-6,5	-	-
Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP)	°C	-10	-20	-	-20 (gat.F)
Skłonność do pienienia:					
- objętość piany	cm ³	59	46	max. 100	
- czas zaniku piany	s	8	11	max. 15	

Wpływ wybranych dodatków depresujących na zmianę właściwości nisko-temperaturowych Bioestru B100

Bioester B100 charakteryzuje się wysoką temperaturą mętnienia (-3°C) i temperaturą płynięcia (około -12°C), co może powodować trudności eksploatacyjne w sezonie jesienno-zimowym, oraz pogarszać właściwości niskotemperaturowe mieszanek B50. Przechowywanie paliw w temperaturach niższych od temperatury mętnienia sprzyja wzrostowi i sedymentacji kryształów wosków na dno zbiornika prowadząc do użelowania. Przyjmuje się, że w okresie zimowym temperatura płynięcia FAME nie powinna być wyższa niż -20°C.

Jednym ze sposobów poprawy właściwości niskotemperaturowych olejów napędowych jest stosowanie dodatków depresujących, tzw. depresatorów [ATC 1994; Letoffe 1995; Wolszczak 2005]. Dwufunkcyjne depresatory typu WAFI pozwalają obniżyć zarówno temperaturę płynięcia (dodatki lepkościowe) jak i temperaturę zablokowania zimnego filtra (dyspergatory wosków). W celu obniżenia temperatury płynięcia i temperatury zimnego filtra wykonano badania depresowania biopaliwa Bioester B100 wybranymi dodatkami typu WAFI. Wyniki badań właściwości niskotemperaturowych (PP, CP, CFPP) biopaliwa B100 z dodatkiem depresatorów typu WAFI pochodzących od różnych producentów przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wyniki depresowania biopaliwa Bioester B100

Table 4. Results of treatment of Bioester B100 biofuel with antidepressant additives

Dodatek depresujący	Poziom dozowania (mg·kg ⁻¹)	Temperatura mętnienia CP (°C)	Temperatura zablokowania zimnego filtra, CFPP (°C)	Temperatura płynięcia, PP (°C)
Bez dodatku	0	-3,1	-15	-12
WAFI-A (Infineum)	150	-	-	-15
	300	-	-	< -33
	500	-3,9	-18	< -33
	1000	-	-20	-
	1250	-	-22	-
	1500	-	-24	-
WAFI-B (CHIMEC)	150	-	-	-15
	300	-	-	< -33
	500	-4,2	-14	< -33
	1000	-	-20	-
	1500	-	-22	-
WAFI-C (Keroflux)	150	-	-	-15
	300	-	-	-15
	500	-	-13	-30
	1000	-	-17	< -38
	1500	-	-18	-
WAFI-D (Basic Comp)	500	-4,1	-8	-15
	1000	-	-9	-
	10 000	-	-15	< -39

WAFI: *Wax Antisetling Fow Improver*

Dane w tabeli 4 wskazują, że dodatki depresujące WAFI-A i WAFI-B przy poziomie dozowania 300 mg·kg⁻¹ obniżają temperaturę płynięcia bioestru B100 poniżej -20°C, natomiast dla uzyskania temperatury zablokowania zimnego filtra CFPP poniżej -20 należało zwiększyć dawkę dodatku powyżej 1000 mg·kg⁻¹. W przypadku stosowania dodatku WAFI-C uzyskanie odpowiednio niskiej wartości temperatury płynięcia bioestru B100 wymagało stosowania 500 mg·kg⁻¹ depresatora. Przy tym poziomie dozowania wartość parametru CFPP obniża się do -13°C, a przy dawce 1500 mg·kg⁻¹ do -18°C. Nietypowe zachowanie się bioestru B100 obserwowano pod wpływem dodatku depresującego WAFI-D. Mianowi-

cie, przy dawkach $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $1000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ uzyskano wyższe temperatury zablokowania zimnego filtra w stosunku do wartości CFPP paliwa bez dodatku (odpowiednio -8°C i -9°C , tabela 5). Przy zwiększeniu dawki depresatora WAFI-D do 10000 mg/kg temperatura płynięcia uległa obniżeniu do -39°C , ale nie uzyskano wartości parametru CFPP, pozwalającej na stosowanie biopaliwa w okresie zimowym (-20°C dla gatunku F). Ponadto, w próbce depresowanego paliwa wytrącił się osad, co świadczy o braku kompatybilności użytego dodatku WAFI-D z bioestrem B100.

Ocena stabilności właściwości niskotemperaturowych biopaliwa B50

Depresowanie jest skuteczne, gdy paliwo z dodatkiem depresującym nie zmienia właściwości przy dłuższym magazynowaniu w temperaturach niższych od temperatury mętnienia. Badaniom stabilności właściwości niskotemperaturowych poddano próbki biopaliwa B50 skomponowanego z handlowego oleju napędowego Ekodiesel Z i z handlowego biopaliwa Bioester B100, zawierającego następujące dodatki depresujące: WAFI-A ($300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ oraz $1500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) oraz WAFI-B (300 oraz $1500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Wykonano także badania stabilności dla bioestru B100 z dodatkiem depresatora WAFI-A w ilości $1500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Próbkę depresowanych paliw przechowywano w temperaturze -13°C , przez okres 24 h. W tabeli 5 przedstawiono wyniki badań właściwości niskotemperaturowych próbek po procesie wymrażania.

Tabela 5. Stabilność właściwości niskotemperaturowych zimowego biopaliwa 50Z oraz Bioestru B100 z dodatkiem depresatorów po procesie wymrażania w temperaturze -13°C

Table 5. Stability of low-temperature properties of winter biofuel 50Z and Bioester B100 with the addition of antidepressants after treatment in a temperature of -13°C

Próbka		1	2	3	4	5
Nazwa depresatora dodanego do biopaliwa		WAFI-A dozowany do B50Z		WAFI-B dozowany do B50 Z		WAFI-A dozowany do Bioestru B100
Poziom dozowania depresatora do FAME, (mg/kg)		300	1500	300	1500	1500
Temperatura mętnienia próbki wyjściowej, CP_w , ($^\circ\text{C}$)		-6,5	-7,1	-6,5	-7,0	-4,5
Temperatura zablokowania zimnego filtra $CFPP_w$, ($^\circ\text{C}$)		-25	-30	-20	-27	-22
Temperatura mętnienia, CP ($^\circ\text{C}$)	Próbka z warstwy górnej, CP_g	-7,8	-7,7	-6,3	-7,1	-5,1
	Próbka z warstwy dolnej, CP_d	-2,9	-5,6	-6,2	-6,9	-4,9
	$\Delta CP = CP_w - CP_d$	3,4	1,5	0,3	0,1	0,4
Temperatura zablokowania zimnego filtra $CFPP$, ($^\circ\text{C}$)	Próbka z warstwy górnej	-24	-35	-20	-28	-24
	Próbka z warstwy dolnej	-25	-33	-20	-29	-23
	$\Delta CFPP = CFPP_w - CFPP_d$	0	3	0	2	1

Efektywność działania dodatków depresujących oceniono na podstawie wyników badań właściwości niskotemperaturowych po procesie wymrażania zgodnie z metodyką firmy Aral QSAA FKL 027. Przyjmuje się, że depresowane paliwa spełniają warunki testu Aral dla gatunku zimowego, gdy różnica (ΔCP) pomiędzy temperaturą mętnienia wyjściowej próbki paliwa (CP_w) i temperaturą mętnienia próbki pobranej z dna pojemnika po teście

wymrażania (CP_d) nie jest większa niż 2°C , a analogiczna różnica temperatur zablokowania zimnego filtra ($\Delta CFPP$) nie przekracza 4°C .

Dane zawarte w tabeli 5 świadczą, że wymagania testu Aral QSAA FKL spełniły próbki zawierające depresator WAFI-A (poziom dozowania $1500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) oraz depresator WAFI-B (poziom dozowania $300\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $1500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Także biopaliwo Bioester B100 zawierające 1500 mg/kg dodatku depresującego WAFI-A spełnia wymagania testu Aral ($\Delta CP = 0,3$ oraz $\Delta CFPP=1$). Można jednak zauważyć, że depresator WAFI-A jest mniej skuteczny w zapobieganiu zróżnicowania temperatury zablokowania zimnego filtra i temperatury mętnienia w porównaniu z dodatkiem WAFI-B. Bioester B100 z tym dodatkiem w ilości 300 mg/kg użyto do skomponowania zimowego biopaliwa B50Z. Zastosowanie dodatku WAFI-B do depresowania Bioestru B100 jest także korzystne w aspekcie technologicznym, gdyż jest skuteczny przy niskim poziomie dozowania.

Wnioski

1. Biopaliwo B50 skomponowane z handlowego Bioestru B100 i z letniego oleju napędowego Ekodiesel spełnia wymagania określone dla biopaliwa B20, z wyjątkiem nieznacznego przekroczenia wartości liczby kwasowej. Właściwości niskotemperaturowe (CFPP, PP) biopaliwa B50L, bez dodatku depresującego są odpowiednie do stosowania w sezonie letnim i w okresach przejściowych.
2. Biopaliwo B50 skomponowane z handlowego Bioestru B100 i zimowego oleju napędowego Ekodiesel wymaga dodatkowego depresowania w celu zapewnienia właściwości niskotemperaturowych odpowiednich do warunków klimatycznych pracy pojazdów rolniczych.
3. Spośród czterech przebadanych dodatków, dwa z nich (WAFI-A i WAFI-B) okazały się skuteczne w depresowaniu Bioestru B100 i biopaliwa B50Z. Przy poziomie dozowania $300\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ uzyskiwano temperaturę płynięcia poniżej -33°C , jednak dla uzyskania temperatury zablokowania zimnego filtra poniżej -20°C należało zwiększyć dawkę do $1500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.
4. Depresator zapewniający mniejsze zróżnicowanie temperatury mętnienia i temperatury zablokowania zimnego filtra po procesie wymrażania mieszanek B50 użyto do skomponowania zimowego biopaliwa B50Z.

Bibliografia

- ATC. 1994. Fuel Additives and the Environment. Technical Committee of Petroleum Additive Manufacturers in Europe. 1993 CEFIC Document 52. Brussels.
- Canakci M. 2007. Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fueled with petroleum diesel fuels and biodiesel. *Bioresource Technology* 98. s. 1167–1175.
- Chase C.L., Peterson C.L., Lowe G.A., Mann P., Smith J.A., Kado N.Y. 2000. A 322,000 Kilometer (200,000 Mile) Over the Road Test with HySEE Biodiesel in a Heavy Duty Truck. SAE Technical Paper 2000. No. 2000-01-2647.
- Cieślakowski B. 2010. Kształtowanie cech fizycznych i chemicznych biopaliw RME w aspekcie doboru odmian rzepaku i eksploatacji pojazdów rolniczych. *Acta Agrophysica* 15(1). s. 33-43.

- Cipolat D.,** Bhana N. 2009. Fuelling of a compression ignition engine on ethanol with DME as ignition promoter: Effect of injector configuration. *Fuel Processing Technology* 90. s. 1107-1113.
- Fuel Economy** Guid for your mobile device. 2010. Raport DOE/EE-0328, www.fueleconomy.gov.
- Jakubiec J.** 2006. Ocena produktów z oleju rzepakowego przeznaczonych na paliwa silnikowe. Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią. PAN Kraków. s.34-44.
- Karavalakis G., Alvanou F., Stournas S., Bakeas E.** 2009. Regulated and unregulated emissions of a light duty vehicle operated on diesel/palm-based methyl ester blends over NEDC and a non-legislated driving cycle. *Fuel* 88, s. 1078-1085.
- Létoffé J.M., Claudy P., Vassilakis D., Damin B.**1995. Antagonism between cloud point and pour point depressant in diesel fuel. *Fuel* 74. s. 1830-1833.
- Li Hong, Yu Penghao, Shen Benxian** 2009. Biofuel potential production from cottonseed oil: A comparison of non-catalytic and catalytic pyrolysis on fixed-fluidized bed reaktor. *Fuel Processing Technology* 90. s. 1087-1092.
- Maher K. D., Bressler D.C.** 2007. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology* 98. s. 2351-2368.
- Moser B.R., Williams A., Haas M. J., McCormick R. L.** 2009. Exhaust emissions and fuel properties of partially hydrogenated soybean oil methyl esters blended with ultra low sulfur diesel fuel. *Fuel Processing Technology* 90. s. 1122-1128.
- Pehan S., Svoljšak J. M., Kegl M., Kegl B.** 2009. Biodiesel influence on tribology characteristics of a diesel engine. *Fuel* 88. s. 970-979.
- Proc K., Barnitt R., Hayes R. R., Ratcliff M., McCormick R. L., Ha L., Fang H. L.** 2006. 100,000-Mile Evaluation of Transit Buses Operated on Biodiesel Blends (B20). REL/CP-540-40128. Presented at the Powertrain and Fluid Systems Conference and Exhibition, October. Toronto, Canada.
- Šimáček P., Kubička D., Šebor G., Pospíšil M.** 2010. Fuel properties of hydroprocessed rapeseed oil. *Fuel* 89. s. 611-615.
- Szybiś J.P., Boehman, A.L., Taylor, J.D., McCormick R.L.** 2005. Evaluation of formulation strategies to eliminate the biodiesel NOx effect. *Fuel Processing Technology* 86. s. 1109-1126.
- Wolszczak J., Baranik M., Ślusarczyk M., Stelmach W.** 2005. Sedimentation susceptibility of petroleum diesel fuels blended with biodiesel components. *Journal of KONES Internal Combustion Engines*. 12, (2-4). s. 384-390.

PSYCHOCHEMICAL AND UTILITY PROPERTIES OF B50 BIOFUELS COMPOSED IN SUMMER AND WINTER VERSIONS FOR THE PURPOSE OF SUPPLYING POWER TO AGRICULTURAL VEHICLES

Abstract. B50L and B50Z biofuels were received in the laboratory by mixing equal volumes of commercial Bioester B100 (methyl esters of rape-seed oil) with commercial diesel oils. Physico-chemical and utility properties of output fuels and B50 mixtures composed in summer version (B50L) and winter version (B50Z) and were tested. It was found that, except for two parameters: the acid number for B50L biofuel and the cetane index for B50Z mixture, other quality parameters comply with requirements stated for B20 biofuel. The efficiency of operation of selected antidepressant additives and the stability of low-temperature properties of B100 and B50 biofuels treated with antidepressant additives were evaluated. Proposed B50 biofuels can be used for the operation of agricultural machines in summer and winter seasons.

Key words: biofuel, B50 mixture, antidepressant, acid number, cetane index

Adres do korespondencji:

Janina Wolszczak; e-mail: wolszcza@agh.edu.pl
Katedra Technologii Paliw
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie
Al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków