

Bogusława Danek
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Zmiany właściwości określających stabilność chemiczną biopaliwa E85 podczas jego magazynowania

Wprowadzenie

Biopaliwo E85 jest mieszaniną zawierającą maksymalnie do 85% objętościowych etanolu i do 15% objętościowych bezołowiowej benzyny silnikowej. Paliwo to przeznaczone jest do zasilania samochodów wyposażonych w zmodyfikowane silniki, tzw. *flexible-fuel vehicles* (FFV's), które mogą być również napędzane konwencjonalną benzyną bezołowiową.

Obecnie ten gatunek biopaliwa najbardziej rozpowszechniony jest w USA i w Szwecji – krajach zaawansowanych w realizowaniu programów zastępowania paliw konwencjonalnych paliwami alternatywnymi, uzyskiwanymi z odnawialnych źródeł energii. W roku 2009 biopaliwo E85 dostępne było na 1928 stacjach paliw usytuowanych w 43 stanach USA – co odpowiadało około 1% całkowitej liczby stacji benzynowych w tym kraju [3]. W Szwecji, do końca tego samego roku, ilość stacji oferujących biopali-

wo E85 planowano zwiększyć do 2000. Innymi krajami europejskimi o rozbudowanej sieci dystrybucyjnej paliwa E85 (od około 250 do około 350 stacji) są Francja, Niemcy i Węgry [1, 6].

W Polsce, 31 maja 2011 r. biopaliwo E85 wprowadzono do dystrybucji na stacji paliw w Warszawie, jednak zapotrzebowanie na nie pojawi się dopiero wraz z rozwojem rynku samochodów typu FFV's. Uzasadnione jest zatem podejmowanie badań pozwalających na poznanie problemów dotyczących tego rodzaju paliwa. W niniejszym artykule omówiono wyniki badań dotyczące stabilności chemicznej biopaliwa E85 podczas jego kilkumiesięcznego magazynowania. Wyniki te odniesiono do wybranych aspektów Rozporządzenia Ministra Gospodarki w sprawie wymagań jakościowych dla biopaliw ciekłych z dnia 22 stycznia 2009 r. (Dz.U. z 2009 r. Nr 18, poz. 98) [5].

Przedmiot badań

Podczas badań prowadzono obserwację zmian wybranych właściwości biopaliwa E85, jakie zachodziły podczas sześciomiesięcznego okresu jego przechowywania.

Badane próbki zawierały stałą ilość etanolu – 85% (V/V) oraz 15% (V/V) jednej z benzyn silnikowych o różnych formułach (bezołefinowej lub olefinowej). Tego samego rodzaju próbki biopaliwa E85 były przechowywane w szczelnych pojemnikach (bez dostępu powietrza) oraz w pojemnikach z ograniczonym dostępem powietrza, w pomieszczeniu magazynowym w temperaturze otoczenia. Próbki przechowywano od stycznia do lipca 2010 r.

Do badania zmian jakościowych zachodzących podczas magazynowania biopaliwa E85 zostały zastosowane metody wykorzystywane do oceny stabilności chemicznej benzyn silnikowych, takie jak: zawartość żywic nieprzemysłowych i zawartość żywic obecnych (według normy PN-EN ISO 6246), zawartość żywic potencjalnych (według normy ASTM D 873) oraz okres indukcyjny (według normy PN-ISO 7536). Kontrola jakości próbek E85 w zakresie ww. właściwości zaplanowana została na początku okresu przechowywania oraz po upływie trzech i sześciu miesięcy.

Wyniki badań biopaliwa E85

Zawartość żywic nieprzemysłowych

Pojęciem „żywic nieprzemysłowych” określa się całkowitą pozostałość po odparowaniu, która nie jest poddawana dalszej obróbce (przemysłowi n-heptanem). Parametr ten wskazuje na ilość obecnych w benzynie związków nielotnych. Badanie tego parametru zalecane jest przez Światową Kartę Paliw dla benzyn silnikowych wszystkich kategorii.

Właściwość ta nie występuje w wymaganiach dla biopaliwa E85, została jednak oznaczona jako dodatkowy parametr pozwalający ocenić stabilność tego produktu.

Wyniki oznaczeń zawartości żywic nieprzemysłowych zamieszczono w tabelicy 1.

Tablica 1. Zmiany zawartości żywic nieprzemysłowych podczas sześciomiesięcznego przechowywania paliwa E85 [mg/100 ml]

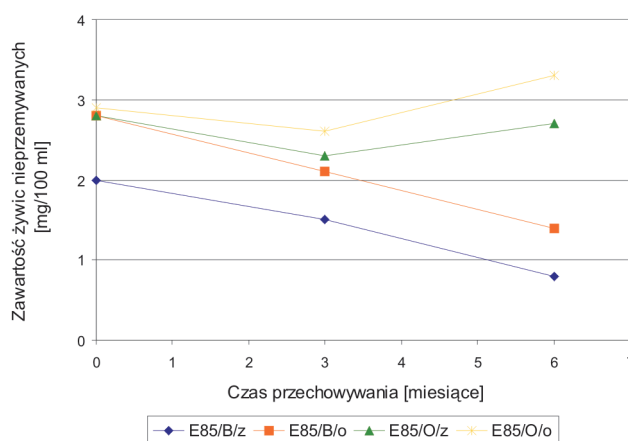
Rodzaj próbki E85/ warunki magazynowania	Początek	po 3 miesiącach	po 6 miesiącach
E85/B/z (z benzyną bezolefinową/ bez dostępu powietrza)	2,0	1,5	0,8
E85/B/o (z benzyną bezolefinową/ z dostępem powietrza)	2,8	2,1	1,4
E85/O/z (z benzyną olefinową/ bez dostępu powietrza)	2,8	2,3	2,7
E85/O/o (z benzyną olefinową/ z dostępem powietrza)	2,9	2,6	3,3

Dla wszystkich badanych próbek paliwa E85 zawartości żywic nieprzemysłowych utrzymywały się na niskim poziomie – od 0,8 do 3,3 mg/100 ml – niezależnie od składu chemicznego próbek oraz warunków przechowywania.

W trakcie sześciomiesięcznego okresu magazynowania zaobserwowano następujące zmiany tego parametru:

- w próbkach E85 z udziałem benzyny bezolefinowej następował powolny spadek zawartości żywic nieprzemysłowych, w porównaniu do wartości wyjściowej – zarówno dla próbek przechowywanych bez dostępu powietrza (z 2,0 do 0,8 mg/100 ml), jak i przechowywanych z ograniczonym jego dostępem (z 2,8 do 1,4 mg/100 ml),
- niezależnie od warunków przechowywania, zawartość żywic nieprzemysłowych w próbkach E85 z udziałem benzyny olefinowej ulegała wahaniom – po sześciu miesiącach osiągając poziom 2-3 krotnie wyższy w porównaniu do wartości tego parametru w próbkach E85 z udziałem benzyny bezolefinowej.

Z danych tych wynika, że zawartość żywic nieprzemysłowych wykazywała niewielką tendencję wzrostową dla próbek E85 zawierających komponenty olefinowe (zwłaszcza dla próbek przechowywanych z dostępem powietrza). Omawiane zmiany przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Zmiany zawartości żywic nieprzemysłowych

Zawartość żywic obecnych

Żywicę obecną definiuje się jako nierozpuszczalną w n-heptanie część pozostałości po odparowaniu. Dla biopaliwa E85 maksymalna dopuszczalna wartość tego parametru wynosi 5 mg/100 ml (podobnie jak w benzynach silnikowych).

We wszystkich badanych próbkach E85 zawartości żywic obecnych nie przekroczyły wymaganego limitu, osiągając wartości w przedziale 0,8÷3,1 mg/100 ml. W tabelicy 2 przedstawiono wyniki tych oznaczeń.

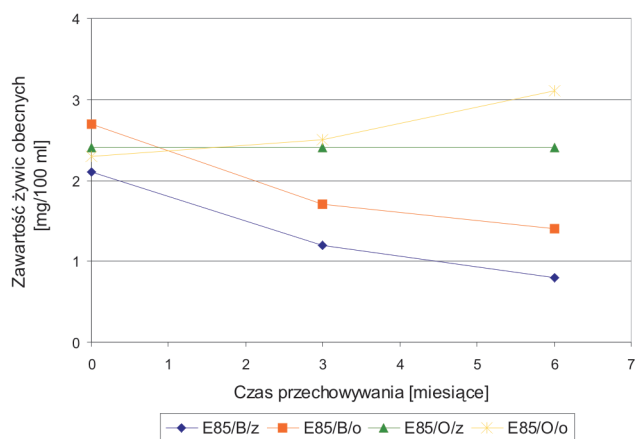
Tablica 2. Zmiany zawartości żywic obecnych podczas sześciomiesięcznego przechowywania paliwa E85 [mg/100 ml]

Rodzaj próbki E85/ warunki magazynowania	Początek	po 3 miesiącach	po 6 miesiącach
E85/B/z (z benzyną bezolefinową/ bez dostępu powietrza)	2,1	1,2	0,8
E85/B/o (z benzyną bezolefinową /z dostępem powietrza)	2,7	1,7	1,4
E85/O/z (z benzyną olefinową/ bez dostępu powietrza)	2,4	2,4	2,4
E85/O/o (z benzyną olefinową/ z dostępem powietrza)	2,3	2,5	3,1

Zawartości żywic obecnych podczas sześciomiesięcznego okresu magazynowania zmieniały się następująco:

- dla obu serii próbek E85 z benzyną bezolefinową, przechowywanych w zróżnicowanych warunkach, zaobserwowano powolny spadek wartości tego parametru wraz z wydłużaniem czasu magazynowania,
- w próbkach E85 zawierających benzynę olefinową, przechowywanych bez dostępu powietrza, ilość żywic obecnych utrzymywała się na tym samym poziomie, natomiast w obecności powietrza nastąpił powolny przyrost ich zawartości – z 2,3 do 3,1 mg/100 ml.

Wyniki te wskazują, że w obecności olefin oraz przy dostępie powietrza, w próbkach E85 nastąpił niewielki przyrost żywic obecnych. Zobrazowano to na rysunku 2.



Rys. 2. Zmiany zawartości żywic obecnych

Zawartość żywic potencjalnych

Zawartość żywic potencjalnych jest nienormowanym, dodatkowo stosowanym parametrem, pozwalającym na ocenę stabilności benzyn silnikowych podczas ich magazynowania, wskazującym na skłonność paliwa do tworzenia osadów w układzie zasilania silnika. Próbkę paliwa poddawane są wcześniej przyspieszonemu procesowi utleniania. Parametr ten wykorzystano także do oceny jakości próbek E85.

Dla badanych próbek E85 proces utleniania paliwa prowadzony był przez 3 h, pod ciśnieniem tlenu około 700 kPa, w temperaturze 100°C.

Oznaczone dla przedmiotowych próbek E85 zawartości żywic potencjalnych były niskie i mieściły się w granicach 2,0÷4,3 mg/100 ml. Wyniki te zamieszczono w tabelicy 3.

Podczas sześciomiesięcznego przechowywania paliwa E85 zachodziły następujące zmiany zawartości żywic potencjalnych:

- w próbkach z udziałem benzyny bezolefinowej zawarto-

Tablica 3. Zmiany zawartości żywic potencjalnych podczas sześciomiesięcznego przechowywania paliwa E85 [mg/100 ml]

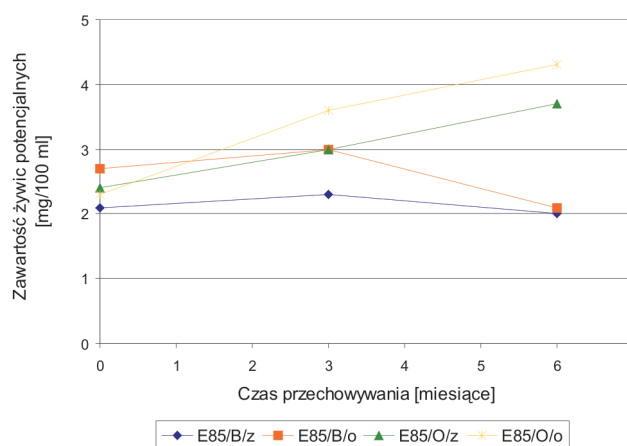
Rodzaj próbki E85/ warunki magazynowania	Początek	po 3 miesiącach	po 6 miesiącach
E85/B/z (z benzyną bezolefinową/ bez dostępu powietrza)	2,1	2,3	2,0
E85/B/o (z benzyną bezolefinową /z dostępem powietrza)	2,7	3,0	2,1
E85/O/z (z benzyną olefinową/ bez dostępu powietrza)	2,4	3,0	3,7
E85/O/o (z benzyną olefinową/ z dostępem powietrza)	2,3	3,6	4,3

ści żywic potencjalnych ulegały niewielkim wahaniom – niezależnie od warunków przechowywania; osiągając w efekcie końcowym wartości zbliżone lub nieznacznie niższe w porównaniu do wartości wyjściowych,

- dla obu serii próbek E85 zawierających benzynę olefinową – przechowywanych zarówno bez, jak i z dostępem powietrza – zaobserwowano powolny lecz zauważalny przyrost zawartości żywic potencjalnych. Po okresie 6 miesięcy wartości tego parametru były około 2 razy wyższe niż ilości oznaczone dla próbek E85 zawierających benzynę bezolefinową.

Przedstawione wyniki świadczą o tym, że wzrost zawartości żywic potencjalnych następował szybciej w próbkach E85 z udziałem komponentów olefinowych – szczególnie tych przechowywanych z dostępem powietrza.

Zmiany zawartości żywic potencjalnych w próbkach E85 zobrazowano na rysunku 3.



Rys. 3. Zmiany zawartości żywic potencjalnych

Okres indukcyjny

Okres indukcyjny należy do parametrów określających stabilność chemiczną benzyn silnikowych i jest miarą odporności tych paliw na proces utleniania.

Dla biopaliwa E85 minimalna wymagana wartość okresu indukcyjnego wynosi 360 minut.

Dla badanych próbek benzyn E85 proces ich utleniania prowadzono przez ponad 6 godzin. Niezależnie od

składu komponentowego i warunków przechowywania, wszystkie doświadczalne próbki E85 charakteryzowały się wartościami okresu indukcyjnego powyżej 360 minut. W czasie trwania oznaczenia nie obserwowano spadku ciśnienia tlenu, które to zjawisko świadczyłoby o rozpoczęciu procesu utleniania. Test potwierdził stabilność chemiczną doświadczalnego biopaliwa E85.

Podsumowanie

W badaniach brazylijskich prowadzonych dla mieszanin benzynowo-etanolowych zawierających do 30% (V/V) etanolu nie stwierdzono obniżenia stabilności chemicznej tych biopaliw, w porównaniu z konwencjonalną benzyną silnikową. Jednym z wniosków wynikającym z tych badań był brak wpływu zawartości etanolu w mieszaninach na tworzenie żywic [2, 4].

Przeprowadzona w ramach niniejszych badań próba przechowywania biopaliwa E85 wykazała, że wysoki udział bioetanolu, wynoszący 85% (V/V), nie spowodował znacznych zmian stabilności chemicznej tego produktu.

Biopaliwo E85, przechowywane przez 6 miesięcy – niezależnie od składu chemicznego – nie wykazało znacznego przyrostu zawartości żywic nieprzemysłowych, żywic obecnych i żywic potencjalnych – co świadczy o bardzo wolnym procesie starzenia tego paliwa.

Obecność w składzie biopaliwa E85 benzyny olefinowej spowodowała tworzenie się większych ilości żywic nieprzemysłowych, żywic obecnych i żywic potencjalnych, w porównaniu do paliwa E85 zawierającego benzynę bezolefinową.

Przechowywanie z dostępem powietrza biopaliwa E85 o różnych składach chemicznych spowodowało postępujący z upływem czasu magazynowania przyrost zawartości żywic potencjalnych.

Po sześciomiesięcznym okresie magazynowania w warunkach laboratoryjnych biopaliwo E85 spełniało wymagania dotyczące zawartości żywic obecnych oraz okresu indukcyjnego, określone w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki w sprawie wymagań jakościowych dla biopaliw ciekłych z dnia 22 stycznia 2009 r. (Dz.U. z 2009 r. Nr 18, poz. 98).

Artykuł nadesłano do Redakcji 12.01.2011 r. Przyjęto do druku 28.04.2011 r.

Recenzent: dr Michał Krasodomski, prof. INiG

Literatura

- [1] *BEST Bioethanol for Sustainable Transport, Where to fuel E85*; <http://www.best-europe.org/Pages/ContentPage.aspx?id=574>
- [2] D'Ornellas C.V.: *The effect of ethanol on gasoline oxidation stability*. SAE Technical Paper Series, 2001-1-3582.
- [3] Moriarty K., Johnson C., Sears T., Bergeron P.: *E85 Dispenser Study*. Technical Report NREL/TP-7A2-47172, December 2009; <http://www.afdc.energy.gov/afdc/pdfs/47172.pdf>
- [4] Pereira R.C.C., Pasa V.M.D.: *Effect of alcohol and cooper content on the stability of automotive gasoline*. Energy & Fuels, vol. 19, 2005.
- [5] Rozporządzenie Ministra Gospodarki w sprawie wymagań jakościowych dla biopaliw ciekłych z dnia 22.01.2009 r. (Dz.U. z 2009 r. Nr 18, poz. 98).
- [6] *Search E85 station*, http://www.korridor.se/aryan/acadiane/E85/stationsadmin/stations_search.phtml



Mgr inż. Bogusława DANEK – starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Paliw i Procesów Katalitycznych Instytutu Nafty i Gazu. Od ponad 25 lat zajmuje się tematyką technologii benzyn silnikowych, w tym zawierających biokomponenty, a także tematyką związaną z biopaliwami.