

Jarosław Markowski
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Badanie stabilności nowych dodatków FBC oraz uszlachetnionych tymi dodatkami paliw

Wstęp

Komisja Europejska, wprowadzając normę emisji spalin Euro IV, obniżyła dopuszczalną zawartość cząstek stałych (PM – *Particulate Matter*) w gazach wylotowych silników z zapłonem samoczynnym do 0,02 g/kWh i w normie Euro V, która weszła w życie 1 stycznia 2011 roku, parametr ten pozostał na dotychczasowym poziomie.

Jednym z najskuteczniejszych sposobów zmniejszenia emisji PM jest stosowanie filtrów cząstek – DPF (*Diesel Particulate Filter*), wymagających regeneracji, wspomaganymi dodatkami FBC (*Fuel Born Catalyst*). Dużą grupę dodatków FBC stanowią koloidalne połączenia organiczne, zawierające związki żelaza (tlenki, wodorotlenki), jednak ich obecność powoduje obniżenie odporności na utlenianie uszlachetnionego tymi dodatkami paliwa, co skutkuje m.in. wzrostem w nim ilości osadów.

W Instytucie Nafty i Gazu opracowywane są coraz nowocześniejsze dodatki FBC, których aplikacja pozwala na spełnianie rosnących wymogów w zakresie emisji spalin.

Otrzymywane dodatki powinny charakteryzować się zarówno dużą skutecznością katalityczną, jak i wysoką stabilnością – co jest warunkiem koniecznym, aby mogły one znaleźć zastosowanie komercyjne.

W celu zbadania możliwości wykorzystania w paliwach do silników Diesla nowych dodatków FBC przeprowadzane są testy kompatybilności tychże dodatków oraz ocena ich stabilności w trakcie długotrwałego przechowywania.

Aby uzyskać poprawę stabilności termicznej i oksydacyjnej paliw uszlachetnionych dodatkami zawierającymi związki żelaza często stosuje się pochodne tertbutylofenolu [1, 6], których zadaniem jest inhibitowanie wolnorodnikowych reakcji utleniania. Niestety, dodatki przeciwutleniające nie zatrzymują przebiegających w paliwach reakcji utleniania, a jedynie je opóźniają, dlatego też wszystkie paliwa mają określony czas przechowywania [2, 3].

Koncepcja pracy

W związku z tym, że w najnowszej wersji normy PN-EN 590 + A1:2010 dopuszczalną zawartość FAME (*Fatty acids methyl esters* – estry metylowe kwasów tłuszczowych) podniesiono do 7% (V/V), wszystkie badania prowadzono w paliwie B7 – zawierającym właśnie taką ilość estrów.

Do badań wytypowano 2 dodatki FBC (koloidy zawierające związki żelaza – ich właściwości fizykochemiczne zamieszczono w tablicach 1 i 2) opracowane w INiG, których optymalny poziom dozowania do paliwa B7 został wyznaczony w trakcie badań silnikowych prowadzonych

w ramach projektu: „Nowy dodatek uszlachetniający do paliwa silnikowego przeznaczonego do nowoczesnych silników z zapłonem samoczynnym, spełniających wymagania Euro IV: Opracowanie systemu filtracji spalin z zastosowaniem pasywnej regeneracji filtra (DPF) za pomocą nowego typu dodatków FBC do olejów napędowych” [5].

Ze względu na to, że ocena stabilności dodatków w trakcie ich długotrwałego przechowywania jest procesem bardzo czasochłonnym, zatem w pierwszym etapie pracy wykonano badania reologiczne dodatków FBC

oraz zbadano odporność na utlenianie – w warunkach przyspieszonego utleniania – paliw uszlachetnionych tymi dodatkami. Na podstawie otrzymanych wyników dokonano poprawy stabilności badanych dodatków, a następnie

Tablica 1. Właściwości fizykochemiczne dodatku FBC A – dodatku katalizującego utlenianie sadzy, zawierającego zdyspergowane związki żelaza (tlenki i wodorotlenki)

Parametr	Jednostka	Wynik
Gęstość	[g/cm ³]	0,9370
Zawartość H ₂ O i części stałych	[% (V/V)]	< 0,05
Średnia wielkość cząstek	[nm]	21,1 ± 0,15
Liczba kwasowa	[mg KOH/g]	20,19 ± 2,84
Zawartość żelaza	[% (m/m)]	13,5 ± 0,77

wytypowano te z nich, które zostaną zbadane według normy ASTM D 4625-04.

Tablica 2. Właściwości fizykochemiczne dodatku FBC B – dodatku katalizującego utlenianie sadzy, zawierającego zdyspergowane związki żelaza (tlenki i wodorotlenki) oraz pochodne potasu

Parametr	Jednostka	Wynik
Gęstość	[g/cm ³]	0,9630
Zawartość H ₂ O i części stałych	[% (V/V)]	< 0,05
Średnia wielkość cząstek	[nm]	30,9 ± 0,15
Liczba kwasowa	[mg KOH/g]	27,0 ± 2,84
Zawartość żelaza	[% (m/m)]	12,0 ± 0,77
Zawartość potasu		4,0 ± 0,23

Badania reologiczne dodatków FBC

Przeprowadzono badania reologiczne dodatków FBC, w celu określenia zależności lepkości wewnętrznej od ułamka objętościowego fazy stałej. Porównując odchylenie wykresów tej zależności wyznaczonych dla badanych suspensji od wyników uzyskiwanych przy przyjęciu modelu Einsteina można ocenić stabilność danej próbki: im wykres jest bardziej zbliżony do wykresu zależności Einsteina, tym próbka jest bardziej stabilna.

Badano dodatki FBC A i B, przy stężeniach masowych 100, 75, 50 i 25% w toluenie, w odniesieniu do czystego rozpuszczalnika. Została także zmierzona lepkość kinematyczna i gęstość, a następnie obliczona lepkość dynamiczna [8]. Wyniki tych badań przedstawiono w tablicach 3÷5.

Dla badanych dodatków została również wyznaczona zawartość suchej masy. W piecu muflowym w temperaturze 350°C naważka dodatku została wyprażona i z ubytku masy obliczono zawartość suchej masy, charakteryzującej zdyspergowane tlenki żelaza.

Na tej podstawie został wyznaczony ułamek masowy fazy stałej oraz zależność gęstości od niego.

Na podstawie otrzymanych krzywych wyznaczono, poprzez ekstrapolację, pozorną gęstość dla zdyspergowanych związków żelaza.

Tablica 3. Wyniki pomiarów reologicznych roztworów dodatków FBC A oraz FBC B

Zawartość dodatku [% (m/m)]	Gęstość w 20°C [g/cm ³]	Lepkość kinematyczna w 20°C [mm ² /s]	Lepkość dynamiczna w 20°C [mPa·s]
FBC A			
100	0,9554	2,965	28,33
75	0,9312	1,616	15,05
50	0,9102	1,097	9,98
25	0,8900	0,880	7,83
0	0,8715	0,713	6,21
FBC B			
100	0,9630	9,040	87,06
75	0,9373	3,164	29,66
50	0,9117	1,518	13,84
25	0,8886	0,976	8,67
0	0,8715	0,713	6,21

Tablica 4. Zawartość suchej masy w próbkach FBC A oraz FBC B

	FBC A	FBC B
Naważka [g]	1,0146	1,2068
Pozostałość [g]	0,2694	0,1918
Zawartość fazy stałej [% (m/m)]	26,55	15,89

Tablica 5. Ułamki masowe fazy stałej w próbkach FBC A oraz FBC B

Zawartość dodatku [% (m/m)]	FBC A	FBC B
	Ułamek masowy fazy stałej	Ułamek masowy fazy stałej
100	0,265	0,159
75	0,199	0,119
50	0,132	0,079
25	0,066	0,040
0	0	0

Wykorzystując obliczone gęstości pozorne fazy stałej obliczono odpowiednie ułamki objętościowe fazy stałej dodatku, wykorzystując równanie:

$$\varphi_v = w \frac{\rho_{roz}}{\rho}$$

gdzie:

- φ_v – ułamek objętościowy fazy stałej,
- w – ułamek masowy fazy stałej,
- ρ_{roz} – gęstość rozcieńczonej zawiesiny,
- ρ – gęstość pozorna fazy stałej.

Następnie wyznaczono odpowiednie lepkości wewnętrzne dodatków, zgodnie z równaniem:

$$\eta_{wew} = \frac{\eta}{\eta_{roz}} - 1$$

gdzie:

- η_{wew} – lepkość wewnętrzna,
- η – lepkość badanych dyspersji,
- η_{roz} – lepkość rozpuszczalnika.

Lepkość idealnej dyspersji wyznacza się z równania Einsteina:

$$\eta = k \cdot \varphi_v$$

gdzie:

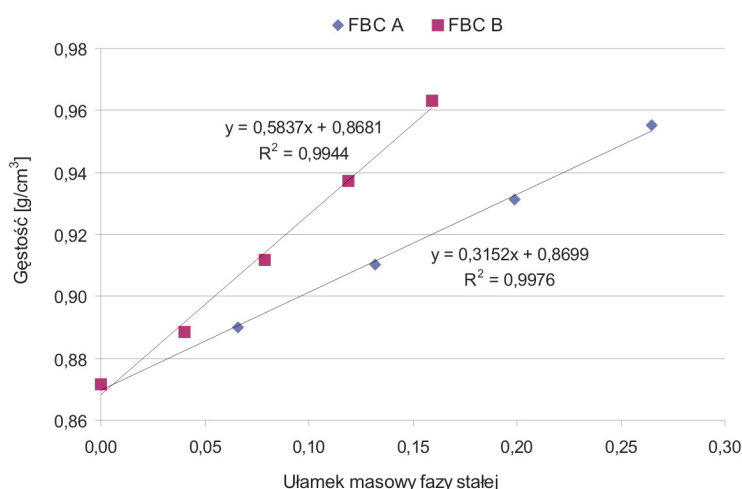
- η – lepkość dyspersji,
- k – współczynnik Einsteina,
- φ_v – ułamek objętościowy fazy stałej.

Einstein wyznaczył wartość współczynnika $k = 2,5$ słuszny tylko dla nieskończone rozcieńczonych dyspersji sferycznych cząstek [3, 7].

Zależności zmian obliczonych wartości lepkości wewnętrznych od ułamka objętościowego fazy stałej oraz wykres zależności wynikający z modelu Einsteina przedstawiono na rysunku 2.

Otrzymane wyniki mogą sugerować, że dodatek A tworzy stabilniejszą dyspersję niż dodatek B; krzywa zależności lepkości wewnętrznej od ułamka objętościowego fazy stałej dla tego dodatku jest bardziej zbliżona do wykresu zależności Einsteina, opisującej układ idealny.

Dodatek B wykazuje duże odstępstwo od wykresu zależności Einsteina, co może wskazywać na możliwość tworzenia się w nim agregatów cząstek, a co za tym idzie – jego stabilność może być gorsza niż dodatku A.



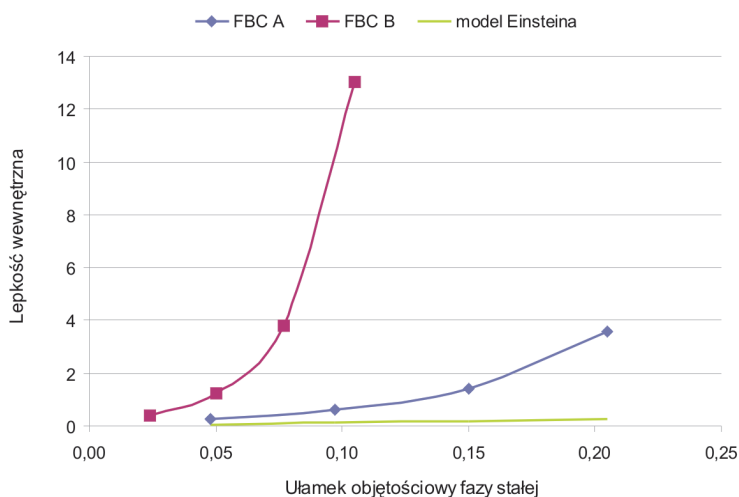
Rys. 1. Zależność gęstości od ułamka masowego fazy stałej dla próbek FBC A oraz FBC B

Tablica 6. Wyznaczone gęstości pozorne badanych próbek

	FBC A	FBC B
Współczynnik korelacji	0,997	0,994
Równanie regresji liniowej	$f(w) = 0,3152 w + 0,8699$	$f(w) = 0,5833 w + 0,8681$
Wyznaczona gęstość pozorna [g/cm³]	1,1851	1,4514

Tablica 7. Ułamek objętościowy fazy stałej w próbkach FBC A oraz FBC B

	FBC A	FBC B
Zawartość dodatku [% (m/m)]	Ułamek objętościowy fazy stałej	Ułamek objętościowy fazy stałej
100	0,205	0,105
75	0,150	0,077
50	0,097	0,050
25	0,048	0,024



Rys. 2. Zależność lepkości wewnętrznej od ułamka objętościowego fazy stałej

W celu potwierdzenia lub obalenia wniosków, które zostały wyciągnięte na podstawie powyższych pomiarów, przeprowadzono badania stabilności metodami znormalizowanymi,

powszechnie stosowanymi w trakcie badania dodatków do paliw. Były to metody opisane w normach PN-ISO 12205 i ASTM D 4625 oraz w instytutowej metodzie ITN 9.97.

Oznaczanie odporności na utlenianie paliwa uszlachetnionego dodatkami FBC według normy PN-ISO 12205

Do oznaczenia odporności na utlenianie uszlachetnionych paliw wybrano metodę opisaną w normie PN-ISO 12205.

W celu porównania stabilności paliw uszlachetnionych dodatkami otrzymanymi w Instytucie Nafty i Gazu wykonano badanie próbki paliwa B7, z dodatkiem substancji zawierającej żelazo (2-etyloheksanianu żelaza) w takiej ilości, aby jego zawartość w próbce była porównywalna z próbkami zawierającymi dodatki FBC A oraz FBC B.

Tablica 8. Wyniki badań odporności na utlenianie paliwa B7 uszlachetnianego dodatkami FBC A, FBC B oraz 2-etyloheksanianem żelaza, przy jednakowej zawartości żelaza

FBC A [mg/kg]	FBC B [mg/kg]	2-etyloheksanian żelaza [mg/kg]	Wynik [g/m ³]
0	0	0	8,0 ± 7,1
172	0	0	14,0 ± 8,2
0	332	0	13,0 ± 8,0
0	0	400	6383 ± 38,1

Z danych przedstawionych w tablicy 8 wynika, że ograniczne sole żelaza zdecydowanie pogarszają odporność paliw na utlenianie (do kilku tysięcy razy), jednak w układach koloidalnych zawierających związki żelaza (tlenki i wodorotlenki), ze względu na ich budowę, efekt ten jest znacznie mniejszy. Dodatki FBC pogorszyły odporność na utlenianie uszlachetnionego paliwa B7 prawie dwukrotnie.

W kolejnym etapie badań podjęto próbę poprawienia odporności na utlenianie uszlachetnionego paliwa za pomocą dodatków przeciwutleniających.

Do badań wytypowano dwa komercyjne dodatki: TBHQ (2-tertbutylohydrochinon) i BHT (2,6-ditertbutylo-p-krezol). W celu sprawdzenia ilości dodatku potrzebnego do otrzymania paliwa o dużej odporności na utlenianie wybrano po trzy poziomy dozowania każdego z antyutleniaczy, a następnie wykonano badania paliw uszlachetnionych dodatkami FBC i odpowiednio TBHQ lub BHT.

Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań nie można jednoznacznie określić, który z badanych dodatków przeciwutleniających wykazuje lepszą skutecz-

ność (dla poziomów dozowania wybranych w niniejszym eksperymencie).

Wyniki te wskazują również, że zwiększanie ilości dozowanego przeciwutleniacza nie powoduje istotnego zwiększenia odporności na utlenianie uszlachetnionego nim paliwa; pomimo zwiększenia dozowania TBHQ czterokrotnie (od 40 do 160 mg/kg), uzyskano tylko nieznaczną poprawę odporności w przypadku FBC B i żadnej w przypadku FBC A. Podobne wyniki otrzymano stosując przeciwutleniacz BHT; 3,5-krotne zwiększenie jego dozowania (od 70 do 250 mg/kg) spowodowało zwiększenie odporności o 1 g/m³ w przypadku FBC A i wręcz pogorszyło ją w przypadku FBC B, a wszystkie te zmiany leżą w obszarze niepewności pomiaru.

Tablica 9. Wyniki badań odporności na utlenianie paliwa B7, uszlachetnionego FBC A, z dodatkami przeciwutleniającymi TBHQ lub BHT

Dodatek [mg/kg]	Przeciwutleniacz [mg/kg]		Wynik [g/m ³]
	FBC A	BHT	
172	0	0	14,0 ± 8,2
172	70	0	8,0 ± 7,1
172	140	0	7,0 ± 6,9
172	250	0	7,0 ± 6,9
172	0	40	11,0 ± 7,7
172	0	80	12,0 ± 7,9
172	0	160	11,0 ± 7,7

Tablica 10. Wyniki badań odporności na utlenianie paliwa uszlachetnionego FBC B, z dodatkami przeciwutleniającymi TBHQ lub BHT

Dodatek [mg/kg]	Przeciwutleniacz [mg/kg]		Wynik [g/m ³]
	FBC B	BHT	
332	0	0	13,0 ± 8,0
332	70	0	5,0 ± 6,3
332	140	0	7,0 ± 6,9
332	250	0	7,0 ± 6,9
332	0	40	6,0 ± 6,6
332	0	80	5,0 ± 6,3
332	0	160	4,0 ± 6,0

Ocena stabilności paliwa uszlachetnionego dodatkami FBC, metodą ITN 9.97

Badanie stabilności metodą ITN 9.97, opracowaną w Instytucie Technologii Nafty (obecnie Pion Technologii Nafty INiG), polega na zestawieniu produktów naftowych uszlachetnionych nowymi dodatkami lub pakietami dodatków oraz ocenie zmian występujących w otrzymanych próbkach w czasie i określonej temperaturze.

Badanie prowadzono w temperaturze 80°C. Ocenie podlegała klarowność uszlachetnionego paliwa – w skali od 1 do 8 (gdzie „1” to próbka klarowna) oraz obecność osadów – w skali od A do H (gdzie „A” oznacza brak osadu). Przyjęto, że dodatek jest kompatybilny, gdy po siedmiu dniach wygląd uszlachetnionego nim paliwa jest oceniany jako 1A.

Badaniom kompatybilności uszlachetnionego paliwa B7 poddano 10 próbek:

1. paliwo z dodatkiem 172 mg/kg FBC A,

2. paliwo z dodatkiem 332 mg/kg FBC B,
3. paliwo z dodatkiem 172 mg/kg FBC A i 70 mg/kg BHT,
4. paliwo z dodatkiem 172 mg/kg FBC A i 140 mg/kg BHT,
5. paliwo z dodatkiem 172 mg/kg FBC A i 40 mg/kg TBHQ,
6. paliwo z dodatkiem 172 mg/kg FBC A i 80 mg/kg TBHQ,
7. paliwo z dodatkiem 332 mg/kg FBC B i 70 mg/kg BHT,
8. paliwo z dodatkiem 332 mg/kg FBC B i 140 mg/kg BHT,
9. paliwo z dodatkiem 332 mg/kg FBC B i 40 mg/kg TBHQ,
10. paliwo z dodatkiem 332 mg/kg FBC B i 80 mg/kg TBHQ.

Wyniki oceny stabilności kompozycji uszlachetnionego paliwa B7 zebrano w tablicy 11.

Otrzymane wyniki świadczą o większej skuteczności dodatku BHT w przypadku obu dodatków FBC, natomiast nie zaobserwowano wyraźnych różnic pomiędzy wpływem dodatków FBC na stabilność badanych paliw.

Tablica 11. Wyniki oceny stabilności metodą ITN 9.97

Nr próbki	Dzień										
	1	2	3	4	7	8	9	10	11	14	15
1.	1A	1A	1A	1A	1C	-	-	-	-	-	-
2.	1A	1A	1A	1A	2B	1C	-	-	-	-	-
3.	1A	1A	1A	1A	2A	2A	2B	2B	2B	1C	-
4.	1A	1A	1A	1A	1A	2A	2B	2B	2B	1C	-
5.	1A	1A	1A	1A	2B	1C	-	-	-	-	-
6.	1A	1A	1A	1A	2B	1C	-	-	-	-	-
7.	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	2A	2B	1C
8.	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	2A	1C
9.	1A	1A	1A	1A	2B	2B	1C	-	-	-	-
10.	1A	1A	1A	1A	2A	2A	1C	-	-	-	-

Ocena stabilności dodatków w trakcie ich długotrwałego przechowywania, według normy ASTM D 4625

Badaniu poddano paliwo B7 uszlachetnione dodatkami FBC A i FBC B (odpowiednio: 172 mg/kg i 332 mg/kg) oraz BHT (70 mg/kg).

Badanie według normy ASTM D 4625 polega na oznaczeniu ilości powstałych osadów w trakcie przechowywania próbek w temperaturze 43°C przez 24 tygodnie, co odpowiada przechowywaniu próbki w ciągu dwóch lat, w temperaturze otoczenia.

Paliwo zawierające przeciwutleniacz BHT uszlachetnione dodatkami FBC A jest bardziej odporne na utlenianie niż paliwo uszlachetnione dodatkami FBC B. Oba badane paliwa wykazały

stosunkowo dobrą odporność na utlenianie – większe różnice pomiędzy nimi ujawniły się dopiero podczas ostatniego etapu magazynowania, mającego symulować przechowywanie paliwa przez 2 lata w temperaturze otoczenia.

Tablica 12. Wyniki oceny stabilności według normy ASTM D 4625

Próbka	Ilość osadów [mg/100 ml]			
	wartość początkowa	czwarty tydzień	dwunasty tydzień	dwudziesty czwarty tydzień
FBC A + BHT	0,4	0,4	1,5	1,3
FBC B + BHT	0,6	0,6	1,8	5,1

Wyniki i wnioski

Wyniki badań reologicznych dodatków FBC, na podstawie których wysnuto wnioski o lepszej stabilności dodatku FBC A, zostały potwierdzone rezultatami otrzymanymi w trakcie badań odporności na utlenianie paliw uszlachetnionych dodatkami FBC metodą ASTM D 4625. Pozwala to przypuszczać, że na podstawie wyników badań reologicznych możliwe będzie prognozowanie zachowania się dodatków FBC w trakcie badań ich odporności na utlenianie

– co nie było możliwe na podstawie badań prowadzonych według PN-ISO 12205, ponieważ wszystkie uzyskiwane wyniki, po uwzględnieniu powtarzalności metody, były do siebie bardzo zbliżone. Wiedza taka jest niezmiernie istotna przy długotrwałym przechowywaniu produktu, jednak aby z całą pewnością móc stwierdzić, że metody reologiczne są skuteczne przy porównywaniu stabilności dodatków FBC, należy przeprowadzić badania większej populacji próbek.

Artykuł nadesłano do Redakcji 1.04.2011 r. Zatwierdzono do druku 4.08.2011 r.

Recenzent: dr Michał Krasodomski, prof. INiG

Literatura

- [1] Baranik M.: Dokumentacja ITN nr 04/2004.
- [2] Dunn R.O.: *Antioxidants for improving storage stability of biodiesel*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2, 304–318, 2008.
- [3] Hiemenz P.C., Rjagopalan R.: *Principles of colloid and surface chemistry*. New York 1997, ISBN 0-8247-9397-8.
- [4] Inicjatywa Technologiczna „Wędką technologiczną” 0942/TD/08, Nowy dodatek uszlachetniający do paliwa silnikowego przeznaczonego do nowoczesnych silników z zapłonem samoczynnym, spełniających wymagania Euro IV: Opracowanie systemu filtracji spalin z zastosowaniem pasywnej regeneracji filtra (DPF) za pomocą nowego typu dodatków FBC do olejów napędowych.
- [5] Knothe G.: *Some aspects of biodiesel oxidative stability*. Fuel Processing Technology, 88, 669–677, 2007.
- [6] McCormick R.L., Ratcliff M., Moens L., Lawrence L.:

Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. Fuel Processing Technology, 88, 651–657, 2007.

- [7] Porejko S., Fejgin J., Zakrzewski L.: *Chemia związków wielkocząsteczkowych*. WNT, Warszawa 1974.
- [8] Wojtasik M., Żak G.: Dokumentacja INiG nr 1564/TD/2009.



Mgr inż. Jarosław MARKOWSKI – ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej, obecnie pracuje w Zakładzie Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie.

ZAKŁAD DODATKÓW I NOWYCH TECHNOLOGII CHEMICZNYCH

- opracowywanie i doskonalenie technologii wytwarzania:
 - » dodatków uszlachetniających do płynnych paliw węglowodorowych i biopaliw,
 - » dodatków stosowanych podczas wydobywania, transportu i magazynowania ropy naftowej i gazu ziemnego,
 - » dodatków do paliw stałych, ze szczególnym uwzględnieniem komponentów pochodzących ze źródeł alternatywnych (gliceryna, odpady, itp.),
 - » specjalistycznych środków stosowanych w przemyśle;
- ocena jakości i przydatności do stosowania oraz ekspertyzy i doradztwo w zakresie dodatków i pakietów dodatków uszlachetniających do paliw i biopaliw;
- badania w zakresie nowych technologii chemicznych w przemyśle wydobywczym i rafineryjnym;
- badania niestandardowe i identyfikacyjne na potrzeby ekspertyz;
- badania nad wykorzystaniem nanoproduktów w przemyśle wydobywczym i rafineryjnym, opracowywanie i doskonalenie ich technologii;
- opracowywanie i walidacja nowych metod analiz dodatków uszlachetniających do paliw, biopaliw, ropy naftowej i gazu ziemnego;
- badania właściwości fizykochemicznych dodatków uszlachetniających do paliw i olejów smarowych.

Kierownik: dr Leszek Ziemiański

Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków

Telefon: 12 617-74-18

Faks: 12 617-75-22

E-mail: leszek.ziemianski@inig.pl