

# Ocena zmian wybranych właściwości paliw w czasie ich magazynowania

Joanna CZARNOCKA, Agnieszka JAKUBIAK - Przemysłowy Instytut Motoryzacji, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 6, 525-530

## 1. Wprowadzenie

Wzrost zapotrzebowania na paliwa ciekłe spowodował konieczność efektywniejszego wykorzystania ropy naftowej i przyczynił się do rozwoju technologii głębokiej przeróbki frakcji ropy naftowej. W wyniku zastosowania tych technologii otrzymuje się komponenty paliwowe o różnej zawartości węglowodorów parafinowych, olefinowych i aromatycznych. Alkeny oraz aromaty są związkami reaktywnymi, łatwo ulegają polimeryzacji rodnikowej i utlenianiu, dlatego mają decydujący wpływ na właściwości gotowych paliw, a w szczególności na ich stabilność oksydacyjną. Stabilność oksydacyjna jest jednym z najważniejszych parametrów określających przydatność paliw do przechowywania i magazynowania. Jest to szczególnie istotne wobec konieczności tworzenia zapasów obowiązkowych i rezerw magazynowych produktów naftowych. Długookresowe przechowywanie powoduje starzenie się produktu i tym samym zmienia jego parametry fizykochemiczne. Procesy starzenia mogą być również katalizowane przez związki chemiczne wchodzące w skład elementów konstrukcyjnych zbiorników magazynowych lub linii przesyłowych. Współcześnie produkowane paliwa zawierają, zależnie od gatunku, różnego rodzaju biokomponenty, takie jak: estry metylowe kwasów tłuszczowych, alkohole, etery. Związki te są zwykle dodatkowymi czynnikami inicjującymi, bądź nasilającymi, toczące się w paliwie procesy starzenia, w wyniku których produkt ulega zmętnieniu, rozwarstwieniu, i tworzą się osady sedimentujące na dno zbiorników magazynowych.

Realizowany przez Instytut Paliw i Energii Odnawialnej, a następnie przez Przemysłowy Instytut Motoryzacji, projekt (współfinansowany z funduszy europejskich) pt. *System ciągłej kontroli stopnia i tempa starzenia paliw płynnych w trakcie magazynowania*, ma doprowadzić do identyfikacji zmian starzeniowych zachodzących we współcześnie magazynowanych paliwach, określić czas ich bezpiecznego przechowywania oraz opracować skuteczną metodę kontroli jakości produktu.

## 2. Koncepcja badań

Na podstawie wieloletnich prac badawczych prowadzonych w Instytucie Paliw i Energii Odnawialnej, dotyczących procesów starzenia magazynowanych paliw, oraz mając na względzie aktualne tendencje rozwoju rynku biopaliw, do prac w tym projekcie wytypowano trzy gatunki paliw: benzynę bezołowiową zawierającą 10%(V/V) alkoholu etylowego (E10), olej napędowy zawierający 7%(V/V) estrów metylowych kwasów tłuszczowych (B7), olej napędowy zawierający 20%(V/V) estrów metylowych kwasów tłuszczowych (B20).

Testowane paliwa przechowywane były w beczkach stalowych przez okres 6 miesięcy, w zadaszonym pomieszczeniu wystawionym na działanie naturalnych warunków atmosferycznych, w okresie od maja do grudnia.

W projekcie wykorzystano następujące metody badań stabilności paliw:

1. Odporność benzyny E10 na utlenianie mierzona była zgodnie z normą PN-ISO 7536 metodą okresu indukcyjnego. Oznaczenie wykonuje się w bombie ciśnieniowej, do której wprowadza się próbkę benzyny, napełnia tlenem do ciśnienia 690 kPa i ogrzewa do temperatury  $98 \pm 102^\circ\text{C}$ . Ciśnienie tlenu rejestrowane jest w sposób ciągły, aż do osiągnięcia punktu załamania, który jest określany przez spadek ciśnienia o dokładnie 14 kPa w ciągu 15 min., a następujący

po nim dalszy spadek ciśnienia jest nie mniejszy niż 14 kPa w ciągu kolejnych 15 min. Czas niezbędny do osiągnięcia tego punktu jest wyznaczonym okresem indukcyjnym.

2. Zawartość żywic w benzynie E10 oznaczana była zgodnie z normą PN-EN ISO 6246, metodą odparowania w strumieniu powietrza. Sposobem tym można oznaczać żywice nieprzemysłowe, czyli pozostałość po odparowaniu benzyny niepoddanej dalszej obróbce oraz żywice obecne, czyli pozostałość po odparowaniu i przemyciu heptanem. Zwykle, jako wynik końcowy oznaczenia, podaje się ilość żywic obecnych, ponieważ takie są wymagania normatywne, można jednak podawać również ilość żywic nieprzemysłowych.
3. Badanie odporności na utlenianie paliw B7 i B20 wykonywano według PN-ISO 12205. Zgodnie z procedurą, próbka wstępnie przesączonego paliwa poddawana jest procesowi starzenia w temperaturze  $95^\circ\text{C}$ , w atmosferze tlenu przez okres 16 godzin. Po zakończeniu tego procesu, próbka jest schładzana do temperatury pokojowej i sączona w celu oznaczenia ilości osadów nierozpuszczalnych. Do sączenia stosowane są filtry o średnicy porów  $0,8 \mu\text{m}$ . Nierozpuszczalne osady przylegające do ścianek szklanego zestawu do utleniania są usuwane za pomocą trójskładnikowego rozpuszczalnika. Jako wynik końcowy podawana jest suma osadów nierozpuszczalnych filtrowalnych i przylegających, powstałych w warunkach testu.
4. Ocena stabilności magazynowej paliw B7 i B20 wykonana została na podstawie normy ASTM D 5304. Próbkę badanego paliwa wprowadza się do szklanego naczynia, które następnie umieszcza się w metalowym zbiorniku ciśnieniowym. Zbiornik ten napełnia się tlenem do ciśnienia ok. 800 kPa i utrzymuje w temperaturze  $90^\circ\text{C}$  przez 72 h. Przez cały czas trwania testu rejestrowany jest przebieg spadku ciśnienia tlenu w zbiorniku.

## 3. Wyniki

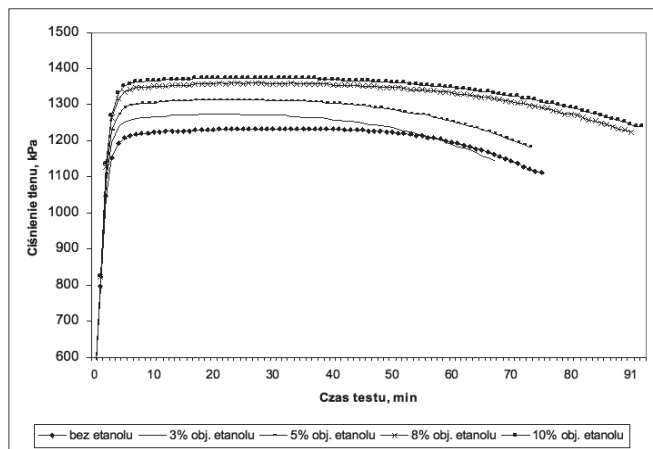
### 3.1 Analiza zmian wybranych parametrów benzyny E10 w czasie jej przechowywania

Okres indukcyjny, wyznaczony zgodnie z metodyką PN-ISO 7536, jest miarą stabilności chemicznej benzyny, a wykonywany w czasie jej długookresowego przechowywania informuje o stabilności benzyny w czasie. Parametr ten może być również stosowany jako wskaźnik skłonności benzyny do tworzenia żywic.

Wyznaczony okres indukcyjny, dla testowanej benzyny E10 zarówno na początku jak i po 6. miesiącach magazynowania, wynosił powyżej 360 minut, czyli spełniał wymagania normatywne stawiane benzynie silnikowej (wg PN-EN 228). Ponieważ nie prowadzono wymienionego testu aż do wyznaczenia punktu załamania, nie jest znana tendencja zmian stabilności benzyny w czasie jej przechowywania. Zagadnienie to wymaga przeprowadzenia szczegółowych analiz, które, jako czasochłonne, nie były przewidziane do wykonania w pierwszej części projektu i będą realizowane w jego kolejnych etapach.

We wstępnym etapie badań projektowych zostały natomiast przeprowadzone eksperymenty, mające na celu określenie wpływu etanolu na stabilność benzyny. W tym celu zastosowano metodykę pomiaru charakterystyczną dla testów przyspieszonego starzenia, czyli działanie na próbkę paliwa nadciśnieniem tlenu i wysoką temperaturą. Doświad-

czenia wykonano na aparacie PetroOxy, w temperaturze 130°C i pod ciśnieniem 500 kPa. Proces przyspieszonego starzenia był prowadzony do momentu osiągnięcia 10% spadku ciśnienia tlenu w komorze pomiarowej. Przyjęto, że czas, po którym wystąpi 10% spadek ciśnienia tlenu, będzie odzwierciedlał szybkość procesów utleniania paliwa. Testowi poddano benzyny zawierające od 0 do 10% obj. etanolu, a otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 1.

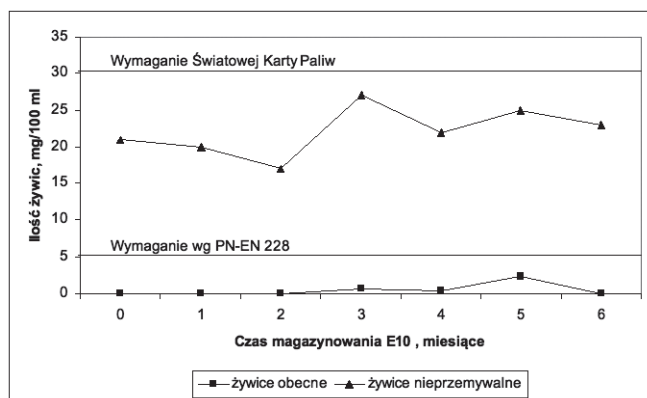


Rys. 1. Wyniki testów przyspieszonego starzenia dla benzyn z etanolem wykonywane na aparacie PetroOxy

Na podstawie przeprowadzonego eksperymentu można stwierdzić, że stabilność oksydacyjna benzyn, zawierających 0, 3 i 5% (V/V) etanolu, była na zbliżonym poziomie, 10% spadek ciśnienia nastąpił po ok. 65-70 min. testu, natomiast przy większej ilości etanolu (8-10% V/V) – dopiero po 93 min. Powolne spadki ciśnienia tlenu zachodzące podczas wykonywania oznaczenia, wskazują na łagodnie przebiegające procesy utleniania. Można zatem stwierdzić, że benzyna zawierająca 10% (V/V) etanolu charakteryzuje się wysoką odpornością na utlenianie.

Żywiec obecne i nieprzemysłalne są bardzo istotnym parametrem jakościowym benzyny, ponieważ informują o tendencji paliwa do tworzenia osadów w układzie zasilania silnika oraz w komorze spalania. Norma PN-EN 228 narzuca wymaganie, że w benzynie silnikowej nie powinno być więcej niż 5 mg żywic obecnych na 100 ml paliwa. Żywiec nieprzemysłalne nie są limitowane wymaganiami tej normy, natomiast standardy co do ich ilości są zawarte w Światowej Karcie Paliw z 2006 r. Dla benzyny bezołowiowej kategorii 3 i 4 (o wysokich wymaganiach odnośnie do sji szkodliwych składników spalin), limit ilości żywic nieprzemysłalnych wynosi 30 mg/100ml paliwa.

W niniejszych badaniach projektowych oznaczenia zawartości żywic nieprzemysłalnych i obecnych wykonywano dla benzyny E10 w odstępach 4-tygodniowych. Otrzymane wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Ilość żywic obecnych i nieprzemysłalnych powstałych w trakcie magazynowania

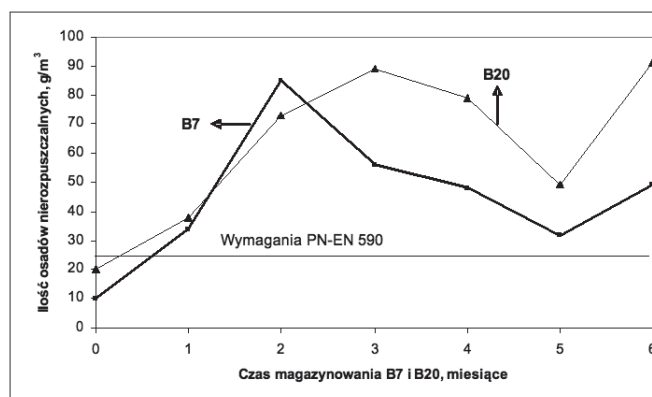
W czasie 6. miesięcy magazynowania benzyny E10, zarówno ilość żywic obecnych jak i nieprzemysłalnych, nie przekroczyła stawianych im wymagań. Największą ilość żywic obecnych oznaczono po 5.

miesiącach przechowywania, natomiast żywic nieprzemysłalnych – po 3. miesiącach. Nie odnotowano tendencji wzrostu ilości żywic. Zatem można przyjąć, że w analizowanym okresie nie wystąpiły widoczne zmiany jakości benzyny.

### 3.2 Analiza zmian wybranych parametrów paliwa B7 i biopaliwa B20 w czasie ich przechowywania

Metoda badania odporności na utlenianie posłużyła do określenia zawartości osadów nierozpuszczalnych, które mogą powstawać podczas przechowywania paliwa. Monitorowanie ilości tworzących się osadów jest bardzo ważne w przypadku paliwa zawierającego FAME, ponieważ estry są szczególnie podatne na utlenianie i przyczyniają się do szybszej degradacji produktu.

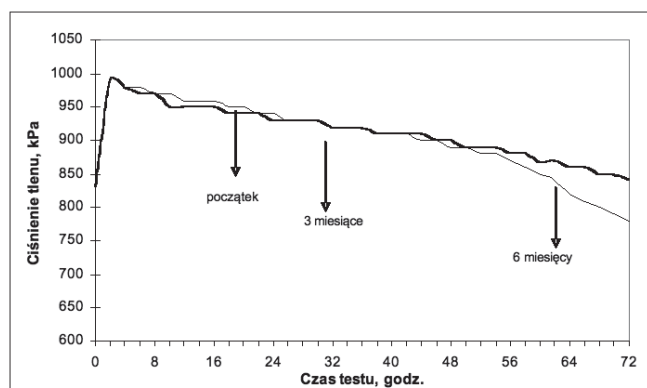
Oznaczenia ilości osadów wykonywane były według metodyki PN-ISO 12205, jednak, ze względu na dużą ilość osadów przechodzącą przez górny filtr, przedstawione na rysunku 3 wyniki badań stanowią sumę mas osadów zatrzymanych na obu filtrach suszonych do stałej masy.



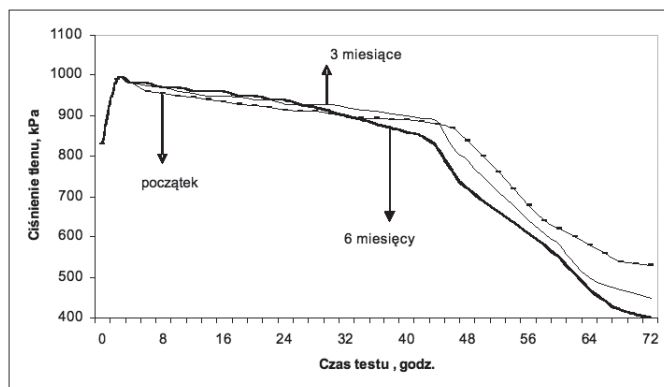
Rys. 3. Ilość osadów nierozpuszczalnych powstałych podczas magazynowania B7 i B20

Rezultaty badań wskazują na znaczny wzrost ilości osadów po 2-3 miesiącach magazynowania, spadek po 5 miesiącach, a następnie ponowny wzrost po półrocznym przechowywaniu. Już po 1 miesiącu przechowywania ilość osadów nierozpuszczalnych przekroczyła dopuszczalne wymagania normatywne – 25 g/m<sup>3</sup>, zarówno dla B7 jak i B20. Zgodnie z przewidywaniami, biopaliwo B20 charakteryzuje się większą skłonnością do tworzenia osadów, niż paliwo B7.

Wyniki pomiarów stabilności magazynowej paliwa B7 i biopaliwa B20, metodą przyspieszonego starzenia wg ASTM D 5304, zostały przedstawione na rysunku 4 i 5. Dla próbek oleju napędowego B7, pobranych w pierwszych miesiącach magazynowania, odnotowano powolny spadek ciśnienia tlenu, co świadczyłoby o łagodnie zachodzących procesach utleniania. Badanie paliwa magazynowanego przez 6 miesięcy wykazało znaczący spadek ciśnienia tlenu dopiero w końcowym etapie eksperymentu. Spadek ten można uznać za pierwszy symptom informujący o postępującym procesie starzenia paliwa i zauważalnych zmianach jego stabilności.



Rys. 4. Stabilność oksydacyjna oleju napędowego B7 w czasie 6 miesięcy magazynowania



Rys. 5. Stabilność oksydacyjna biopaliwa B20 w czasie 6 miesięcy magazynowania

Biopaliwo B20 łatwiej ulega degradacji niż B7, na co wskazuje przebieg wykonywanego testu. Przyjęte warunki doświadczenia, czyli wysokie ciśnienie tlenu i podwyższona temperatura, powodują, że biopaliwo B20 szybko ulega utlenianiu. Skokowy spadek ciśnienia tlenu następuje już po 44. godzinach badań, w przypadku B7 takiej zależności nie odnotowano. Podobna tendencja nagłego spadku ciśnienia tlenu występuje dla próbek B20, badanych po 3 i 6 miesiącach przechowywania. Wyraźnie zarysowuje się zależność: im dłużej jest przechowywane biopaliwo B20 tym wcześniej, i szybciej, następuje spadek ciśnienia tlenu, czyli paliwo szybciej ulega starzeniu.

#### 4. Podsumowanie

Analiza uzyskanych wyników pozwala sformułować następujące wnioski:

- Uzyskane wartości okresu indukcyjnego (powyżej 360 min.) wskazują na możliwość przechowywania benzyny E10 przez co najmniej 6 miesięcy.
- Podczas przechowywania benzyny E10 nie odnotowano tworzenia się żywic obecnych i nieprzemysłowych w ilościach ponadnormatywnych, określanych przez normę PN-EN 228 oraz Światową Kartę Paliw.
- W czasie przechowywania paliwa B7 i biopaliwa B20 powstają nierozpuszczalne osady, których ilość przekracza wymagania jakościowe w tym zakresie.
- Testy przyspieszonego starzenia wykonywane dla biopaliwa B20 potwierdziły jego niską odporność na utlenianie.

Na podstawie wymienionych wniosków przyjęto, że w dalszej części projektu będą kontynuowane badania benzyny zawierającej 10% obj. etanolu oraz oleju napędowego zawierającego 7% obj. FAME. Niska odporność na utlenianie i wysoka ilość osadów nierozpuszczalnych eliminuje biopaliwo B20 z dalszych badań projektowych.

Dalsze rezultaty badań będą opisywane w następnych pracach.

#### Podziękowanie

Badania wykonywane są w ramach projektu współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Innowacyjna Gospodarka.

#### Literatura

1. Pałuchowska M., Danek B.: *Zmiany stabilności chemicznej benzyny silnikowej zawierającej do 10%(V/V) bioetanolu podczas jej przechowywania w warunkach laboratoryjnych*. NAFTA-GAZ kwiecień 2010, 297-301.
2. Majoch A.: *Monitorowanie stabilności chemicznej naftowych mieszanin węglowodorowych w czasie długoterminowego magazynowania*. Przemysł Chemiczny marzec 2009, 264-266.
3. PN-EN 228 *Paliwa do pojazdów samochodowych. Benzyna bezołowiowa. Wymagania i metody badań*.
4. PN-EN 590 *Paliwa do pojazdów samochodowych. Oleje napędowe. Wymagania i metody badań*.
5. Worldwide Fuel Charter, september 2006, fourth edition.

Mgr inż. Joanna CZARNOCKA ukończyła Politechnikę Warszawską, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej (1990). Obecnie pracuje w Przemysłowym Instytucie Motoryzacji (wcześniej Instytut Paliw i Energii Odnawialnej) w Warszawie na stanowisku starszego specjalisty badawczo-technicznego. Zajmuje się badaniami jakości paliw, opracowywaniem technologii komponowania paliw i biopaliw silnikowych, szkoleniami z zakresu znakowania i barwienia paliw akcyzowych.

Dr inż. Agnieszka JAKUBIAK jest absolwentką Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Warszawskiej (1998). Doktorat obroniła w 2007 r. na Politechnice Warszawskiej. Obecnie pracuje w Przemysłowym Instytucie Motoryzacji (wcześniej Instytut Paliw i Energii Odnawialnej) w Zakładzie Paliw, Biopaliw i Olejów smarowych – Zespół Biopaliw Gazowych i Procesów Katalitycznych.

## Jubileuszowe łapanie zająca

Pomysł, by pracownicy firmy chemicznej fotografowali przyrodę, zrodził się w firmie ZAK SA. Tam konkurs został przeprowadzony po raz pierwszy sześć lat temu (wtedy były to jeszcze Zakłady Azotowe Kędzierzyn SA). Idea konkursu spodobała się nie tylko w Kędzierzynie-Koźlu, ale w całej Polsce, więc szybko zaszczepiono go na grunt Programu Odpowiedzialność i Troska<sup>®</sup>, którego firma jest realizatorem. W piątej jubileuszowej już edycji konkursu weźmie udział 20 firm chemicznych skupionych w Programie. W dotychczasowych edycjach „Złap zająca” uczestniczyły w sumie 23 programowe firmy. Jury w finałach krajowych konkursu oceniło do tej pory ok. 300 fotografii. Patronat honorowy nad tegoroczną, jubileuszową edycją objął tradycyjnie Związek Polskich Fotografów Przyrody, który ma swój *Kodeks etyczny fotografii przyrodniczej*. Muszą go przestrzegać wszyscy uczestnicy „Złap zająca”. Organizatorem krajowym zmagania jest Sekretariat Programu „Odpowiedzialność i Troska”<sup>®</sup>, który z okazji jubileuszu wprowadził do regulaminu nowość – uczestnicy mogą zgłaszać swoje fotografie w trzech kategoriach: Z życia roślin, Z życia zwierząt oraz Krajobraz i jego elementy. (db)

(Informacja prasowa, „Odpowiedzialność i troska”, 5.05.2011)