

Badanie wpływu współrozpuszczalnika na wybrane właściwości mieszanek oleju napędowego z bioetanolem

Anna MATUSZEWSKA, Małgorzata ODZIEMKOWSKA – Przemysłowy Instytut Motoryzacji, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 6, 543-548

Wprowadzenie

Jednym z najczęściej badanych związków tlenowych pod kątem zastosowań paliwowych jest bioetanol. W sektorze transportu publicznego może on być stosowany jako komponent benzyny, oleju napędowego albo samoistne paliwo E95 do silników Diesla, i surowiec do produkcji związków tlenowych dodawanych do paliw, a także jako nośnik wodoru do ogniw paliwowych.

Bioetanol jest znanym komponentem do benzyn silnikowych, poprawiającym liczbę oktanową. Podejmowane są próby użycia go jako komponentu oleju napędowego (do 20% v/v) lub jako samoistnego paliwa do zasilania silników z zapłonem samoczynnym.

Bezwodny bioetanol charakteryzuje się niską temperaturą zapłonu, niską lepkością, słabymi właściwościami smarnymi. Liczba cetanova czystego bioetanolu wynosi ok. 8 [1].

Domieszka bioetanolu do oleju napędowego wpływa na parametry paliwa mające znaczenie dla prawidłowej pracy silnika. Przede wszystkim powoduje niekorzystne obniżenie lepkości, temperatury zapłonu, liczby cetanowej oraz pogorszenie właściwości smarnych. Inną niekorzystną cechą tego związku jest ograniczona mieszalność z olejem napędowym. Z uwagi na wysokie powinowactwo do wody, nawet niewielka jej ilość może zachwiać równowagę układu olej napędowy-alkohol i spowodować wydzielenie się fazy alkoholowej.

Stabilność mieszanki oleju napędowego z bioetanolem można zwiększyć np. poprzez wprowadzenie do układu współrozpuszczalnika. Działa on na zasadzie czynnika sieciującego, tworzącego mostki między molekułami i nadaje całemu układowi cechy homogeniczności. Substancja ta łatwo miesza się z obydwoma komponentami. Jako współrozpuszczalnik mogą być stosowane między innymi estry metylowe olejów roślinnych, alkohole jednowodorotlenowe, tetrahydrofuran, octan etylu [2].

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu współrozpuszczalnika na wybrane właściwości mieszanek oleju napędowego z bioetanolem.

Obiekty badań

Do sporządzenia badawczych mieszanek biopaliwowych wykorzystano olej napędowy handlowy z dodatkami, niezawierający estrów metylowych kwasów tłuszczowych, estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) oraz bezwodny bioetanol. Wszystkie komponenty spełniały wymagania jakościowe określone w normach przedmiotowych. Wybrane parametry jakościowe podano w tabelicy I.

Tabela I

Właściwości oleju napędowego, FAME i bioetanolu

	Gęstość w 15°C, kg/m ³	Lepkość w 40°C, mm ² /s	Temp. wrzenia, °C	Temp. zapłonu, °C	Zawartość siarki, mg/kg	Zawartość wody, % m/m
olej napędowy	833	2 513	172-358	58	7,0	0,004
FAME	883	4 438	-	180	<3,0	0,006
bioetanol bezwodny	791 (20°C)	-	78,4	13-14	<3,0	0,378

Jako współrozpuszczalniki bioetanolu w oleju napędowym badano następujące alkohole: 2-etylo-1-heksanol, n-propanol, 2-propanol, 2-butanol. Podstawowe właściwości badanych alkoholi zestawiono w tabelicy 2.

Tabela 2

Właściwości fizykochemiczne współrozpuszczalników [3]

	Gęstość w 20°C, kg/m ³	Temp. wrzenia, °C	Temp. zapłonu, °C	Temp. samozapłonu, °C	Temp. topnienia, °C
2-etylo-1-heksanol	830	183-185	73	-	-76
2-butanol	810	99-102	24	390	-115
n-propanol	800	97,4	15	360	-126,5
2-propanol	785	82-83	12	425	-88

Metodyka badań

Badanie rozpuszczalności polegało na przygotowaniu w warunkach laboratoryjnych mieszanek o różnych udziałach objętościowych poszczególnych komponentów i przechowywaniu ich w szczelnie zamkniętych naczyniach przez 7 dni w temperaturze 22°C, 7 dni w temperaturze 15°C, a następnie 7 dni w temperaturze 5°C i okresowej ocenie wizualnej.

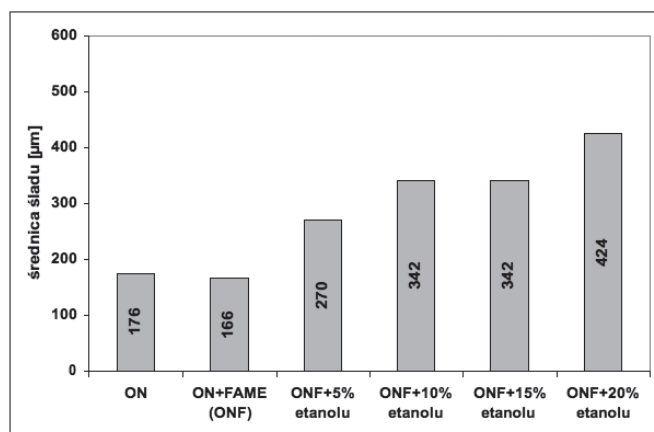
Badania właściwości smarnych przygotowanych mieszanek oleju napędowego z bioetanolem i współrozpuszczalnikami badano za pomocą aparatu o ruchu posuwisto-zwrotnym o wysokiej częstotliwości HFRR (*High Frequency Reciprocating Rig*) wg metodyki opisanej w krajowej normie [4] z pewnymi odstępstwami. Odstępstwa te spowodowane zostały specyfiką badanych mieszanek. Bioetanol wrze w temperaturze ok. 78°C. Wykonanie testu tarcowego zgodnie z normą, w temperaturze 60°C, mogłoby spowodować odparowanie znacznej części alkoholu z mieszanki i zmianę jej właściwości. Z tego względu testy tribologiczne wykonywano w temperaturze 25°C. W celu uniknięcia nadmiernego nagrzewania się cieczy roboczej i odparowywania bioetanolu na skutek tarcia, zastosowano zamknięte naczynie badawcze o pojemności zwiększonej do 10 cm³. Właściwości smarne badanych mieszanek określano na podstawie średniej średnicy śladów zużycia, obliczanej ze średnic zmierzonych równolegle i prostopadle do kierunku tarcia.

Oznaczanie lepkości kinematycznej w 40°C prowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 3104 [5]. Badania liczby cetanowej wykonano wg normy PN-EN ISO 5165 na silniku Waukesha, zwanym też silnikiem CFR (*Cooperative Fuel Research engine*) [6].

Wyniki badań

Wyniki obserwacji rozpuszczalności wykazały, że w badanym zakresie temperatur, mieszanki olej napędowy-bioetanol są klarowne i jednorodne tylko do 10% zawartości bioetanolu. Zatem wprowadzenie współrozpuszczalnika jest niezbędne. W przypadku układu olej napędowy-bioetanol-współrozpuszczalnik, stabilnymi okazały się mieszanki zawierające do 15% v/v bioetanolu absolutnego i od 5 do 10% v/v współrozpuszczalnika.

Jednym z istotnych parametrów oleju napędowego jest jego smarność. Zmiana składu chemicznego oleju, np. poprzez domieszkę tlenowego komponentu, może mieć wpływ na tę właściwość. Alkohol etylowy, w porównaniu do handlowego oleju napędowego, wykazuje znacząco gorszą smarność. W przypadku bioetanolu absolutnego, średnia średnica śladu wynosi 472 μm , zaś dla handlowego ON – 176 μm . Można zatem oczekiwać, że wprowadzenie bioetanolu do oleju pogorszy właściwości smarne mieszanki. Założenia te potwierdzają wyniki przeprowadzonych testów. Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe wyniki testów tribologicznych przeprowadzonych dla kompozycji oleju napędowego z estrami metylowymi kwasów tłuszczowych (5% v/v) oraz różną zawartością bezwodnego bioetanolu. Jak wynika z przedstawionych danych, wprowadzenie 5% v/v bioetanolu powoduje wzrost średnicy śladu o ponad 60%, w porównaniu z olejem napędowym lub olejem zawierającym FAME, zaś zwiększenie zawartości alkoholu do 20% v/v, skutkuje 2,5-krotnym wzrostem średnicy śladu.



Rys. 1. Wyniki testów tribologicznych ON, mieszanek ON z FAME i różną zawartością bezwodnego bioetanolu

Wzrost zużycia na skutek wzrostu zawartości alkoholu etylowego najprawdopodobniej jest spowodowany spadkiem lepkości. Lepkość paliwa ma istotne znaczenie przy smarowaniu układu paliwowego, zwłaszcza wyposażonego w rotacyjne pompy paliwa. Zbyt niska – może prowadzić do nadmiernego zużycia układu wtrysku paliwa. W tabelicy 3 zestawiono wyniki pomiaru lepkości kinematycznej mieszanek oleju napędowego z różną zawartością bioetanolu. Wskazują one, że ze wzrostem stężenia bioetanolu spada lepkość badanych układów, co koresponduje z testami tribologicznymi.

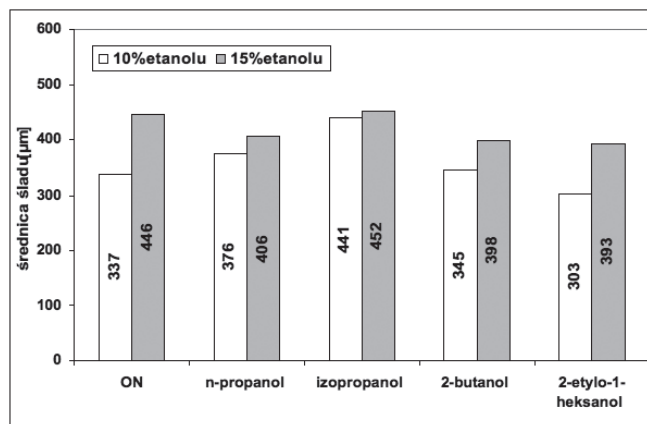
Tabela 3

Lepkość kinematyczna wybranych mieszanek oleju napędowego z bioetanolem

Skład mieszanki, %v/v	95 ON+5 FAME	100	95	90	85	80
	bioetanol	-	5	10	15	20
Lepkość kinematyczna w 40°C, mm ² /s		2 612	2 355	2 189	2 077	2 016

Na wielkość zużycia wpływa nie tylko ilość wprowadzonego do mieszanki alkoholu, ale także rodzaj zastosowanego współrozpuszczalnika. Na rysunku 2 przedstawiono wyniki testów smarnościowych mieszanek oleju napędowego z 10% v/v i 15% v/v bezwodnego bioetanolu oraz 5% v/v różnych współrozpuszczalników.

Jak wynika z przedstawionych danych (rys. 2), działanie badanych współrozpuszczalników układu się w podobnie, niezależnie od stężenia bioetanolu w paliwie. W obydwu układach olej napędowy-bioetanol, najgorsze właściwości smarne wykazuje mieszanka z izopropanolem, zaś najlepsze z 2-butanolem i 2-etylo-1-heksanolem.



Rys. 2. Wyniki testów tribologicznych mieszanek ON z bezwodnym bioetanolem (10 i 15%) oraz różnymi współrozpuszczalnikami (5%)

W przypadku mieszanek zawierających badane współrozpuszczalniki, ich lepkości są zbliżone (tab. 4), tylko mieszanka z 2-etylo-1-heksanolem charakteryzuje się nieco wyższą lepkością w odniesieniu do pozostałych.

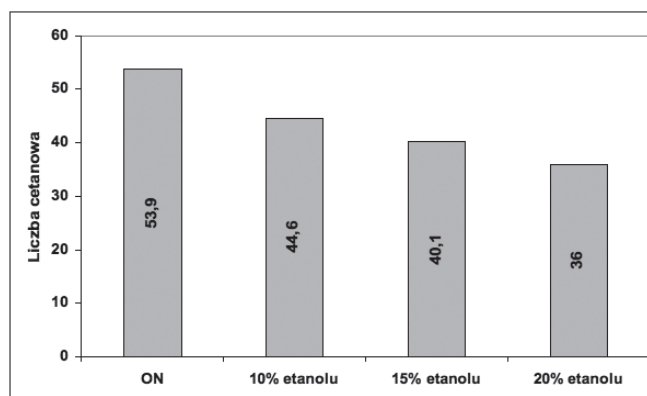
Tabela 4

Lepkość kinematyczna wybranych mieszanek oleju napędowego z bioetanolem i współrozpuszczalnikami

Mieszanka	Lepkość kinematyczna w 40°C, mm ² /s
ON 85% + bioetanol abs. 10% + n-propanol 5%	2 064
ON 85% + bioetanol abs. 10% + izopropanol 5%	2 057
ON 85% + bioetanol abs. 10% + 2-butanol 5%	2 077
ON 85% + bioetanol abs. 10% + 2-etylo-1-heksanol 5%	2 174

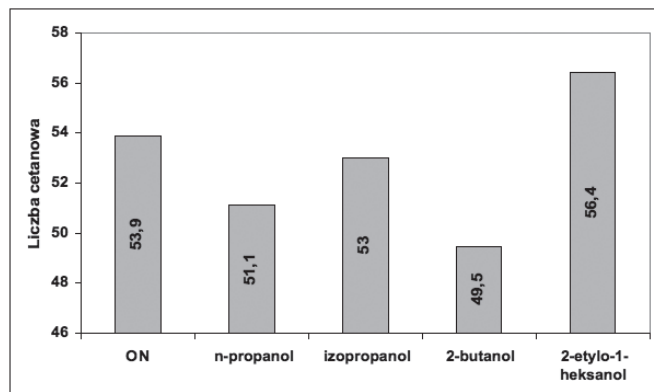
Na podstawie badań lepkości i testów tribologicznych stwierdzono, że rodzaj zastosowanego współrozpuszczalnika wpływa na właściwości smarne mieszanki. Zagadnienie smarności mieszanek oleju napędowego z alkoholami jest jeszcze słabo rozpoznane i wymaga przeprowadzenia bardziej szczegółowych badań.

Innym istotnym parametrem oleju napędowego jest liczba cetanowa. Jej wartość ma wpływ na możliwość rozruchu silnika, w tym rozruch w niskich temperaturach, emisje spalin, maksymalne ciśnienie sprężania, hałas powstający w czasie spalania oraz trwałość silnika. Wprowadzenie nowego komponentu do gotowego oleju może zmienić liczbę cetanową. Zgodnie z normą PN – EN 590 [7], dla paliw dieslowskich powinna ona wynosić minimum 51,0. Bezwodny bioetanol charakteryzuje się bardzo niską liczbą cetanową, w granicach 5-15 [8], dlatego dodany do oleju napędowego obniża jej wartość. Na rysunku 3 zaprezentowano zmianę liczby cetanowej oleju napędowego w zależności od zawartości bioetanolu.



Rys. 3. Wpływ zawartości bioetanolu w oleju napędowym na wartość liczby cetanowej

Ponieważ współrozpuszczalniki mogą także zmienić liczbę cetanową mieszanki, autorzy artykułu sprawdzili ich wpływ na ten parametr. W tym celu przygotowano mieszanki oleju napędowego z 10% v/v zawartością badanych alkoholi. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 4. Jak wynika z prezentowanych danych, spośród badanych współrozpuszczalników, tylko 2-etylo-1-heksanol podwyższa ten parametr.



Rys. 4. Wpływ zawartości 10% współrozpuszczalnika w oleju napędowym na wartość liczby cetanowej

Zbadano także liczbę cetanową mieszanek oleju napędowego z 10% zawartością bioetanolu i 5% współrozpuszczalnika. Najwyższą wartością liczby cetanowej charakteryzowała się mieszanka z 2-etylo-1-heksanolem, i wynosiła 49,7. Wyniki te wskazują, że przy 10% zawartości bioetanolu i 5% współrozpuszczalników, w mieszankach konieczne jest stosowanie dodatku typu *cetan improver*, podwyższającego wartość liczby cetanowej.

Wnioski

W wyniku prowadzonych badań stwierdzono, że w zakresie temperatur 5-22°C mieszanki olej napędowy-bioetanol są klarowne i jednorodnie tylko do 10% zawartości bioetanolu. W przypadku układu olej napędowy-bioetanol-współrozpuszczalnik, stabilność wykazują mieszanki zawierające do 15% v/v bioetanolu absolutnego i od 5 do 10% v/v współrozpuszczalnika.

Ze wzrostem stężenia bioetanolu w mieszankach spada lepkość kinematyczna układów, co przekłada się między innymi na pogorszenie właściwości smarnych. Obserwuje się także spadek liczby cetanowej.

Na właściwości smarne i wartość liczby cetanowej wpływa nie tylko zawartość bioetanolu, ale także rodzaj zastosowanego współrozpuszczalnika. Spośród badanych współrozpuszczalników najkorzystniejsze działanie na oba parametry wykazywał 2-etylo-1-heksanol.

Literatura

- Li D.-G., Zhen H., Xingcai L., Wu-Gao Z., Jian-Guang Y.: *Physico-chemical properties of ethanol-diesel blend fuel and its effect on performance and emissions of diesel engines*. Renewable Energy 2005, **30**, 967-976.
- Hansen A.C., Zhang Q., Lyne P.: *Ethanol-diesel fuel blends – a review*. Biore-source Technology 2005, **96**, 277-285.
- Karty charakterystyki substancji niebezpiecznych.
- PN-EN ISO 12156:2008. Ocena smarności z użyciem aparatu o ruchu posuwisto-zwrotnym wysokiej częstotliwości.
- PN-EN ISO 3104:2004. Przetwory naftowe. Ciecze przezroczyste i nieprzezroczyste. Oznaczanie lepkości kinematycznej i obliczanie lepkości dynamicznej.
- PN-EN ISO 5165:2003. Przetwory naftowe. Oznaczanie właściwości zapłonowych olejów napędowych. Metoda silnikowa oznaczania liczby cetanowej.
- PN-EN 590: 2010. Paliwa do pojazdów samochodowych. Oleje napędowe. Wymagania i metody badań.
- Odziemkowska M.: *Bioetanol jako komponent biopaliw do zasilania silników Diesla*. CHEMIK 2010, **64**, 5, 350-355.

Dr inż. Anna MATUSZEWSKA jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej w Warszawie (1993). Doktorat na Wydziale Mechanicznym Politechniki Krakowskiej (2008). Przez wiele lat była pracownikiem Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB w Radomiu. Obecnie pracuje w Przemysłowym Instytucie Motoryzacji w Warszawie na stanowisku adiunkta. Brała udział w wielu projektach badawczych, konferencjach krajowych i międzynarodowych. Jest współautorką ok. 30 publikacji w czasopismach krajowych i zagranicznych. Specjalność – tribochemia, biopaliwa.

Mgr inż. Małgorzata ODZIEMKOWSKA jest absolwentką Instytutu Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej (1991). Obecnie pracuje w Przemysłowym Instytucie Motoryzacji w Warszawie na stanowisku starszego specjalisty badawczo-technicznego. Brała udział w realizacji projektów badawczych w obszarze środków smarowych oraz biopaliw. Zainteresowania naukowe: komponowanie paliw, paliwa z odnawialnych źródeł energii, środki smarowe i eksploatacja maszyn. Współtwórca patentów w zakresie olejów sprężarkowych i turbinowych.

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla oraz Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Hutniczego - Oddział Karbochemii

zapraszają do udziału w konferencji

„KOKSOWNICTWO’2011”

która odbędzie się 21-23 września 2011 r.
w Wojskowym Zespole Wypoczynkowym w Zakopanem
ul. St. Nędzy Kubińca 101; 34-511 Kościelisko

Doroczna konferencja „Koksownictwo” stanowi forum wymiany najnowszej wiedzy i doświadczeń praktycznych branży koksowniczej oraz przemysłów kooperujących z koksownictwem. Optymalizacja systemów technologicznych, zintegrowane sterowanie i kontrola oraz bezpieczeństwo ekologiczne to wyzwania stojące dzisiaj przed branżą koksowniczą. W roku bieżącym obrady konferencji stanowią także podsumowanie półmetku realizacji Projektu „Inteligentna koksownia spełniająca wymagania najlepszej dostępnej techniki”.

Tematyka konferencji:

- międzynarodowy i krajowy rynek węgla koksowego i koksu
- możliwości poprawy jakości koksu wielkopieczowego i odlewniczego poprzez właściwe przygotowanie mieszanki wsadowej i obróbkę pozapiecową koksu
- działania modernizacyjne w zakresie techniki i technologii koksowania
- nowe trendy badania surowców i produktów procesu koksowania węgla
- badania związane z procesem koksowania węgla.

Kontakt:

www.ichpw.zabrze.pl