

INVESTIGATION OF IMPACTING OF AGING PROCESSES ON PROPERTIES OF BIODIESEL

Kazimierz Baczewski, Piotr Szczawiński

Military University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering
Gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warsaw 49, Poland

tel. +48 22 6839759; +48 22 6837384, fax: +48 22 6837370

e-mail: k.baczewski@wme.wat.edu.pl, p.szczawinski@wme.wat.edu.pl

Abstract

The paper presents the results of laboratory investigations of aging processes of the biodiesel such as rapeseed oil methylesters (RME) and their blends with hydrofining based diesel fuels. The influence of air, light, elevated temperature and the presence of water on the total acid number, kinematic viscosity at 40°C and low-temperature parameters (Cloud Point, Cold Filter Plugging Point and Pour Point) of the fuels was determined. The aging of fuel samples, acid number as a function of time and conditions of aging for evaluated samples of fuels, and Cold Filter Plugging Point (CFPP) of fuel samples aging at different conditions during 60 weeks are illustrated in the paper.

The least resistance to aging of rapeseed oil methylesters (RME) and hydrofining based diesel fuel was obtained. The aging influence dramatic increase in total acid number, little changes of the kinematic viscosity at 40°C and least changes of low-temperature parameters (Cloud Point, Cold Filter Plugging Point and Pour Point) of rapeseed oil methylesters (RME). The elevated temperature causes the largest impact on aging of rapeseed oil methylesters (RME). The aging of rapeseed oil methylesters (RME) is intensified in presence of water especially for long time of contact.

Keywords: combustion engines, alternative fuels, aging processes, biodiesel, Rapeseed Oil Methylesters (RME), diesel fuels, low-temperature parameters

BADANIE WPLYWU PROCESÓW STARZENIA NA ZMIANĘ WŁAŚCIWOŚCI BIODIESLA

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych procesów starzenia biopaliw (biodiesla), takich jak estry metylowe oleju rzepakowego (RME) i ich mieszanin z bazowym hydrorafinowanym olejem napędowym (HON). Określono wpływ powietrza, światła słonecznego, oddziaływania ciepła i obecności wody na zmianę liczby kwasowej, lepkości kinematycznej i parametrów niskotemperaturowych paliw (temperatury mętnienia, temperatury zablokowania zimnego filtra i temperatury płynięcia). Schemat starzenia próbek paliw, wpływ czasu i warunków starzenia na zmianę liczby kwasowej próbek badanych paliw, temperatura zablokowania zimnego filtra T_{ZFF} próbek paliw starzonych w różnych warunkach w ciągu 60 tygodni są zilustrowane w artykule.

Stwierdzono, że najbardziej podatny na starzenie były estry metylowe oleju rzepakowego (RME) i bazowy hydrorafinowany olej napędowy. W rezultacie starzenia następuje bardzo duży przyrost liczby kwasowej, małe zmiany lepkości kinematycznej i bardzo małe zmiany parametrów niskotemperaturowych (temperatury mętnienia, temperatury zablokowania zimnego filtra i temperatury płynięcia) estrów metylowych oleju rzepakowego (RME).

Najintensywniejsze starzenie estrów metylowych oleju rzepakowego (RME) powodują wymuszenia cieplne. Obecność wody intensyfikuje starzenie estrów metylowych oleju rzepakowego (RME), szczególnie przy długim czasie kontaktu.

Słowa kluczowe: silniki spalinowe, paliwa alternatywne, procesy starzenia, biodiesel, estry metylowe oleju rzepakowego (RME), oleje napędowe, parametry niskotemperaturowe

1. Wstęp

Coraz szersze zastosowanie do zasilania silników o zapłonie samoczynnym mają estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME). Są one stosowane jako paliwo samoistne (B100) lub jako domieszka do olejów napędowych pochodzenia naftowego (B10, B20, itp.) – bardzo często określa się takie paliwa jako biodiesel.

Estry metylowe kwasów tłuszczowych cechują się słabą odpornością na utlenianie, a to powoduje, że mają ograniczoną stabilność w czasie magazynowania. W rezultacie jakość FAME jako paliwa silnikowego lub mieszanin FAME z paliwami konwencjonalnymi (olejami napędowymi) ulega pogorszeniu na drodze dystrybucji: producent paliwa – użytkownik paliwa (zbiornik paliwa pojazdu lub innego urządzenia). Dlatego producenci, dystrybutorzy i użytkownicy biodiesla poświęcają dużo uwagi problemom ich utleniania (stabilności oksydacyjnej) podczas długotrwałego przechowywania (magazynowania).

W specjalistycznej literaturze [1, 2, 3, 4, 5, 6] dokładnie opisany jest przebieg procesu utleniania FAME oraz czynniki wpływające na przebieg tego procesu. Ustalono, że główną przyczyną ich utleniania jest obecność podwójnych wiązań w strukturze cząsteczek wchodzących w skład FAME. Stwierdzono, że na intensywność utleniania (starzenia się) FAME mają wpływ warunki magazynowania, obecność powietrza, ciepło, światło, obecność substancji katalizujących i inhibujących utlenianie [1, 2, 3, 8]. Rezultatem utleniania jest pogorszenie parametrów normatywnych estrów metylowych kwasów tłuszczowych, w tym: wzrost liczby kwasowej, lepkości, zawartości zanieczyszczeń, spowodowanych tworzeniem się żywic i osadów, które mogą powodować blokowanie przewodów i filtrów paliwa.

Dużo prac poświęcono metodom badań stabilności oksydacyjnej FAME [1, 7, 8, 9], gdyż metody stosowane do badania odporności na utlenianie ON pochodzących z przeróbki ropy naftowej nie są odpowiednie dla FAME. Znane są ogólne zasady poprawiania odporności biodiesla na utlenianie – najczęściej stosuje się modyfikację surowców do produkcji FAME (olejów roślinnych) [5] oraz dodawanie substancji antyutleniających. Stwierdzono [8], że antyutleniacze opóźniają proces utleniania FAME, ale mu nie zapobiegają.

Wyniki badań odporności na utlenianie estrów metylowych kwasów tłuszczowych produkowanych w Polsce przedstawiono w [7]. Najczęściej odporność na utlenianie (na starzenie) biodiesla bada się w warunkach normatywnych, które pozwalają tylko na prognozowanie procesów jego utleniania w rzeczywistych warunkach magazynowania i użytkowania. Mało jest badań, które uwzględniałyby jednoczesne oddziaływanie na biodiesla różnych wymuszeń i pozwalały na transformowanie wyników badań laboratoryjnych odporności na starzenie na warunki rzeczywiste. W niektórych opracowaniach, np. [5] wspomina się, że istnieje związek między stabilnością oksydacyjną FAME i ich mieszanin z olejami napędowymi a właściwościami niskotemperaturowymi – przy większej odporności FAME na utlenianie pogarszają się jego parametry niskotemperaturowe. Brak jest jednak wyników badań potwierdzających ilościowo istnienie takich relacji.

Najczęściej przedmiotem badań stabilności oksydacyjnej są FAME lub biodiesel w stanie czystym, tzn. nie zawierający żadnych dodatków uszlachetniających, w tym antyutleniających i depresatorów. Dlatego uznano za celowe wykonanie badań handlowego biodiesla, spełniającego wymagania normatywne dla tego rodzaju paliw (norma PN-EN 14214:2004) i zawierającego pełny zestaw dodatków uszlachetniających. Wykonano badania zmian wybranych parametrów biodiesla, w tym parametrów niskotemperaturowych, w rezultacie długotrwałych procesów starzenia.

2. Zakres i metodyka badań

Badaniom podlegały próbki następujących paliw:

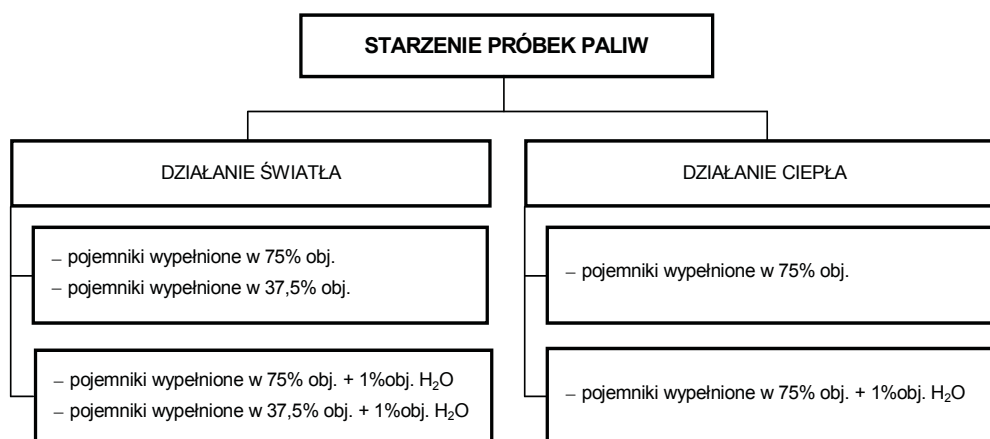
- handlowych estrów metylowych oleju rzepakowego (RME), spełniających wymagania normy PN-EN 14214:2004, zawierających w swoim składzie dodatki przeciwutleniające i dodatki poprawiające właściwości niskotemperaturowe;
- handlowego oleju napędowego gatunku D (OND) z pełnym pakietem dodatków uszlachetniających, spełniającego wymagania normy PN-EN 590:2006;
- bazowego hydrorafinowanego oleju napędowego (HON), nie zawierającego żadnych dodatków uszlachetniających;

- mieszaniny HON i RME, zawierające odpowiednio 1%, 5% i 20% RME.

Ogółem badaniom podlegało 6 rodzajów próbek paliw.

Celem badań było określenie wpływu rodzaju paliwa i procesu starzenia na zmianę wybranych parametrów, w tym parametrów niskotemperaturowych badanych paliw. Proces starzenia wymuszano oddziaływaniem światła słonecznego, ciepła oraz obecnością wody.

Badane próbki paliw utrzymywano w szklanych butlach o pojemności 2 dm³, wypełnionych w 75% oraz 37,5% objętości. Taki sam zestaw pojemników dla poszczególnych próbek paliw wykonano dla paliw bez oraz z dodatkiem 1% obj. wody. Pojemniki były zamknięte, tzn. nie było wymiany powietrza (mieszaniny par paliwa i powietrza) znajdującego się nad warstwą paliwa w pojemniku. Tak przygotowane zestawy podzielono na dwie grupy, z których jedną utrzymywano w temperaturze 20...30°C i poddawano działaniu naturalnego oświetlenia słonecznego, drugą umieszczono w zamkniętej komorze ciepła, w której utrzymywano stałą temperaturę równą 50±3°C. Po upływie 15 i 60 tygodni pojemniki otwierano i pobierano próbki paliw do badań parametrów funkcjonalnych (następowała wtedy wymiana powietrza w przestrzeni gazowej pojemnika). Schemat procesów starzenia próbek paliw przedstawiono na rys. 1



Rys. 1. Schemat starzenia próbek paliw
Fig. 1. The aging of fuel samples

Badano następujące parametry próbek paliw w stanie wyjściowym (świeżych) i po określonym czasie starzenia:

- temperaturę zablokowania zimnego filtra (T_{ZZF}) wg metodyki PN-EN 116:2001,
- temperaturę mętnienia (T_M) wg metodyki PN-ISO 3015:1997,
- temperaturę płynięcia (T_P) wg metodyki PN-ISO 3016:2005,
- lepkość kinematyczną w temperaturze 40°C (v_{40}) wg metodyki PN-EN ISO 3104:2004,
- liczbę kwasową (LK) wg metodyk PN-EN 14104:2004 oraz PN-C-04049:1988.

Podstawowe parametry próbek badanych paliw (w stanie wyjściowym, przed starzeniem) przedstawiono w tab. 1.

3. Wyniki badań i ich analiza

Pierwszym symptomem starzenia się badanych próbek paliw była zmiana ich barwy – od jasnobrązowej po kilku tygodniach starzenia, do brązowej i ciemno brązowej po kilkudziesięciu tygodniach starzenia. Na dnie i ściankach naczyń, w których starzono próbki paliw przez 60 tygodni, obserwowano występowanie luźnych, bardzo drobno zdyspergowanych cząstek organicznych w przypadku HON, OND oraz mieszanin HON i RME.

Miarą intensywności i stopnia zesterzenia badanych próbek paliw była zmiana wartości lepkości kinematycznej w temperaturze 40°C (v_{40}) oraz wartości liczby kwasowej (LK). Spośród wszystkich badanych próbek paliw w stanie wyjściowym największą wartość LK miał RME

(tab. 2). Była ona większa ok. 3 razy niż liczba kwasowa oleju napędowego handlowego i ok. 6 razy większa niż liczba kwasowa HON-u. Także większe bezwzględne wartości LK we wszystkich wariantach starzenia miały miejsce dla RME, najmniejsze dla HON i nieco większe dla OND (ale zbliżone dla HON). Wartości liczby kwasowej zwiększają się wraz z czasem trwania procesu starzenia dla wszystkich badanych próbek paliw.

Tab. 1. Podstawowe parametry próbek badanych paliw
Tab. 1. Basic parameters of investigating fuels

Parametr	Jm	Wymagania dla FAME wg PN-EN 14214:2004	RME	HON	OND	Wymagania dla ON wg PN-EN 590:2006
Indeks cetanowy	–	b.w.	–	50,0	51,8	min. 46,0
Gęstość w temperaturze 15°C	kg/m ³	860–900	880	841	832	820–845
Lepkość w temperaturze 40°C	mm ² /s	3,5–5,0	4,50	4,90	2,69	2,0–4,5
Zawartość siarki	mg/kg	max. 10	5,1	21,0	10,0	max. 50
Temperatura zapłonu	°C	min. 120	176	78	63	min. 55
Badanie działania korodującego na miedz (w temp. 50°C, 3 godz.)	stopień korozji	max. 1	1	1	1	max. 1
Całkowita zawartość zanieczyszczeń mechanicznych	mg/kg	max. 24	12	11	14	max. 24
Liczba kwasowa	mg KOH/g	max. 0,50	0,30	0,05	0,09	b.w.
Skład frakcyjny:						
– do temperatury 250°C destyluje	% obj.	b.w.	–	14	36	max. 65
– do temperatury 350°C destyluje	% obj.	b.w.	87	92	98	min. 85
– 95% destyluje do temperatury	°C	b.w.	n.b.	356	339	max. 360
Temperatura mętnienia	°C	b.w.	–5,7	2,7	–12,6	w zależności od warunków klimatycznych
Temperatura zablokowania zimnego filtra	°C	w zależności od warunków klimatycznych	–17	3	–16	
Temperatura płynięcia	°C	b.w.	<–36	0	–27	b.w.
b.w. – brak wymagań						

Miarą intensywności i stopnia zesterzenia badanych próbek paliw była zmiana wartości lepkości kinematycznej w temperaturze 40°C oraz wartości liczby kwasowej. Spośród wszystkich badanych próbek paliw w stanie wyjściowym największą wartość liczby kwasowej miał RME (tab. 2). Była ona większa ok. 3 razy niż liczba kwasowa oleju napędowego handlowego i ok. 6 razy większa niż liczba kwasowa HON-u. Większe bezwzględne wartości LK we wszystkich wariantach starzenia miały miejsce dla RME, najmniejsze dla HON i nieco większe dla OND (ale zbliżone dla HON). Wartości liczby kwasowej zwiększały się wraz z czasem trwania procesu starzenia dla wszystkich badanych próbek paliw.

Największy przyrost wartości liczby kwasowej (najintensywniejsze starzenie) RME powodowały wymuszenia cieplne (starzenie w temperaturze 50°C), a następnie obecność większej objętości powietrza nad warstwą próbki paliwa. Daje to pewne wskazówki praktyczne, np. stosując biodiesla do zasilania silników z układem Common Rail, w którym paliwo podlega intensywniejszym wymuszeniom cieplnym, należy się liczyć ze wzrostem LK paliwa, a to może zwiększać jego agresywność korozyjną. Natomiast w przypadku paliw węglowodorowych największy przyrost LK zaobserwowano dla próbek starzonych przy większej obecności powietrza, a mniejszy przy wymuszeniu cieplnym. Obecność wody powodowała wzrost liczby kwasowej dla wszystkich próbek paliw i dla wszystkich warunków starzenia. Starzenie mieszanin HON i RME było tym intensywniejsze im większa była zawartość RME w takiej mieszaninie.

Bardzo istotnie na intensywność przyrostu liczby kwasowej wpływa czas oddziaływania wymuszeń (rys. 2). Intensywność starzenia w temperaturze 50°C handlowego RME jest taka sama, jak handlowego OND, ale przy oddziaływaniu większej ilości powietrza w temperaturze ~25°C. Jednak bezwzględne wartości liczby kwasowej i jej przyrost dla RME są kilka razy większe niż dla OND. O ile w początkowym okresie starzenia obecność wody nie wpływa na zmianę LK obu paliw, to w miarę wzrostu czasu starzenia obecność wody powoduje prawie dwukrotny wzrost liczby kwasowej dla RME, a tylko niewielki przyrost LK dla oleju napędowego. Ciągły przyrost wartości LK wraz ze wzrostem czasu starzenia potwierdza stwierdzenia [8], że antyutleniacze mogą tylko opóźnić proces starzenia biodiesla (a także ON), ale mu nie zapobiegają.

Tab. 2. Zmiana wartości liczby kwasowej próbek paliw w zależności od warunków i czasu starzenia, mg KOH/g
Tab. 2. Total acid number of the fuel samples for various conditions and time of aging, mg/KOH/g

Lp.	Warunki starzenia	Czas starzenia, [tygodnie]	OND	HON	RME	HON		
						+1% RME	+5% RME	+20% RME
1.	Próbki w stanie wyjściowym	0	0,09	0,05	0,30	0,05	0,06	0,11
2.	Promieniowanie słoneczne, wypełnienie pojemnika 37,5%	15	0,15	0,10	0,34	0,11	0,23	0,26
		60	0,36	0,14	0,44	0,17	0,42	0,51
3.	Promieniowanie słoneczne, wypełnienie pojemnika 75%	15	0,12	0,09	0,33	0,08	0,11	0,13
		60	0,14	0,09	0,49	0,19	0,17	0,16
4.	Temperatura 50°C, wypełnienie pojemnika 75%	15	0,10	0,08	0,43	0,06	0,07	0,13
		60	0,12	0,18	0,74	0,07	0,09	0,22
5.	Promieniowanie słoneczne, wypełnienie pojemnika 37,5% + 1% H ₂ O	15	0,15	0,09	0,37	0,10	0,17	0,21
		60	0,42	0,14	0,69	0,24	0,25	0,43
6.	Promieniowanie słoneczne, wypełnienie pojemnika 5% + 1% H ₂ O	15	0,11	0,07	0,37	0,07	0,08	0,13
		60	0,13	0,07	0,49	0,09	0,12	0,16
7.	Temperatura 50°C, wypełnienie pojemnika 75% + 1% H ₂ O	15	0,10	0,06	0,42	0,06	0,07	0,12
		60	0,11	0,06	1,09	0,07	0,09	0,24

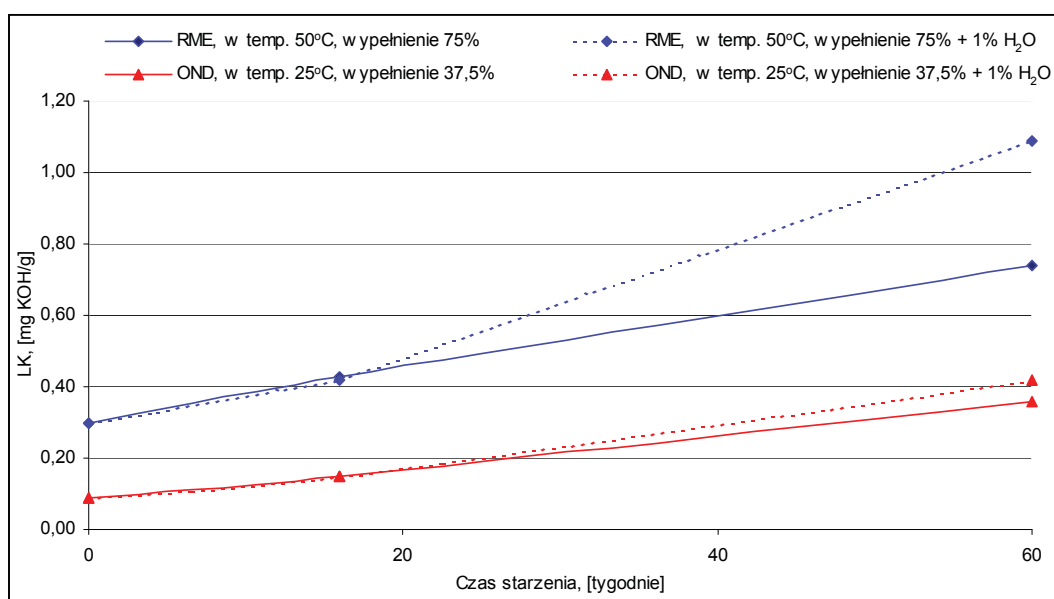
Badane próbki paliw miały zróżnicowane wartości lepkości kinematycznej ν_{40} w stanie wyjściowym i różna była zmiana tego parametru w rezultacie procesów starzenia (tab. 3). Próbki RME, HON i ich mieszanin miały zbliżone wartości lepkości kinematycznej w stanie wyjściowym, w zakresie 4,50 mm²/s (HON) – 4,90 mm²/s (RME). Natomiast olej napędowy handlowy miał lepkość kinematyczną dwa razy mniejszą (2,69 mm²/s). W rezultacie procesów starzenia nastąpił niewielki przyrost lepkości kinematycznej wszystkich badanych próbek (tab. 3), w granicach od 1 do 5%, za wyjątkiem próbek OND, w których stwierdzono przyrost lepkości kinematycznej o 15–27% po 16 tygodniach starzenia (w próbkach nie zawierających wody). Największy przyrost lepkości kinematycznej miały próbki starzone w temperaturze otoczenia przy większym dostępie powietrza (w pojemnikach wypełnionych do 37,5% objętości). Obecność wody nie miała wpływu na zwiększenie lepkości kinematycznej RME i HON oraz ich mieszanin. Jedynie próbki OND (o najmniejszej lepkości) po 16 tygodniach starzenia bez obecności wody miały największy przyrost lepkości kinematycznej. Ale po 60 tygodniach starzenia przyrost lepkości kinematycznej był taki sam, jak dla pozostałych próbek paliw, co trudno wyjaśnić.

Nieznaczny przyrost lepkości kinematycznej próbek paliw i biodiesla w procesach starzenia, przy bardzo dużym przyroście liczby kwasowej oznacza, że w rezultacie procesów starzenia zarówno RME, jak i olejów napędowych pochodzenia naftowego, tworzą się głównie produkty starzenia o charakterze kwasów, a w mniejszej ilości powstają produkty starzenia o charakterze żywic i innych związków o dużej masie cząsteczkowej. Świadczyła o tym także mała ilość

osadów, które wydzielały się na dnie i ściankach pojemników zawierających starzone próbki paliw oraz bardzo małe wymiary cząstek tworzących te osady. Osady te cechowała też mała przyczepność do ścianek naczyń, w których realizowano procesy starzenia badanych próbek paliw.

Taki przebieg procesów starzenia (powstawanie niewielkiej ilości żywic i innych substancji stałych) powoduje, że nie należy się spodziewać zmiany właściwości niskotemperaturowych badanych paliw. Potwierdziły to wyniki badań wartości temperatur: mętnienia (T_M), płynięcia (T_P) i zablokowania zimnego filtra (T_{ZZF}). Wartości tych temperatur po procesach starzenia próbek paliw były praktycznie takie same, jak dla próbek w stanie wyjściowym. Temperatura zablokowania zimnego filtra bazowego hydorafinowanego oleju napędowego (HON) po 60 tygodniach starzenia obniżyła się o 2–3°C (rys. 3), co oznacza poprawę właściwości niskotemperaturowych tego paliwa (niezależnie od warunków starzenia). Podobny efekt zaobserwowano dla handlowego oleju napędowego (OND). Natomiast w rezultacie starzenia T_{ZZF} RME wzrosła o 1–2°C (rys. 3), czyli nastąpiło niewielkie pogorszenie właściwości niskotemperaturowych tego paliwa. Mieszanki HON i RME praktycznie nie zmieniły wartości T_{ZZF} – jej obniżenie dla HON jest kompensowane wzrostem dla RME.

Wymagania normy PN–EN 116:2001 obligują usunięcie zanieczyszczeń stałych z próbek paliw, dla których bada się temperaturę zablokowania zimnego filtra. Oznacza to, że w takim teście określa się tylko wpływ składu chemicznego na właściwości niskotemperaturowe paliwa. Obecne w paliwie cząstki zanieczyszczeń stałych osadzając się na filtrze, powodują blokowanie jego porów i tym samym powodują, że dla takiej próbki otrzymuje się wyższą wartość T_{ZZF} niż dla próbki, z której uprzednio usunięto zanieczyszczenia stałe.



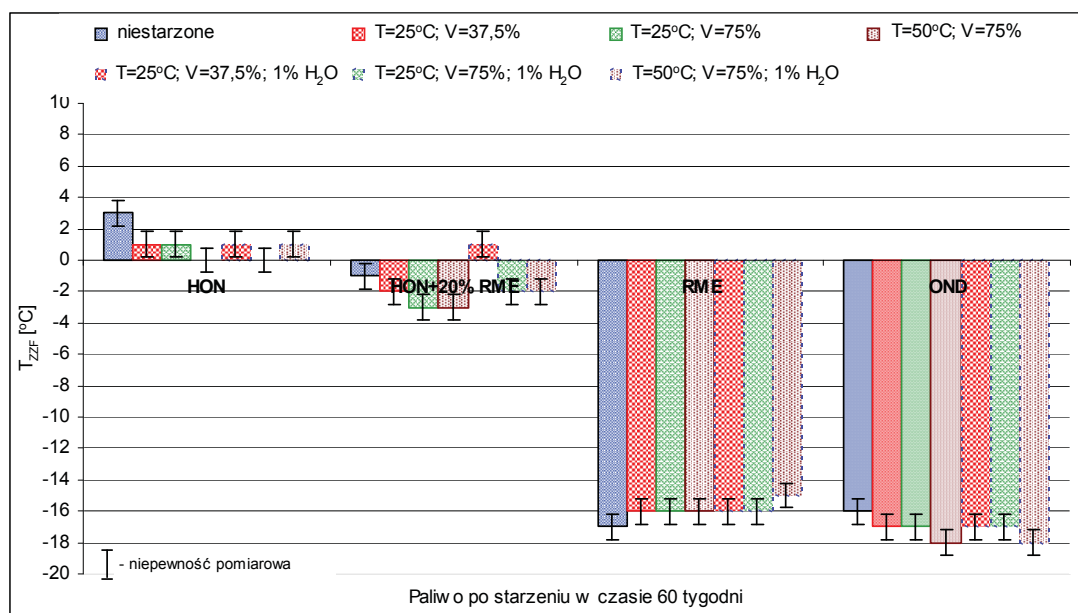
Rys. 2. Wpływ czasu i warunków starzenia na zmianę liczby kwasowej próbek badanych paliw
Fig. 2. Acid number as a function of time and conditions of aging for evaluated samples of fuels

Taki przebieg procesów starzenia (powstawanie niewielkiej ilości żywic i innych substancji stałych) powoduje, że nie należy się spodziewać zmiany właściwości niskotemperaturowych badanych paliw. Potwierdziły to wyniki badań wartości temperatur: mętnienia (T_M), płynięcia (T_P) i zablokowania zimnego filtra (T_{ZZF}). Wartości tych temperatur po procesach starzenia próbek paliw były praktycznie takie same, jak dla próbek w stanie wyjściowym. Temperatura zablokowania zimnego filtra bazowego hydorafinowanego oleju napędowego (HON) po 60 tygodniach starzenia obniżyła się o 2–3°C (rys. 3), co oznacza poprawę właściwości niskotemperaturowych tego paliwa (niezależnie od warunków starzenia). Podobny efekt zaobserwowano dla handlowego oleju napędowego (OND). Natomiast w rezultacie starzenia T_{ZZF} RME wzrosła o 1–2°C (rys. 3), czyli nastąpiło niewielkie pogorszenie właściwości

niskotemperaturowych tego paliwa. Mieszanki HON i RME praktycznie nie zmieniły wartości T_{ZZF} – jej obniżenie dla HON jest kompensowane wzrostem dla RME.

Tab. 3. Lepkość kinematyczna w 40°C próbek paliw w zależności od warunków i czasu starzenia, mm^2/s
Tab. 3. Kinematic viscosity at 40°C of the fuel samples for various conditions and time of aging, mm^2/s

Lp.	Warunki starzenia	Czas starzenia, [tygodnie]	OND	HON	RME	HON		
						+1% RME	+5% RME	+20% RME
1.	Próbki w stanie wyjściowym	0	2,69	4,90	4,50	4,89	4,83	4,72
2.	Promieniowanie słoneczne, wypełnienie pojemnika 37,5%	15	3,45	4,96	4,76	5,01	5,01	4,76
		60	2,77	5,16	4,68	5,15	5,02	4,97
3.	Promieniowanie słoneczne, wypełnienie pojemnika 75%	15	3,32	4,94	4,65	5,00	4,93	4,67
		60	2,70	5,04	4,65	5,14	4,86	4,70
4.	Temperatura 50°C, wypełnienie pojemnika 75%	15	3,12	4,92	4,74	4,98	4,88	4,68
		60	2,69	4,96	4,63	5,03	4,85	4,74
5.	Promieniowanie słoneczne, wypełnienie pojemnika 37,5% + 1% H ₂ O	15	2,79	4,99	4,80	5,02	4,96	4,81
		60	2,81	5,05	4,75	5,18	5,04	4,91
6.	Promieniowanie słoneczne, wypełnienie pojemnika 75% + 1% H ₂ O	15	2,76	4,89	4,67	4,95	4,90	4,69
		60	2,73	4,95	4,57	5,07	4,92	4,79
7.	Temperatura 50°C, wypełnienie pojemnika 75% + 1% H ₂ O	15	2,77	4,93	4,64	4,91	4,89	4,65
		60	2,73	5,02	4,59	5,07	4,91	4,75



Rys. 3. Temperatura zablokowania zimnego filtra T_{ZZF} próbek paliw starzonych w różnych warunkach w ciągu 60 tygodni

Fig. 3. Cold Filter Plugging Point (CFPP) of fuel samples aging at different conditions during 60 weeks

Wymagania normy PN-EN 116:2001 obligują usunięcie zanieczyszczeń stałych z próbek paliw, dla których bada się temperaturę zablokowania zimnego filtra. Oznacza to, że w takim teście określa się tylko wpływ składu chemicznego na właściwości niskotemperaturowe paliwa. Obecne w paliwie cząstki zanieczyszczeń stałych osadzając się na filtrze, powodują blokowanie jego porów i tym samym powodują, że dla takiej próbki otrzymuje się wyższą wartość T_{ZZF} niż dla próbki, z której uprzednio usunięto zanieczyszczenia stałe.

Aby potwierdzić taką możliwość, wykonano dla porównania badania T_{ZZF} próbek paliw bez uprzedniej filtracji, czyli zawierających zawieszane stałe produkty starzenia. Otrzymane dla takich (zanieczyszczonych) próbek wartości T_{ZZF} były tylko nieznacznie różne niż dla próbek bez zanieczyszczeń. Oznacza to, że powstające w handlowym RME stałe produkty starzenia są tak drobno zdyspergowane, że nie są zatrzymywane przez filtr stanowiska badawczego T_{ZZF} , nie powodują blokowania porów filtru, a to nie zmienia warunków przepływu paliwa przy obniżonej temperaturze.

4. Wnioski

1. Mimo obecności dodatków przeciwutleniających handlowe estry metylowe oleju rzepakowego ulegają starzeniu intensywniej niż bazyowy hydrorafinowany olej napędowy (bez dodatków) i handlowy olej napędowy (z dodatkami przeciwutleniającymi).
2. W procesie starzenia RME, olejów napędowych i mieszanin RME z bazyowym hydrorafinowanym olejem napędowym powstaje najwięcej substancji o charakterze kwaśnym oraz żywicznym. Powoduje to wzrost wartości liczby kwasowej takiego biodiesla. Największy przyrost wartości liczby kwasowej miał miejsce dla estrów metylowych oleju rzepakowego.
3. Najintensywniejsze starzenie handlowych estrów metylowych oleju rzepakowego powodują wymuszenia cieplne (podwyższona temperatura), a w drugiej kolejności kontakt z powietrzem. Natomiast dla olejów napędowych kolejność tych czynników jest odwrotna.
4. W podobnych warunkach starzenia przyrost liczby kwasowej estrów metylowych oleju rzepakowego zawierających dodatki jest większy niż przyrost liczby kwasowej bazyowego hydrorafinowanego oleju napędowego (HON) oraz handlowego oleju napędowego (OND).
5. Starzenie handlowego RME (z dodatkami przeciwutleniającymi) i jego mieszanin z bazyowym hydrorafinowanym olejem napędowym powoduje tylko niewielki przyrost lepkości kinematycznej i praktycznie nie wpływa na zmianę parametrów nikotemperaturowych biodiesla.
6. Obecność wody intensyfikuje proces starzenia estrów metylowych oleju rzepakowego, szczególnie przy długim czasie kontaktu.

Literatura

- [1] Dunin, R. O., *Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel)*, Fuel Processing Technology, Vol. 86, pp. 1071–1085, 2005.
- [2] Knothe, G., *Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters*, Fuel Processing Technology, Vol. 86, pp. 1059–1070, 2005.
- [3] Graboski, M. S., McCormick, R. L., *Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines*, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 24, pp. 125–164, 1998.
- [4] Shaine Tyson, K., *Biodiesel Handling and Use Guidelines*, US Department of Energy, September 2001.
- [5] Kinney, A. J., Clemente, T. E., *Modifying soybean oil for enhanced performance in biodiesel blends*, Fuel Processing Technology, Vol. 86, pp. 1137–11147, 2005.
- [6] Baczewski, K., Kałdoński, T., *Paliwa do silników o zapłonie samoczynnym*, WKiŁ, Warszawa, 2004.
- [7] Majoch, A. L., *Średnie destylaty biopaliwowe do silników z zapłonem samoczynnym wybrane aspekty dystrybucji i magazynowania*, Przemysł Chemiczny, nr 85/12, s. 1616–1619, 2006.
- [8] Knothe, G., *Some aspects of biodiesel oxidative stability*, Fuel Processing Technology, Vol. 88, pp. 669–677, 2007.
- [9] Mc Cormick, R. L., Ratcliff, M., Moens, L., Lawrence, R., *Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests*, Fuel Processing Technology, Vol. 88, pp. 651–657, 2007.