

Wpływ dodatków antyoksydacyjnych na stabilność paliw do silników ZS poddanych działaniu miedzi

Impact of antioxidant additives on the stability of fuels for diesel engines exposed to copper

Dariusz Sacha

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Niniejszy artykuł dotyczy oceny stabilności oksydacyjnej paliwa do silników z zapłonem samoczynnym B7 (oleju napędowego z zawartością FAME do 7%) z dodatkami antyutleniającymi w dynamicznym kontakcie z miedzią metaliczną. Paliwo B7 może być stosowane w każdym silniku wysokoprężnym bez dodatkowych modyfikacji. Jest ono mniej uciążliwe dla środowiska naturalnego niż czysty olej napędowy z ropy naftowej, ponieważ w części pochodzi ze źródeł odnawialnych. Jediną wadą paliw z zawartością bioestrów i biodiesli jest to, że są one podatne na utlenianie, które może wywołać polimeryzację bioestru, tworząc nierozpuszczalne osady, blokujące filtry paliwowe. Kwaśne produkty reakcji utleniania bioestrów mogą powodować korozję układu napędowego. Stabilność oksydacyjna jest podstawową właściwością eksploatacyjną oznaczaną obecnie dla paliw do silników wysokoprężnych z zapłonem samoczynnym. Zbyt niska stabilność oksydacyjna paliwa stanowi główną przyczynę niespełnienia wymagań normy PN-EN 590 + A1:2017-06. Europejska norma dotycząca paliw do silników z zapłonem samoczynnym PN-EN 590 + A1:2017-06 wymaga określenia stabilności oksydacyjnej w 110°C metodą Rancimat (PN-EN 15751). Minimalny czas indukcji to 20 godzin. W artykule przedstawiono stanowisko badawcze do oceny skuteczności działania dodatków antyoksydacyjnych w paliwach poddanych działaniu miedzi. Dynamiczny kontakt paliwa do silników o zapłonie samoczynnym zawierającego bioestry z metaliczną miedzią wielokrotnie przyspiesza proces utleniania, potwierdzając fakt, że ma ona katalityczny wpływ na stabilność oksydacyjną tego paliwa. Przedstawiono wyniki badań wpływu miedzi na stabilność oksydacyjną paliw z zawartością FAME powyżej 2% z różnymi dodatkami antyutleniającymi. Wykazano zależność stabilności oksydacyjnej paliwa od rodzaju zastosowanego dodatku zapobiegającego zbyt szybkiemu utlenianiu, jego stężenia i czasu dynamicznego kontaktu z miedzią metaliczną. Podobną zależność wykazano dla deaktywatorów metali dodawanych do paliw do silników z zapłonem samoczynnym.

Słowa kluczowe: stabilność oksydacyjna, kontakt dynamiczny, miedź, biodiesel.

ABSTRACT: This article concerns assessing the oxidative stability of diesel fuel with FAME and antioxidant additives in dynamic contact with metallic copper. Biodiesel fuel is considered as a better fuel from the environmental point of view compared to petroleum diesel because it is renewable, non-toxic in nature and essentially free of sulphur and aromatics and can be used in any diesel engine without modification. One drawback of biodiesel is that it is susceptible to oxidation which can induce polymerization of esters and can form insoluble gums and sediments which are known to cause fuel filter plugging. Oxidative stability is the basic operational property currently determined for compression-ignition diesel fuels. Excessively low oxidative stability of the fuel is the main reason for not meeting the requirements of PN-EN 590 + A1:2017-06. The European diesel standard EN 590 calls for determining oxidation stability at 110°C with a minimum induction time of 20 h according to the Rancimat method (PN-EN 15751). The article presents the research station for assessing the effectiveness of antioxidant additives in fuels treated with copper. The study examined the effect of copper on the oxidative stability of biofuels with various antioxidant additives. The results of the influence of copper on the oxidative stability of biofuels with various antioxidant additives are presented. The dynamic contact of fuel containing bioesters with copper repeatedly accelerates the oxidation process confirming the fact that it has a catalytic effect on oxidative stability. The results of studies on the influence of copper on the oxidative stability of fuels with FAME content above 2% with various antioxidant additives are presented. The relationship between oxidative stability and the type of additive used to prevent excessively rapid oxidation, its concentration and the time of dynamic contact with fuel have been demonstrated. A similar relationship was demonstrated for metal deactivators added to diesel fuel.

Key words: oxidation stability, dynamic contact, copper, biodiesel.

Autor do korespondencji: D. Sacha, e-mail: dariusz.sacha@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 7.01.2020 r. Zatwierdzono do druku: 01.06.2020 r.

Wprowadzenie

Silniki spalinowe stanowią obecnie podstawę napędu różnego rodzaju maszyn i środków transportu. Niebywałe zalety silników spalinowych, związane z niezawodnością, sprawnością ogólną, niewielkimi rozmiarami zależnymi od mocy, szybką gotowością do pracy, jak też z łatwością obsługi i uruchomienia, spowodowały ich gwałtowny rozwój na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat. Prognozy rynkowe z początku XXI wieku mówiły, że liczba produkowanych i sprzedawanych pojazdów i urządzeń mechanicznych wyposażonych w silniki spalinowe będzie wzrastała (Monaghan, 2000; Wernecke et al., 2006). Pomimo wprowadzania obecnie nowych rozwiązań technologicznych należy domniemywać, że ta tendencja będzie się utrzymywać jeszcze przez wiele lat.

Silniki spalinowe oprócz wielu zalet mają również wady, które obecnie, w dobie globalnego nacisku na ochronę środowiska, wysuwają się na pierwszy plan. Silniki spalinowe, a dokładniej ich eksploatacja, mają bardzo niekorzystny wpływ na środowisko naturalne. Związane jest to głównie z emisją szkodliwych związków zawartych w spalinach powstałych w procesie spalania paliw wytwarzanych z nieodtwarzalnych źródeł energii. Dodatkowo dochodzą jeszcze hałas, niekontrolowane wycieki płynów eksploatacyjnych i cały proces recyklingu po wycofaniu ich z eksploatacji (Ambrozik, 2012).

W wielu krajach można zaobserwować silny nacisk legislacyjny w kierunku ograniczenia emisji uciążliwych dla środowiska naturalnego związków chemicznych zawartych w spalinach.

Wszelkie obecnie prowadzone działania zmierzają do poprawy parametrów ekologicznych i eksploatacyjnych silników spalinowych.

Wprowadzanie przez państwa kładące nacisk na ochronę środowiska bardzo rygorystyczne limity zawarte w normach emisji spalin dla pojazdów silnikowych stały się impulsem do wielu zmian. Pod wpływem regulacji prawnych, polityki energetycznej, jak również presji konsumentów pojazdy mechaniczne, a zwłaszcza ich silniki oraz przeznaczone do nich paliwa, ewoluują, aby spełnić surowe wymagania dotyczące zużycia paliwa i emisji spalin.

Zmiany te motywowane są również innymi, nierzadko sprzecznymi czynnikami, jak choćby wspieraniem lokalnej gospodarki, niezależnością energetyczną, chęcią zmniejszenia emisji do atmosfery pyłów zawieszonych oraz tlenków węgla.

Kładzie się także nacisk na minimalizację emisji związków szkodliwych do atmosfery i poprawienie sprawności samego silnika, co przekłada się na zmniejszenie zużycia paliwa. Trendy te mają dominujący wpływ na zmiany konstrukcyjne silników i na technologie produkcji paliw (Idzior, 2006).

Konstrukcje obecnie stosowanych silników spalinowych w sposób bardzo znaczący różnią się od swych protoplastów.

Pierwsze silniki Diesla miały sprawność ogólną na poziomie 26%. Współczesne silniki z pojemności skokowej 1 litra uzyskują moc około 60 kW, co daje sprawność na poziomie 50%.

Optymalizacja procesu spalania paliwa w silniku o zapłonie samoczynnym przy wieloetapowym wtrysku paliwa węglowodorowego oraz paliwa z udziałem biokomponentów w systemie *common rail* wyznacza obecnie główne kierunki prac badawczych w zakresie technologii biopaliw oraz rozwoju konstrukcji silników, w tym układu zasilania paliwem. Wynika to z faktu, że przebieg spalania mieszanki w przestrzeni roboczej silnika decyduje o jego sprawności użytkowej i pozytywnym efekcie ekologicznym (Stanik et al., 2018).

Wyżej wymienione czynniki mają znaczący wpływ na skład oraz źródła pozyskiwania paliwa. Rośnie wykorzystanie paliw odnawialnych, zmniejsza się zawartość siarki. Zmieniające się kompozycje paliwowe wymagają używania nowych dodatków, które opracowywane są i stosowane w celu wyeliminowania negatywnych skutków zmian w składzie paliw do silników z zapłonem samoczynnym.

Kluczowym czynnikiem umożliwiającym zmiany w budowie silników oraz w opracowywaniu nowych kompozycji paliwowych jest skuteczny rozwój technologii dodatków do paliw, który pozwoli na produkcję i bezpieczną dystrybucję wysokiej jakości paliw zapewniających optymalną wydajność silnika.

Rola dodatków do paliw wprowadzanych na etapie komponowania paliwa handlowego jest nie do przecenienia. Obecnie produkowane paliwa do silników z zapłonem samoczynnym mają zdecydowanie odmienny skład w porównaniu do paliw wytwarzanych jeszcze kilkadziesiąt lat temu. W ostatnim czasie w oleju napędowym drastycznie obniżono zawartość siarki. Większość obecnie istniejących paliw do silników ZS ma w swoim składzie do 7% estrów wyższych kwasów tłuszczowych (FAME). Zmiany te wymogły opracowanie nowych dodatków paliwowych, których stosowanie jest niezbędne w celu rozwiązania specyficznych problemów wynikających ze zmiany składu obecnie komponowanych paliw (Guziałowska-Tic et al., 2013).

Na rynku istnieje wiele dodatków do paliw silnikowych, które mają za zadanie poprawę właściwości eksploatacyjnych produktu finalnego. Ułatwiają rozruch silnika w ujemnych temperaturach otoczenia. Pomagają zachować czystość wewnętrznych elementów układu paliwowego i silnika. Mają dobre właściwości przeciwpienne i antykorozyjne. Zapewniają odpowiednią stabilność oksydacyjną (Kiernicki, 2017).

Dodatki stosowane do paliw można podzielić na dwie kategorie. Jedną z nich służy do zapewnienia odpowiednich właściwości niezbędnych w procesie produkcji, dystrybucji i magazynowania paliwa.

Druga kategoria dodatków gwarantuje odpowiednie właściwości eksploatacyjne, odpowiednio wysoką liczbę cetanową,

odpowiednią smarność. Dodatki te zapewniają również czystość elementów wtryskowych i komór spalania (Beck et al., 2014; Markowski, 2017).

Obecnie stosowane są pakiety dodatków, w skład których wchodzi:

- 1) dodatki usprawniające działanie silnika Diesla:
 - dodatek zwiększający liczbę cetanową,
 - dodatek smarnościowy,
 - dodatek detergentowy,
 - dodatek FBC;
- 2) dodatki usprawniające dystrybucję i magazynowanie paliw:
 - dodatki antypienne,
 - dodatki antystatyczne,
 - depresatory,
 - dodatki antykorozyjne,
 - demulgatory,
 - dyspergator,
 - biocydy,
 - deaktywatory metali,
 - dodatek obniżający opory przepływu,
 - markery,
 - dodatki przeciwutleniające.

Jedną z głównych przyczyn niestabilności paliw są zachodzące w nich procesy utleniania. Zjawisko to przyczynia się do degradacji i starzenia się oleju napędowego.

Ma ono wpływ zarówno na eksploatację pojazdów, jak też na żywotność wielu jego podzespołów. Tworzące się w procesie samorzutnego utleniania wolne kwasy mają silne działanie korodujące. Kwaśne produkty utleniania mogą przyczyniać się do degradowania elementów silnika, powodując zwiększoną korozję oraz szybsze niszczenie różnego rodzaju uszczelnień (Łukasik i Łenyk, 2008). Nierozpuszczalne związki wysokocząsteczkowe (polimery, żywice) powstałe w procesie utleniania tworzą zawiesiny, szlamy i osady (Fitch i Gebarin, 2006). Produkty te mogą uszkadzać pompy paliwowe, blokować filtry i przewody paliwowe. Osadzając się na końcówkach wtryskiwaczy, zaburzają proces wtrysku paliwa (Knothe, 2005; Hoshino et al., 2007; Jain i Sharma, 2010). W celu zapewnienia odpowiedniej stabilności oksydacyjnej w trakcie przechowywania i dystrybucji do paliwa dodawane są inhibitory utleniania – antyutleniacze (Żółty i Krasodomski, 2018).

Najczęściej stosowanymi przeciwutleniaczami są fenole, aminy oraz ich pochodne. Zapobiegają one reakcjom łańcuchowym prowadzącym do przyspieszonego starzenia się paliwa, zwłaszcza w czasie długotrwałego przechowywania.

Antyutleniacze wykorzystywane przez wiele lat do konwencjonalnych olejów napędowych nie mogły być stosowane do paliw zawierających FAME lub inne produkty pochodzenia zwierzęcego czy przerobu biomasy. Obecnie używane antyutleniacze do paliw zostały zapożyczone z przemysłu

tłuszczowego. Można je podzielić na naturalne i syntetyczne. W produkcji paliw stosowane są głównie antyutleniacze syntetyczne: BHT (butyloowany hydroksytoluen), BHA (butyloowany hydroksyanizol), TBHQ (tert-butylohydroksychinon), TBHT (tert-butylohydroksytoluen) (Knothe, 2007; Markowski, 2011).

Zadaniem tych dodatków jest przerwanie wolnorodnikowej reakcji utleniania. Niestety dodatki przeciwutleniające nie zatrzymują tych reakcji, a tylko je opóźniają, dlatego wszystkie paliwa mają określony czas przechowywania (Jain i Sharma, 2010).

Odpowiednio dobrany dodatek antyutleniający jako komponent paliwa wprowadzony w odpowiednim stężeniu jeszcze na etapie jego produkcji pozwala uzyskać produkt, który zachowa swoje właściwości zgodne z normą PN-EN 590 + A1:2017-06 w całym ciągu dystrybucyjnym, aż do momentu jego spalania w silniku. Zakłada się, że stabilność oksydacyjna powyżej 30 godzin (test Rancimat) uzyskana na etapie produkcji jest wystarczająca, by odbiorca końcowy otrzymał produkt spełniający wymagania normy, tj. olej napędowy o stabilności powyżej 20 godzin.

Wprowadzanie różnego rodzaju dodatków antyoksydacyjnych do paliwa do silników z zapłonem samoczynnym zawsze musi być poprzedzone badaniami skutków ubocznych, jakie może powodować ten dodatek, oddziałując na elementy konstrukcyjne silnika czy na inne ciecze eksploatacyjne, z którymi będzie miał kontakt (np. olej silnikowy).

Badania, które wykonuje się w celu określenia możliwości zastosowania dodatku do paliwa przeznaczonego do silników z zapłonem samoczynnym to zgodnie z wytycznymi Stowarzyszenia Zarządzania Jakością Biodiesla AGQM:

- test sprawdzający minimalne wymagania;
- test XUD9 zgodnie z CEC F-23-01 (test silnikowy obrazujący zanieczyszczenie końcówek rozpylaczy);
- test filtracji DGMK 663;
- test zgodności z olejem silnikowym DGM 531-1.

Dozowanie sprawdzanych dodatków przyjęto na poziomie odpowiadającym działaniu dodatku BHT (3,5-di-tert-butylo-4-hydroksy-toluen) przy dozowaniu 200 mg BHT/kg. Maksymalne dozowanie dodatków antyoksydacyjnych ustalono na poziomie 1200 mg/kg (AGQM, 2019).

Ogólnie można stwierdzić, że na zdolność do utleniania FAME lub paliw zawierających biokomponenty wpływa stopień nienasycenia związków wchodzących w ich skład, temperatura, promieniowanie słoneczne, dostęp do tlenu i kontakt z niektórymi metalami nieżelaznymi lub ich stopami.

W celu przeciwdziałania tym skutkom wskazane jest, by paliw nie przechowywać w zbiornikach narażonych na oddziaływanie promieni słonecznych i podwyższonej temperatury oraz wykonanych lub posiadających elementy wykonane z takich metali lub ich stopów, dla których zaobserwowano negatywne

oddziaływanie utleniające (miedź, mosiądz, brąz, ołów, cyna czy cynk) (Żółty et al., 2018; Żak et al., 2018a, 2018b).

Koncepcja badań

W pracy postanowiono przeprowadzić rozszerzone badania stabilności oksydacyjnej próbek paliw do silników o zapłonie samoczynnym mających kontakt z jednym z metali nieżelaznych – miedzią. Metal ten i jego stopy są powszechnie używane jako materiał konstrukcyjny różnych elementów pomiarowych, czujników, zaworów, kryz i uszczelnień. Kontakt biopaliwa z tym metalem ma udowodnione negatywne oddziaływanie na stabilność oksydacyjną oznaczaną zgodnie z metodą PN-EN 15751:2014-05.

Badania te miały posłużyć do opracowania procedury badania skuteczności dodatków przeciwstarzeniowych (antyoksydantów) w teście symulującym w sposób przyspieszony warunki transportu i dystrybucji paliwa stosowanego do silników z zapłonem samoczynnym. W tym celu niezbędne było zmodernizowanie zbudowanego w 2018 roku stanowiska badawczego symulującego rzeczywisty dynamiczny kontakt paliwa z próbkami metalu, przeprowadzenie badań mających określić przydatność stanowiska do zamierzonego celu oraz opracowanie i walidacja metody badawczej służącej do oceny skuteczności działania dodatków przeciwstarzeniowych do paliw z zawartością FAME powyżej 2% (Żółty i Lubowicz, 2019).

Dla celów pracy przyjęto, że badania będą prowadzone na próbkach oleju napędowego (B7) zawierającego 7% (V/V) estrów metylowych kwasów tłuszczowych ze względu na fakt, że jest to paliwo powszechnie stosowane i dostępne na rynku.

Do skomponowania paliwa do badań użyto bazowego oleju napędowego o właściwościach przedstawionych w tabeli 1 oraz czystego estru metylowego kwasów tłuszczowych (FAME) o właściwościach przedstawionych w tabeli 2.

Do badań wytypowano 7 różnych dodatków antyoksydacyjnych i jeden deaktywator metali. Dodatki dobrano tak, by znaleźli się w nich przedstawiciele reprezentujący dodatki z grupy fenoli, jak i przedstawiciele reprezentujący dodatki z grupy amin. W pracy wykorzystano również dodatek BIOXITEN opracowany w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym.

Do badań w ramach pracy przygotowano 8 próbek paliwa o 7-proc. zawartości FAME i dozowaniu dodatku antyoksydacyjnego na poziomie 100 mg/kg.

Dozowanie ustalone na poziomie 100 mg/kg odbiega od zalecanych dozowań dla poszczególnych dodatków, jednak celem tych badań było sprawdzenie możliwości wykorzystania stanowiska badawczego do oceny skuteczności działania dodatków antyoksydacyjnych, a nie ich ranking. W tym celu niezbędne było wyeliminowanie dodatkowej zmiennej, tj. dozowania dodatku. Dzięki stałemu dozowaniu uzyskano szeroki zakres skuteczności działania dodatków.

Tabela 1. Właściwości bazowego oleju napędowego – próbka nr 1 (ON)

Table 1. Properties of base diesel – sample No. 1 (ON)

Oznaczana cecha Warunki badania	Jednostka	Wynik pomiaru*	Metoda badania według
Indeks cetanowy	–	53,3 ± 0,8	PN-EN ISO 4264:2010 + A1:2013-07 ^A
Gęstość w temperaturze 15°C	kg/m ³	824,7 ± 0,4	PN-EN ISO 12185:2002 ^A
Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	% (m/m)	1,6 ± 0,5	PN-EN 12916:2016-03 ^A
Zawartość siarki	mg/kg	7,6 ± 1,4	PN-EN ISO 20846:2012 ^A
Temperatura zapłonu	°C	57,5 ± 2,5	PN-EN ISO 2719:2016-08 ^A
Pozostałość po koksowaniu z (10% (V/V) pozostałości destylacyjnej)	% (m/m)	<0,10	PN-EN ISO 10370:2014-12 ^A
Pozostałość po spopieleniu	% (m/m)	<0,001	PN-EN ISO 6245:2008 ^A
Zawartość wody	mg/kg	37 ± 30	PN-EN ISO 12937:2005 ^A
Badanie działania korodującego na miedź (3 h w temperaturze 50°C)	stopień korozji	1	PN-EN ISO 2160:2004 ^A
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C	mm ² /s	2,402 ± 0,020	PN-EN ISO 3104:2004 ^A
Skład frakcyjny: – do temperatury 250°C destyluje – do temperatury 350°C destyluje – 95% (v/v) destyluje do temp.	% (V/V) % (V/V) °C	46,1 ± 1,9 94,2 ± 1,9 353,0 ± 6,6	PN-EN ISO 3405:2012 ^A
Zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME)	% (V/V)	0,16 ± 0,02	PN-EN 14078:2014-06 ^A
Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP)	°C	-10 ± 2,6	PN-EN 116:2015-09 ^A
Temperatura mętnienia	°C	-9 ± 2,8	PN-ISO 3015:1997 ^A

* Wyniki pomiarów podano wraz z niepewnością obliczoną według P-19/PR-13.

Tabela 2. Właściwości czystego estru metylowego kwasów tłuszczowych – próbka nr 2 (FAME)**Table 2.** Properties of fatty acid methyl ester – sample No. 2 (FAME)

Oznaczana cecha Warunki badania	Jednostka	Wynik pomiaru*	Metoda badania według
Gęstość w temperaturze 15°C	kg/m ³	882,8 ± 0,4	PN-EN ISO 12185:2002 ^A
Lepkość kinematyczna w 40°C	mm ² /s	4,556 ± 0,032	PN-EN ISO 3104:2004 ^A
Temperatura zapłonu	°C	178,5 ± 10,7	PN-EN ISO 3679:2015 ^A
Zawartość siarki	mg/kg	5,8 ± 1,3	PN-EN ISO 20846:2012 ^A
Zawartość popiołu siarczanowego	% (m/m)	<0,005	PN-ISO 3987:2014 ^A
Zawartość wody	mg/kg	238 ± 76	PN-EN ISO 12937:2005 ^A
Badanie działania korodującego na miedź (3 h w temperaturze 50°C)	stopień korozji	1	PN-EN ISO 2160:2004 ^A
Liczba kwasowa	mg KOH/g	0,41 ± 0,04	PN-EN 14104:2004 ^A
Liczba jodowa	g jodu/100 g	108,7 ± 3,6	PN-EN 14111:2004 ^A
Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP)	°C	-14 ± 2,4	PN-EN 116:2015 ^A
Temperatura mętnienia	°C	-6 ± 2,8	PN-ISO 3015:1997 ^A

* Wyniki pomiarów podano wraz z niepewnością obliczoną według P-19/PR-13.

Tabela 3. Skład chemiczny płytki miedzianej**Table 3.** Chemical composition of the copper plate

Nr partii	Cu	Bi	Pb	Sb	As	Fe	Ni	Sn	Zn	S
FC24710	99,99	0,0005	0,002	0,0007	0,001	0,005	0,002	0,002	0,003	0,0002

Wykorzystane w pracy dodatki antyutleniające stosowane do paliw do silników z zapłonem samoczynnym (Żółty et al., 2018):

1. tert-butylohydroksychinon = 2-(1,1-dimethylethyl)-1,4-benzenediol (w skrócie TBHQ);
2. butylowany hydroksytoluen = (2,6-bis(1,1-dimetyloetylo)-4-metylofenol) (w skrócie BHT);
3. Kerobit 3627 = 3,6,9-triazaundecametylenediami-
ne w rozpuszczalniku naftowym (art. 56747140, partia nr 52686824U0);
4. IRGASTAB BD 100 = alkyl benzotriazole akyl amine (partia nr 52686824U0);
5. SONGNOX 2,6-DTBP = 2,6-di-tert-butylphenol (partia nr 1AL2696802);
6. ETHANOX 4760E;
7. Bioxiten 60;
8. Keromet MD 100 = N,N-disalicyliden-1,2-diaminopropane (art. 50057899, partia nr 74657516K0).

Zastosowana w pracy płytka miedziana posiada certyfikaty czystości.

Stanowisko badawcze

Stanowisko badawcze do oceny wpływu metali na stabilność oksydacyjną paliw do silników o zapłonie samoczynnym

zawierającym w składzie estry metylowe kwasów tłuszczowych zostało tak skonstruowane, by zapewnić dynamiczny kontakt próbki paliwa z wybranym rodzajem metalu (w tym przypadku z miedzią) rysunek 1.

Stanowisko składa się z:

- małej pompy obiegowej;
- wyskalowanego zbiornika testowego wyposażonego w zawór trójdrożny, umożliwiający pobór próbki w trakcie testu;
- miernika przepływu oleju napędowego;
- elementu umożliwiającego dynamiczny kontakt paliwa z próbką metalu;
- elementów sterujących służących do regulacji przepływu paliwa;
- zaworu zwrotnego, giętkich elementów przesyłowych;
- licznika czasu;
- termometru do pomiaru temperatury próbki w trakcie testu.

Wszystkie elementy stanowiska w całości zostały zbudowane z materiałów niemetalicznych obojętnych dla badanych próbek paliwa, a całość została zamontowana na przezroczystej tablicy wykonanej z metakrylanu metylu.

Opracowana w INiG – PIB zakładowa procedura badawcza skuteczności działania dodatków antyoksydacyjnych w kontakcie paliwa z metaliczną miedzią pozwala określić wpływ metalu (Cu) na stabilność oksydacyjną paliwa poprzez obliczenie procentowej zmiany stabilności oksydacyjnej dla danego czasu kontaktu y próbki z metalem.



Rys. 1. Prototypowe stanowisko badawcze do oceny wpływu metali na stabilność oksydacyjną paliw do silników o zapłonie samoczynnym

Fig. 1. A prototype test station for assessing the effect of materials on the oxidative stability of fuels

Wartość tę otrzymuje się, odejmując wartość procentowej zmiany stabilności oksydacyjnej paliwa poddanego działaniu płytki metalu od wartości procentowej zmiany stabilności oksydacyjnej uzyskanej dla paliwa niepoddanego działaniu płytki metalu (próbki ślepej).

$$x^{Cu} = [100 - (100 \cdot x_{yCu}/x_0)] - [100 - (100 \cdot x_{yI}/x_0)]$$

Końcowym wynikiem oznaczenia uśrednionej odporności paliwa z dodatkiem antyoksydacyjnym na oddziaływanie metalu (Cu) na stabilność oksydacyjną paliwa jest średnia z pomiarów dla czterech różnych czasów kontaktu (10 min, 30 min, 60 min i 120 min):

$$x^{Cu} = (x^{10Cu} + x^{30Cu} + x^{60Cu} + x^{120Cu})/4$$

gdzie:

x^{Cu} – wynik pomiaru dla czasu kontaktu z miedzią y [%],

x_0 – wyjściowa (początkowa) stabilność oksydacyjna próbki,

x_{yCu} – stabilność oksydacyjna próbki po kontakcie y min – próbka z Cu,

x_{yI} – stabilność oksydacyjna próbki po kontakcie y min – próbka ślepa,

x^{Cu} – uśredniony wynik pomiaru [%],

czas kontaktu y równy jest odpowiednio: 10 min, 30 min, 60 min, 120 min.

Wykonano szereg badań testowych w celu stwierdzenia możliwości wykorzystania stanowiska badawczego do oceny skuteczności działania dodatków antyoksydacyjnych i deaktywatorów metali.

Badania przeprowadzono na próbkach bazowego oleju napędowego i nieuszlachetnionego estru metylowego kwasu tłuszczowego FAME przy wykorzystaniu wcześniej podanych dodatków antyutleniających i deaktywatora metalu.

Przygotowane i przebadane zostały następujące próbki:

- próbka A – olej napędowy ON + 7% FAME;
- próbka B – olej napędowy ON + 7% FAME + dodatek B (100 mg/kg);
- próbka C – olej napędowy ON + 7% FAME + dodatek C (100 mg/kg);
- próbka D – olej napędowy ON + 7% FAME + dodatek D (100 mg/kg);
- próbka E – olej napędowy ON + 7% FAME + dodatek E (100 mg/kg);
- próbka F – olej napędowy ON + 7% FAME + dodatek F (100 mg/kg);
- próbka G – olej napędowy ON + 7% FAME + dodatek G (100 mg/kg);
- próbka H – olej napędowy ON + 7% FAME + dodatek H (100 mg/kg);
- próbka I – olej napędowy ON + 7% FAME + dodatek I (100 mg/kg);
- próbka J – paliwo komercyjne zakupione na stacji paliw.

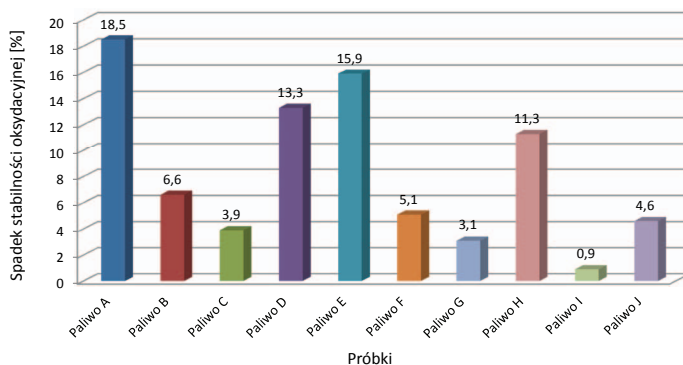
- próbka C – olej napędowy ON + 7% FAME + dodatek C (100 mg/kg);
- próbka D – olej napędowy ON + 7% FAME + dodatek D (100 mg/kg);
- próbka E – olej napędowy ON + 7% FAME + dodatek E (100 mg/kg);
- próbka F – olej napędowy ON + 7% FAME + dodatek F (100 mg/kg);
- próbka G – olej napędowy ON + 7% FAME + dodatek G (100 mg/kg);
- próbka H – olej napędowy ON + 7% FAME + dodatek H (100 mg/kg);
- próbka I – olej napędowy ON + 7% FAME + dodatek I (100 mg/kg);
- próbka J – paliwo komercyjne zakupione na stacji paliw.

Wykorzystując próbki I i D, dla których uzyskano skrajne wartości wyników oznaczenia, wykonano walidację metody badawczej, przeprowadzając pięciokrotnie badanie tych próbek przez 3 kolejne tygodnie. Łącznie wykonano ponad 200 oznaczeń stabilności oksydacyjnej.

Przeprowadzone badania pokazały przydatność stanowiska do oceny skuteczności działania dodatków antyoksydacyjnych i deaktywatorów metali w trakcie dynamicznego kontaktu paliwa z miedzianą płytką metalową.

Poprawnie wykonane badanie w znaczący sposób różniuje zastosowane do badań dodatki antyoksydacyjne dozowane do paliwa bazowego w objętości 100 mg/kg poddane oddziaływaniu płytki miedzianej przy dynamicznym kontakcie.

Badanie próbek o różnym stężeniu dodatku antyoksydacyjnego pokazało, że opracowana metoda badawcza pozwala również ocenić skutki zwiększonego lub zmniejszonego dozowania danego dodatku (rys. 2).



Rys. 2. Graficzne przedstawienie wpływu miedzi na stabilność oksydacyjną przebadanych próbek paliwa (procentowy spadek stabilności oksydacyjnej oznaczanej zgodnie z normą PN-EN 15751)

Fig. 2. Graphic representation of the influence of copper on the oxidative stability of tested fuel samples

W zakresie przebadanych próbek w przypadku dozowania dodatku antyoksydacyjnego 100 mg/kg najlepsze właściwości

chroniące przed negatywnym oddziaływaniem miedzi uzyskało paliwo G – spadek stabilności oksydacyjnej o 3,1%. Najgorszy wynik osiągnęło paliwo E – spadek stabilności oksydacyjnej o 15,9% (w rankingu pominięto paliwo A – paliwo odniesienia bez dodatku oraz paliwo I – zawierające dodatek deaktywatora metali).

Zastosowany w jednej z mieszanek paliwowych, oznaczony literą I, dodatek deaktywatora metali (olej napędowy ON + 7% FAME + dodatek I (100 mg/kg)) nie wpłynął znacząco na wyjściową stabilność oksydacyjną paliwa, jednak w trakcie testu całkowicie zniwelował niekorzystne oddziaływanie miedzi – spadek stabilności oksydacyjnej jedynie o 0,9%.

Wszystkie przebadane paliwa uszlachetnione różnymi dodatkami antyoksydacyjnymi uzyskały wyniki spadku stabilności znacząco mniejsze niż dla oleju bazowego.

We wszystkich przebadanych przypadkach wyniki oznaczenia stabilności oksydacyjnej dla próby ślepej były wyższe niż dla próby z płytką miedzianą. Jedynie w przypadku zastosowania deaktywatora metalu uzyskano nieznaczny wzrost stabilności dla próbki poddanej działaniu miedzi (działanie inhibujące). Wartości te nie są jednak zbyt znaczące i mogą wynikać z precyzji samej metody oznaczania stabilności oksydacyjnej.

Na podstawie przeprowadzonych badań i wykonanych obliczeń statystycznych została wyznaczona odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna oraz niepewność wewnątrzlaboratoryjna metody oceny skuteczności działania dodatków antyoksydacyjnych stosowanych do paliw do zasilania układów napędowych o zapłonie samoczynnym mających kontakt z metalami nieżelaznymi. Wyznaczono również budżet niepewności.

Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna dla poddanego walidacji zakresu pomiarowego od 0,9% do 16% wynosi $R = 0,9\%$.

Niepewność wewnątrzlaboratoryjna dla poddanego walidacji zakresu pomiarowego od 0,9% do 16% wynosi $u_x = \pm 0,7\%$.

Największy udział w budżecie niepewności opracowanej metody badań ma precyzja metody: 23%.

Na podstawie przeprowadzonych badań można wstępnie założyć, że uzyskanie przez paliwo wyniku (spadku stabilności oksydacyjnej) poniżej 5% przy założeniu, że wyjściowa stabilność oksydacyjna jest na poziomie 30 h, zapewnia wystarczający poziom ochrony przed negatywnymi skutkami oddziaływania miedzi.

Zakład Oceny Właściwości Eksploatacyjnych, Laboratorium Badań Właściwości Użytkowych posiada zasoby niezbędne do realizacji metody – odpowiednio wyszkolony personel, niezbędne wyposażenie pomiarowe o wymaganej klasie dokładności, odczynniki chemiczne oraz jest w stanie zapewnić odpowiednie warunki środowiskowe.

Skonstruowane stanowisko badawcze pozwala oceniać skuteczność działania dodatków antyutleniających do paliw do silników o zapłonie samoczynnym w kontakcie z różnymi

metalami nieżelaznymi. Wyniki uzyskane dla płytki miedzianej pokazują różnice otrzymanej stabilności oksydacyjnej w zależności od zastosowanego dodatku.

Końcowym rezultatem niniejszej pracy było opracowanie zakładowej procedury badawczej opartej na uzyskanych wynikach badań i przeprowadzonej na ich podstawie walidacji wraz z szacowaniem budżetu niepewności.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Wpływ dodatków antyoksydacyjnych na stabilność paliw do silników ZS poddanych działaniu wybranych metali nieżelaznych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0009/TE/2019, nr archiwalny: DK-4100-0001/19.

Literatura

- AGQM – Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V., 2019. Annual Report 2018 Excerpt. <<https://www.agqm-biodiesel.de/en/news/press/agqm-publishes-annual-report-2018>> (dostęp: styczeń 2020).
- Ambrozik A., 2012. Podstawy teorii tłokowych silników spalinyowych. *Politechnika Warszawska, Wydział Samochodów i Maszyn Roboczych*.
- Beck Á., Pölcsmann G., Eller Z., Hancsók J., 2014. Investigation of the effect of detergent–dispersant additives on the oxidation stability of biodiesel, diesel fuel and their blends. *Biomass and Bioenergy*, 66: 328–336.
- Fitch J.C., Gebarin S., 2006. Sludge and Varnish in Turbine Systems. *Practicing Oil Analysis*. May/June.
- Guziałowska-Tic J., Bok A.W., Tic W.J., 2013. Nowe rozwiązania proekologiczne w technologii spalania paliw. *Chemik*, 67(10): 881–888.
- Hoshino T., Iwata Y., Koseki H., 2007. Oxidation stability and risk evaluation of biodiesel. *Thermal Science*, 11(2): 87–100.
- Idzior M., 2006. Rozwój samochodowych silników spalinyowych w aspekcie metod ich wytwarzania. *Silniki Spalinowe*, 1(124): 60–70.
- Jain S., Sharma M.P., 2010. Stability of biodiesel and its blends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 667–678.
- Kiernicki Z., 2017. Wpływ niektórych dodatków do paliw na parametry robocze wysokoprężnego silnika z wtryskiem bezpośrednim. *Konferencja MOTROL – Motoryzacja i Energetyka Rolnictwa – Komisja Motoryzacji i Energetyki Rolnictwa Oddziału PAN w Lublinie, Wyższa Szkoła Inżynierijno-Ekonomiczna w Rzeszowie*: 124–132.
- Knothe G., 2005. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, 86(10): 1059–1070.
- Knothe G., 2007. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, 88: 669–677.
- Łukasik Z., Lenyk M., 2008. Działanie korozyjne paliwa biodiesel (FAME) – przyczyny i przeciwdziałanie. *Archiwum Motoryzacji*, 1: 51–68.
- Markowski J., 2011. Badanie stabilności nowych dodatków FBC oraz uszlachetnionych tymi dodatkami paliw. *Nafta-Gaz*, 10: 736–741.
- Markowski J., 2017. Dodatki uszlachetniające do olejów napędowych. *Nafta-Gaz*, 3: 208–213. DOI: 10.18668/NG.2017.03.09.
- Monaghan M.L., 2000. Future Gasoline and Diesel Engines. *World Automotive Congress FISITA, F2002PA03, Seoul*.
- Stanik W., Jakóbiec J., Mazanek A., 2018. Badania silnikowe dotyczące koksowania i zanieczyszczenia nowoczesnych

- wielootworowych wtryskiwaczy wysokociśnieniowego układu zasilania paliwem silników ZS. *Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability*, 20(1): 131–136. DOI: 10.17531/ein.2018.1.17.
- Wernecke W., Lueke W., Clarke L., Louis J., Kempel S., 2006. Fuels of the Future. *27th International Vienna Motor Symposium 2006*.
- Żak G., Wojtasik M., Żółty M., Bujas C., 2018a. Stabilność oksydacyjna olejów napędowych zawierających biokomponenty. Cz. I. Wpływ dodatku detergentowo-dyspergującego. *Przemysł Chemiczny*, 97(2): 244–246. DOI: 10.15199/62.2018.2.11.
- Żak G., Wojtasik M., Żółty M., Bujas C., 2018b. Stabilność oksydacyjna olejów napędowych zawierających biokomponenty. Cz. II. Wpływ dodatku podwyższającego liczbę cetanową. *Przemysł Chemiczny*, 97(2): 247–249. DOI: 10.15199/62.2018.2.12.
- Żółty M., Krasodomski W., 2018. Stabilność oksydacyjna estrów metylowych kwasów tłuszczowych stanowiących samoistne paliwo lub biokomponent olejów napędowych. *Nafta-Gaz*, 5: 399–405. DOI: 10.18668/NG.2018.05.08.
- Żółty M., Lubowicz J., 2019. Badanie niekorzystnych zmian w oleju napędowym zachodzących w czasie jego magazynowania. *Nafta-Gaz*, 10: 640–648. DOI: 10.18668/NG.2019.10.06.
- Żółty M., Stępień Z., Lubowicz J., 2018. Wstępne badania efektywności dodatków przeciwutleniających stosowanych do uszlachetniania FAME. *Nafta-Gaz*, 3: 242–251. DOI: 10.18668/NG.2018.03.09.

Akty prawne i normatywne

PN-EN 15751:2014-05 Paliwa silnikowe – estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) jako paliwo lub komponent paliwa do silników Diesla – Oznaczanie stabilności oksydacyjnej w teście przyspieszonego utleniania.

PN-EN 590 + A1:2017-06 Paliwa do pojazdów samochodowych Oleje napędowe. Wymagania i metody badań.



Mgr inż. Dariusz SACHA
 Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie
 Oceny Właściwości Eksploatacyjnych
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25 A
 31-503 Kraków
 E-mail: dariusz.sacha@inig.pl

OFERTA ZAKŁADU PRODUKCJI DOŚWIADCZALNEJ I MAŁOTONAŻOWEJ ORAZ SPRZEDAŻY

- produkcja małotonażowa i sprzedaż specyfików naftowych w ilościach od 10 do 25 000 kg/szarżę:
 - » olejów i środków smarowych,
 - » zaawansowanych technologicznie specyfików dla wojska,
 - » preparatów myjących,
 - » inhibitorów korozji i rdzewienia,
 - » dodatków i pakietów dodatków uszlachetniających (dobieranie do paliw indywidualnie):
 - do przerobu ropy naftowej (procesowe),
 - do benzyn silnikowych,
 - do paliw lotniczych,
 - do olejów napędowych,
 - do olejów opałowych,
 - do paliw alternatywnych (biopaliw),
 - biocydów do paliw naftowych i biopaliw,
 - » opracowywanie kart charakterystyki substancji i mieszanin niebezpiecznych, zgodnie z obowiązującymi przepisami praw.



Kierownik: dr Winicjusz Stanik Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków
 Telefon: 12 617 75 25 Faks: 12 617 75 22 E-mail: winicjusz.stanik@inig.pl



INSTYTUT NAFTY I GAZU
 – Państwowy Instytut Badawczy