

Dariusz Sacha

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Wpływ jakości estrów metylowych kwasów tłuszczowych na niskotemperaturowe właściwości użytkowe paliw silnikowych

Artykuł przedstawia wyniki badań właściwości niskotemperaturowych bioestrów i paliw do silników o zapłonie samoczynnym z zawartością FAME. Przeanalizowano właściwości biopaliw w niskiej temperaturze. Zbadano wpływ związków organicznych przypuszczalnie odpowiedzialnych za wytrącanie się osadów w biopaliwach w niskiej temperaturze, tj. monoacylogliceroli, steroli i steroli glikozydów.

Słowa kluczowe: biopaliwa, niska temperatura, sterole, filtracja, osady.

### The influence of fatty acid methyl esters on the low-temperature properties of motor fuels

The article presents the results of research on the properties of low temperature bioesters and biofuels for diesel engines. The properties of biofuels at low temperature were analyzed. The influence of organic compounds, presumably responsible for the precipitation of sediments out of biofuels at low temperature – monoacyloglycerols, sterols and sterols glucosides, was investigated.

Key words: biofuels, low temperature, sterols, filtration, sediments.

### Wstęp

Urządzenia mechaniczne wyposażone w silniki spalinowe wymagają dostarczania mieszaniny palnej w ilości i o składzie będącymi kompromisem między ograniczeniami wynikającymi z potrzeby ochrony środowiska a bieżącym zapotrzebowaniem silnika. Za skład mieszanki paliwowej najczęściej odpowiada elektroniczny sterownik, który poza wcześniej wymienionymi aspektami musi brać pod uwagę również ograniczenia wynikające z ochrony reaktora katalitycznego, wytrzymałości sprzęgła, hamulców i skrzyni biegów.

Precyzyjne nastawy układu zasilania wymagają stosowania paliw dobrej jakości o jednolitych właściwościach eksploatacyjnych. Uzyskanie odpowiednich paliw wymaga używania do ich produkcji dobrej jakości surowców oraz wykorzystywania odpowiednich pakietów dodatków uszlachetniających.

Do zasilania urządzeń mechanicznych wyposażonych w silniki o zapłonie samoczynnym stosowany jest olej napędowy, będący mieszaniną około 100 różnych węglowodorów o temperaturze wrzenia zawierającej się w granicach 190÷350°C.

Oleje napędowe konwencjonalne pozyskiwane z nieodnawialnych źródeł ropy naftowej są mieszaniną węglowodorów, wśród których podstawową grupę stanowią węglowodory parafinowe. Węglowodory parafinowe charakteryzują się skłonnością do krystalizacji w niskiej temperaturze [1]. W czasie procesu schładzania nieuszlachetnionego paliwa do silników o zapłonie samoczynnym wytrąca się faza stała, która może blokować przepływ paliwa przez zespoły filtracyjne, instalowane w układach zasilania silników o zapłonie samoczynnym [8, 23]. Proces ten jest bardzo dobrze znany i przy zastosowaniu odpowiednich depresatorów łatwy do wyeliminowania [5, 34].

Od wielu lat w celu zmniejszenia zużycia paliw pochodzących ze źródeł nieodnawialnych do zasilania silników z zapłonem samoczynnym wykorzystuje się również estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych (FAME), które mogą być mieszane w dowolnych proporcjach z olejem napędowym z ropy naftowej. Paliwo takie stosuje się w postaci kilkuprocentowych mieszanin z paliwem konwencjonalnym lub jako samodzielne paliwo B100.

Estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych (FAME) otrzymywane są z olejów pozyskiwanych z różnych roślin oleistych.

W procesie transestryfikacji oleju roślinnego metanolem oprócz mieszaniny estrów metylowych kwasów tłuszczowych powstaje wiele produktów ubocznych, które muszą zostać usunięte z mieszaniny poreakcyjnej w celu zapewnienia produktowi końcowemu odpowiedniej czystości.

Obecnie stosowane technologie przetwarzania olejów roślinnych na paliwa do silników o zapłonie samoczynnym stawiają ostre wymagania jakościowe surowcom, narzucając dużą zawartość triglicerydów. Jednak zarówno w ramach ochrony środowiska, jak i poprawy ekonomiki do produkcji estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych (FAME) wykorzystuje się również przepracowane oleje roślinne i niektóre tłuszcze zwierzęce.

Większość wytwarzanych olejów jadalnych jest wykorzystywana w przemyśle spożywczym, przy czym znaczna ich część stosowana do smażenia pozostaje jako odpad. Z ekonomicznego punktu widzenia oleje posmażalnicze są alternatywnym surowcem do produkcji biopaliwa.

W wielu krajach zużyte oleje posmażalnicze stają się jednym z surowców do produkcji bioestrów.

Wymagania fizykochemiczne dla estrów metylowych kwasów tłuszczowych przeznaczonych do stosowania jako biopaliwo są zawarte w normie PN-EN 14214. Określono w niej zarówno wymagania eksploatacyjne (np. liczba cetanowa, lepkość, punkt blokowania zimnego filtra), jak też wymagania chemiczne (np. liczba kwasowa, zawartość kwasu linolenowego, liczba jodowa, zawartość potasu, sodu, wapnia, magnezu, zawartość mono- (MAG), di- (DAG) i triacylogliceroli (TAG), wody, alkoholu metylowego). Niektóre z tych parametrów zależą od zastosowanej technologii wytwarzania bioestru (np. zawartość P, K, Na, Ca, Mg, liczba kwasowa, zawartość mono-, di- i triacylogliceroli), inne od sposobu oczyszczania (zawartość alkoholu metylowego, wody, resztek katalizatora, fosforu), a jeszcze inne od rodzaju użytego surowca (zawartość kwasu linolenowego, liczba jodowa).

Podstawowym surowcem do otrzymywania bioestrów są oleje roślinne, których głównymi składnikami są kwasy tłuszczowe o 18 atomach węgla w łańcuchu i różnym stopniu nienasylenia. Do wyjątków należą między innymi oleje palmowy i kokosowy, w których dominującymi składnikami są kwasy nasycone o 16 (palmitynowy), 12 (laurynowy) i 14 (mirystynowy) atomach węgla w łańcuchu.

Estry metylowe kwasów tłuszczowych stanowią więc bardzo złożoną mieszaninę związków organicznych, powstałych w procesie transestryfikacji olejów roślinnych alkoholem metylowym w obecności katalizatorów lub bez ich udziału, a ich

skład jest w dużym stopniu uzależniony od produktu wyjściowego, z którego zostały wytworzone [3, 16, 37].

FAME, podobnie jak konwencjonalne paliwo, charakteryzują się skłonnością do zestalania (krystalizacji) w niskiej temperaturze. Powstają nierozpuszczalne struktury w postaci płytek lub igieł o wymiarach kilku do kilkuset mikrometrów. Tworzą się również trójwymiarowe struktury szkieletowe, w których oczkach znajduje się paliwo w stanie ciekłym. Proces ten powoduje utratę płynności i krzepnięcie paliwa [1], co w sposób istotny ogranicza użytkowanie FAME w okresie późnojesiennym i zimowym. Niska temperatura otoczenia powoduje również trudności z komponowaniem, magazynowaniem i dystrybucją takiego paliwa.

Od czasu wprowadzenia do powszechnego stosowania paliw zawierających w swoim składzie bioestry, mimo stosowania środków zapobiegających wytrącaniu się parafin, zaobserwowano zwiększoną tendencję do blokowania się filtrów wykorzystywanych w układach zasilania silników o zapłonie samoczynnym. Tendencja ta zwiększa się wraz ze wzrostem procentowego udziału bioestrów w paliwie i spadkiem jego temperatury.

Obecnie dużą uwagę skupia się na glikozydach steroli oraz monoacyloglicerolach [7, 8, 18, 20, 22, 23, 28].

Sterole to grupa związków organicznych z grupy sterydów charakteryzujących się układem czterech skoniugowanych pierścieni węglowych z przyłączoną grupą hydroksylową.

Sterole roślinne, zwane również fitosterolami, to jedna z wielu grup składników występujących w olejach roślinnych w ilościach śladowych. Są one obecne w postaci steroli wolnych lub związanych jako estry sterolowe. Wolne sterole są częściowo usuwane w procesie rafinacji olejów roślinnych, bez znaczących zmian w ich składzie. W procesie produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych poprzez transestryfikację olejów roślinnych sterole pozostają w produkcie końcowym [7].

W olejach roślinnych występują:

- brassicasterol,
- campesterol,
- stigmasterol,
- $\beta$ -sitosterol.

W tłuszczach zwierzęcych natomiast występuje cholesterol.

Wszystkie sterole w olejach roślinnych występują w postaci ciekłej, natomiast w bioestrach po obróbce chemicznej (estryfikacji), pomimo dobrej rozpuszczalności w czystych estrach kwasów tłuszczowych, w obniżonej temperaturze zaczynają tworzyć struktury nierozpuszczalne. Cząsteczki te, rozproszone w ciekłym bioestrze, wraz z innymi składnikami mającymi wysoką temperaturę krzepnięcia, przyczyniają się do inicjowania wytrącania innych związków chemicznych, przyspieszając tym samym procesy powstawania osadów,

które mogą odpowiadać za blokowanie filtrów paliwowych montowanych w układach paliwowych silników o zapłonie samoczynnym, prowadząc w skrajnych przypadkach do ich unieruchomienia [8, 23].

W bioestrach występują również monoacyloglicerole, będące nieprzereagowaną pozostałością procesu estryfikacji olejów roślinnych. Pozostałość ta jest słabo rozpuszczalna w oleju napędowym i w dużym stopniu zależy od temperatury.

Bioestry zawierające znaczne ilości monoacyloglicerolu również przyczyniają się w sposób znaczący do wzrostu przypadków blokowania się filtrów w układach paliwowych pojazdów i urządzeń wyposażonych w zespoły napędowe z zapłonem samoczynnym.

Wyeliminowanie filtrów w układach paliwowych jest niemożliwe [11, 17]. Obserwuje się tendencję odwrotną. Obecnie producenci silników, w których umieszcza się coraz bardziej precyzyjne elementy układu paliwowego, charakteryzujące się dużą wrażliwością na zanieczyszczenia, stosują filtrację podwójną.

Aby spełnić dzisiejsze surowe regulacje dotyczące lepszego i czystszej spalania mieszanki oraz mniejszej emisji spalin stosowana jest duża wartość ciśnienia wtrysku paliwa. Dlatego też prześwity pomiędzy częściami ruchomymi i duża liczba niewielkich otworów dysz wtryskowych muszą być zabezpieczone przed zablokowaniem lub uszkodzeniem. Już cząstki o rozmiarze przekraczającym 4 mikrometry mogą powodować zużycie czułych systemów paliwowych.

W silnikach z zapłonem samoczynnym są obecnie wykonywane układy zasilania w paliwo typu *common rail* (CR), zapewniające wielofazowy i precyzyjny wtrysk paliwa. Wyparły one starsze, nieprecyzyjne pompowtryskiwacze. System *common rail* pozwala na uzyskanie bardzo dobrych parametrów technicznych silnika przy małym jednostkowym zużyciu paliwa i małej toksyczności spalin. Poprawne działanie całego układu CR zależy od czystości i odpowiedniej jakości oleju napędowego. W wyniku eksploatacji silnika na paliwie złej jakości może dochodzić do częściowej blokady wtryskiwaczy i zmiany wielkości dawek wtrysku powodującej wadliwą pracę silnika, przyspieszone zużywanie się jego podzespołów oraz pogorszenie się parametrów roboczych i ekologicznych [39].

Najczęściej występujące rodzaje zanieczyszczeń paliw do zasilania silników o zapłonie samoczynnym to:

- zanieczyszczenia środowiskowe (rdza, brud, opiłki metalowe z pomp, włókna, fragmenty elastomerowe z uszczelek), powodujące blokowanie filtrów i szybsze zużywanie elementów układu paliwowego;
- woda zemulgowana oraz woda, która do układu paliwowego może dostać się w czasie uzupełniania paliwa, w wyniku kondensacji pary w zbiorniku paliwa lub w wyniku nieodpowiedniego przechowywania paliwa. Skutki obecności

wody w silniku wysokoprężnym mogą być poważne: korozja, zmniejszona smarność paliwa, powodująca przedwczesne zużycie pomp i wtryskiwaczy;

- zanieczyszczenia organiczne – asfalteny i parafina – pozostałości po procesie rafinacji, które blokują filtry ssawne, filtry siatkowe, filtry paliwa, a nawet same przewody paliwowe.

Zadaniem filtrów paliwowych jest zabezpieczenie gładkich powierzchni elementów pomp i wtryskiwaczy przed uszkodzeniami mechanicznymi. Wcześniej filtry miały za zadanie jedynie eliminować z paliw cząstki stałe, np. wyżej wymienione zanieczyszczenia środowiskowe i wodę [10, 12, 36]. Obecnie filtry muszą uporać się również z problemem takich zanieczyszczeń jak: produkty degradacji paliwa, a w tym zwiększonego utleniania biopaliw, produkty powstałe na skutek stosowania niekompatybilnych dodatków oraz zawartości glikozydów steroli oraz monoacylogliceroli. Obecnie te problemy w większości są przyczyną uszkodzeń filtrów bądź ich przedwczesnej blokady [7]. Czynniki takie jak zanieczyszczenia mechaniczne czy parafina wydzielana pod wpływem niskich temperatur zeszyły na plan dalszy.

Problemy z eksploatacją urządzeń i pojazdów wyposażonych w silniki z zapłonem samoczynnym w okresie zimowym spowodowały włączenie do badań bioestrów i paliw z kilkuprocentową zawartością FAME testów mających na celu określenie właściwości eksploatacyjnych, u których podstaw leży filtracja paliwa.

Konieczność oznaczania zawartości steroli nie została ujęta w rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 22 stycznia 2009 r. w sprawie wymagań jakościowych dla biopaliw ciekłych ani w rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 22 kwietnia 2010 r. w sprawie metod badania jakości biopaliw ciekłych [7].

Europejskie wymagania dla paliw zawarte w normach PN-EN 590 i PN EN 14214 również nie wymagają badania występowania tych związków chemicznych, natomiast w odniesieniu do właściwości niskotemperaturowych przywołują tylko normę dotyczącą oznaczania parametru CFPP (punkt zablokowania zimnego filtra – ang. *cold filter plugging point*), który nie jest wystarczająco czuły do określania wpływu obecności w paliwie glikozydów steroli i monoacyloglicerolu na właściwości eksploatacyjne związane z blokowaniem filtrów paliwowych [8, 25, 32].

Obecnie dostępne są inne metody badawcze dotyczące właściwości niskotemperaturowych, które w sposób jednoznaczny potrafią dać odpowiedź, jak duża jest skłonność paliwa do blokowania filtrów paliwowych [9].

Podstawowymi parametrami określającymi właściwości niskotemperaturowe paliw do zasilania silników o zapłonie samoczynnym są:

- temperatura mętnienia,
- temperatura płynięcia,
- temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP),
- tendencja bioestrów do blokowania filtra paliwa w teście zimnej filtracji (CSFT).

W celu dokładniejszego zbadania wpływu innych czynników niż parafiny i zanieczyszczenia mechaniczne na właści-

wości niskotemperaturowe obecnie wdrażane są do stosowania metody oceny tendencji do blokowania filtrów paliw oparte na wcześniej opracowanej metodzie badania tendencji do blokowania filtrów paliw FBT. Wykorzystywane są metody oceny tendencji do blokowania zimnego filtra CFBT oraz metody związane z wychładzaniem badanej próbki w niskich temperaturach CSCFBT(-1), CSCFBT(+3), CSFBT(-1), CSFBT(+3).

### Krótką charakterystyka nowych metod oznaczania właściwości niskotemperaturowych

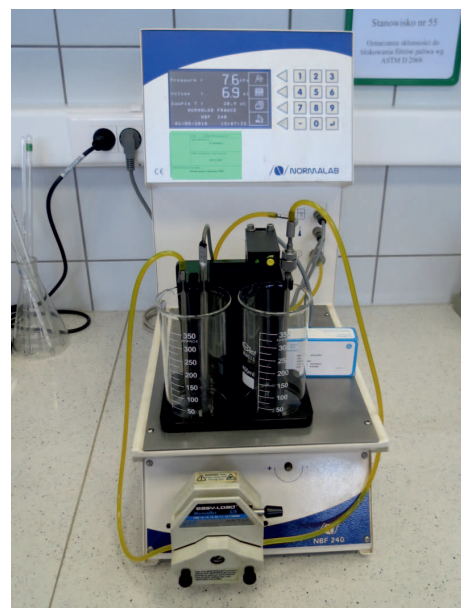
Tendencja do blokowania filtrów paliw (FBT) oparta jest na metodzie ASTM D 2068-14. Oznaczanie tendencji do blokowania filtrów jest metodą przeznaczoną do badania paliw do silników o zapłonie samoczynnym. Może być stosowana zarówno do paliw pochodzenia mineralnego (średnich destylatów), jak też do biodiesla i ich mieszanek o różnej zawartości biokomponentów. Jedyne ograniczenie stanowi kompatybilność paliwa z materiałem, z którego wykonany jest sączek.

Odpowiednio przygotowaną próbkę paliwa do analizy przetłacza się z prędkością 20 ml/min przez ściśle określony sączek membranowy. Najczęściej wykorzystywanymi filtrami są sączki z włókna szklanego o nominalnej średnicy porów 1,6 mikrometra lub sączki poliamidowe w obudowie z polipropylenu o nominalnej średnicy porów 5 mikrometrów.

W czasie filtracji monitorowana jest ilość przesączonej cieczy oraz zmiana ciśnienia na sączku. Punktem końcowym pomiaru jest osiągnięcie ciśnienia 105 kPa lub przesączenie 300 ml badanej cieczy. Wielkość zmiany ciśnienia i objętość przesączonej cieczy są wykorzystywane do obliczania FBT (tendencji paliwa do blokowania filtrów).

Najnowsze badania przeprowadzone w Europie pozwoliły ustalić limit FBT, dla którego nie ma znacznego zagrożenia blokowania się filtrów paliwowych w pojazdach mechanicznych. Zakłada się, że poziomem bezpiecznym jest wskaźnik FBT poniżej 1,7, natomiast dla wskaźników FBT powyżej 2,52 radykalnie wzrasta prawdopodobieństwo blokady filtrów paliwowych [11, 32, 33].

Na podstawie tej metody opracowany został nowy test oceniający tendencję paliw do blokowania filtrów w niskiej temperaturze. Opracowano metodę IP PM-ES/16 *Oznaczanie tendencji do blokowania zimnego filtra*, na podstawie której moż-



Fot. 1. Aparat Normalab do oznaczania tendencji do blokowania filtrów paliwowych (FBT) (zdjęcie: INiG – PIB)

na ocenić tendencję paliw (konwencjonalnych, mieszanin paliw konwencjonalnych z bioestrami, biopaliw) do blokowania filtrów paliw w trakcie sączenia przez wychłodzony filtr paliwowy lub filtrację schłodzonej próbki. W Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym na potrzeby niniejszej pracy opracowano procedurę badawczą oceny tendencji do blokowania filtrów paliwowych w niskiej temperaturze CSFBT, w której paliwa przed testem poddawane są wychładzaniu w temperaturze 3°C lub -1°C przez okres 16 godzin, a następnie, po odpowiednim przygotowaniu, zgodnym z metodą IP PM-ES/16, poddawane są procesowi sączenia w niskiej temperaturze z zastosowaniem aparatu do oznaczania FBT [9].

### Cel badań

Wprowadzenie do konwencjonalnych paliw pochodzenia mineralnego kilkuprocentowej zawartości bioestru, jak również pojawienie się na rynku biopaliw o 100-proc. zawartości bioestrów spowodowało problemy eksploatacyjne w okresach obniżonej temperatury. Paliwa mimo spełnienia wymagań norm produkcyjnych PN-EN 590 + A1:2017-06 (paliwa konwencjonalne lub

z zawartością FAME do 7%) lub PN-EN 14214 + A1:2014-04 (bioestry) powodowały problemy z blokowaniem się filtrów paliwowych, zwłaszcza w czasie niekorzystnych warunków atmosferycznych. Celem poszerzonych badań właściwości niskotemperaturowych próbek paliw do silników o zapłonie samoczynnym było określenie przyczyn pojawiających się problemów

z blokowaniem filtrów paliwowych w zależności od składu chemicznego oraz procentowej zawartości bioestru w paliwie.

W celu określenia wpływu składu chemicznego paliwa na tendencję do blokowania filtrów paliwowych w niskiej temperaturze do badań wytypowano próbki estrów pozyskane z różnych olejów roślinnych. Próbki te poddano destylacji z rozdziałem ostatnich 5% frakcji destylatu. Odcięcie końcowych 5% frakcji destylatu pozwoliło wyeliminować z wytypowanych próbek estrów glukozydy steroli oraz glicerol, które nie-

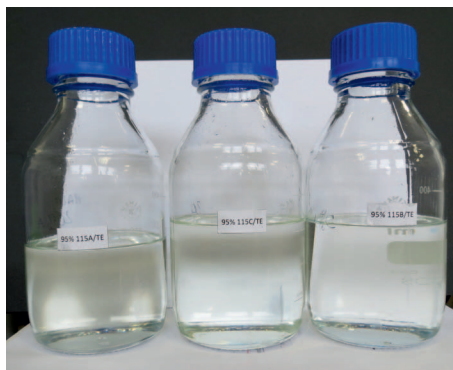
korzystnie wpływają na właściwości niskotemperaturowe paliw z zawartością FAME.

Na fotografiach 2, 3 i 4 przedstawiono wygląd próbek (temperatura 21°C) przed destylacją i po destylacji, z odcięciem 5% frakcji oraz 5% pozostałości po destylacji.

Badanie wpływu procentowej zawartości estrów w paliwie na właściwości niskotemperaturowe określono poprzez wykonanie oznaczeń dla próbek o 100-proc., 20-proc. i 7-proc. zawartości estrów.



Fot. 2. Próbkі wyjściowe (115A/TE, 115B/TE, 115C/TE) (zdjęcie: INiG – PIB)



Fot. 3. Próbkі po destylacji frakcyjnej i odcięciu końcowych 5% frakcji (95% 115A/TE, 95% 115B/TE, 95% 115C/TE) (zdjęcie: INiG – PIB)



Fot. 4. Próbkі po destylacji frakcyjnej. Końcowe 5% frakcji (5% 115A/TE, 5% 115B/TE, 5% 115C/TE) (zdjęcie: INiG – PIB)

### Przebieg badań i analiza wyników

Przeprowadzono badania właściwości niskotemperaturowych próbek estrów metylowych kwasów tłuszczowych oraz ich mieszanin z bazowym olejem napędowym pochodzenia mineralnego.

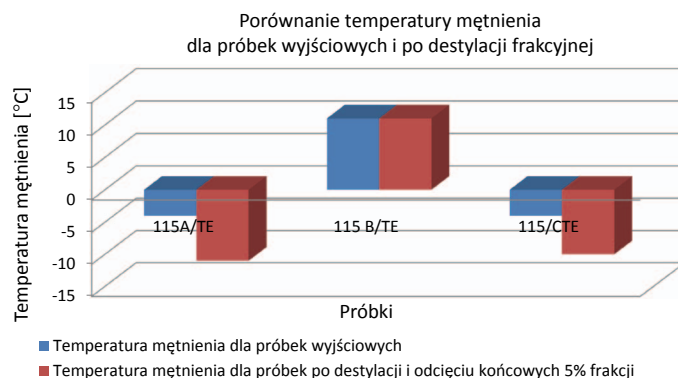
Do badań wytypowano trzy rodzaje estrów:

- 115A/TE – ester metylowy kwasu tłuszczowego oleju rzepakowego (RME),
- 115B/TE – ester metylowy kwasu tłuszczowego oleju palmowego (PME),
- 115C/TE – ester metylowy kwasu tłuszczowego oleju odpadowego.

Próbki te poddano destylacji frakcyjnej w celu odcięcia końcowych 5% frakcji destylatu. Dzięki odcięciu 5% destylatu uzyskano próbki o znacznie obniżonej zawartości steroli glikozydów oraz o znikomej zawartości glicerolu.

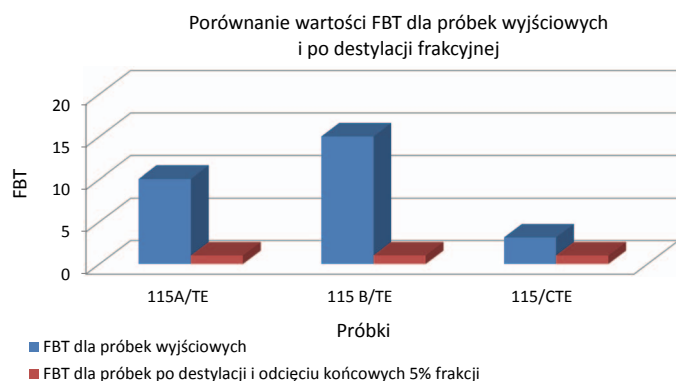
Z próbek wyjściowych i po destylacji wykonano mieszanki z mineralnym olejem bazowym. Zestawiono paliwa o 7-proc. i 20-proc. zawartości wyżej wymienionych estrów w bazowym oleju napędowym. Dla wszystkich przedstawionych powyżej próbek wykonano rozszerzone badania właściwości niskotemperaturowych, oznaczając dodatkowo tendencję do blokowania filtrów paliw FBT, CSFBT(-1) i CSFBT(+3), a uzyskane wyniki w formie graficznej przedstawiono na wykresach.

Rysunek 1 prezentuje wartości temperatury mętnienia dla próbek wyjściowych i po destylacji oraz odcięciu ostatnich 5% frakcji. W przypadku próbek wyjściowych 115A/TE i 115C/TE widać wyraźne obniżenie się temperatury mętnienia, z  $-4^{\circ}\text{C}$  przed destylacją frakcyjną do ponad  $-10^{\circ}\text{C}$  po destylacji frakcyjnej. Temperatura mętnienia dla próbki 115B/TE ze względu na wysoką temperaturę krzepnięcia nie uległa zmianie. Obniżenie temperatury mętnienia w przypadku dwóch bioestrów może świadczyć o tym, że zawarte w ich składzie sterole glikozydów i monoacyloglicerol mają niekorzystny wpływ na jej wartość.



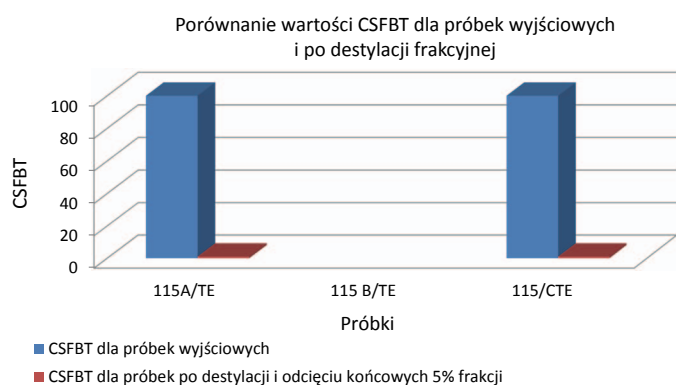
Rys. 1. Temperatura mętnienia dla próbek wyjściowych i po destylacji i odcięciu ostatnich 5% frakcji destylatu

Rysunek 2 przedstawia wartości wskaźnika FBT dla próbek estrów. Wykres ten w sposób jednoznaczny pokazuje, że odcięcie ostatnich 5% frakcji destylatu, zawierających sterole glikozydów i monoacyloglicerol, zdecydowanie poprawia ten wskaźnik, zmniejszając go do poziomu akceptowalnego dla paliw, tj. do wartości zbliżonej do 1. Badanie wykonano w temperaturze 17,1°C.



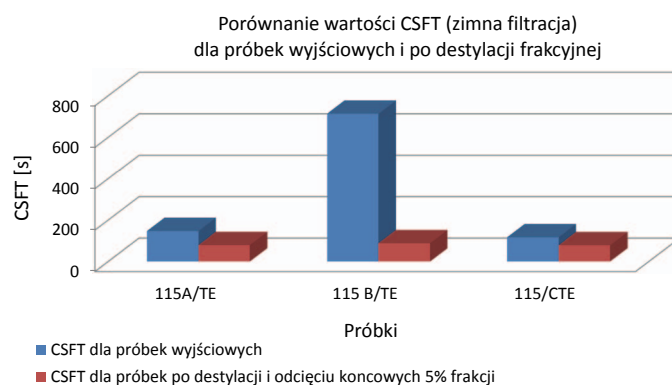
Rys. 2. Wskaźnik FBT dla próbek wyjściowych i po destylacji i odcięciu ostatnich 5% frakcji destylatu

Wskaźnik CSFBT dla temperatury 3°C przedstawiono na rysunku 3. Wszystkie próbki wyjściowe natychmiast po uruchomieniu testu CSFBT blokowały sącdek. Te same próbki po oddestylowaniu glikozydów steroli i monoacyloglicerolu uzyskały wyniki bliskie wartości 1. Próbki pozyskane z oleju palmowego ze względu na wysoką temperaturę krzepnięcia nie były badane w tym teście. Wyżej wymienione próbki poddano również badaniu tendencji do blokowania filtrów paliwowych po wychłodzeniu w temperaturze -1°C. Uzyskane wyniki CSFBT dla temperatury -1°C były zbliżone z wynikami CSFBT dla temperatury 3°C.



Rys. 3. Wskaźnik CSFBT dla próbek wyjściowych i po destylacji i odcięciu ostatnich 5% frakcji destylatu (dla próbki 115B/TE ze względu na wysoką temperaturę płynięcia oznaczenia nie wykonano)

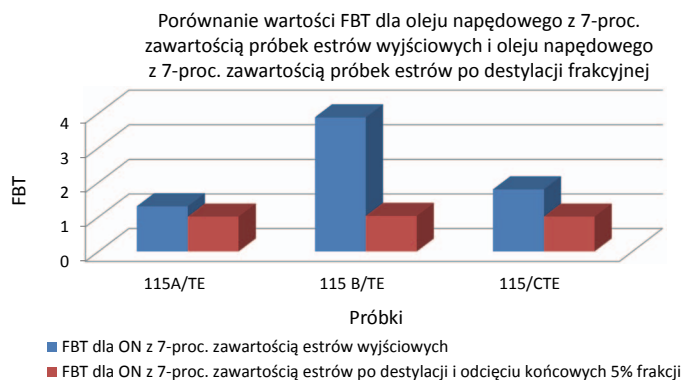
Wyniki filtracji CSFT, zgodnie z ASTM D 7501, próbek estrów przedstawiono na rysunku 4. Oznaczenie oparte na pomiarze czasu filtracji określonej porcji próbki poddanej wcześniejszemu wychłodzeniu pokazało, że czas ten dla bioestrów



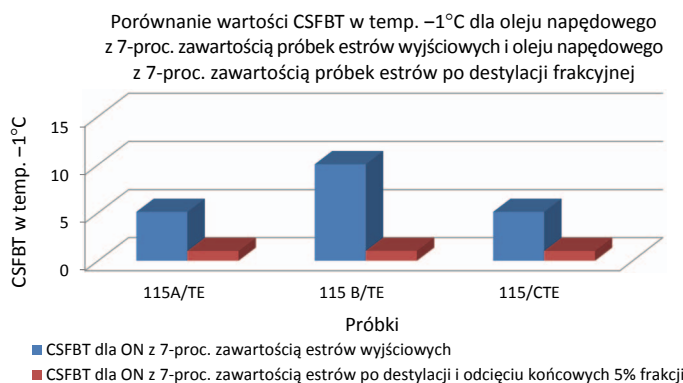
Rys. 4. Wskaźnik CSFT dla próbek wyjściowych i po destylacji i odcięciu ostatnich 5% frakcji destylatu

po destylacji z odcięciem 5% frakcji uległ znacznemu skróceniu. Czas ten był w przybliżeniu dwukrotnie krótszy dla próbek po destylacji w stosunku do próbek wyjściowych, a w przypadku próbki 115B/TE czas filtracji skrócił się z 713 sekund dla próbki wyjściowej do 88 sekund dla próbki po destylacji.

Jeśli chodzi o temperaturę zablokowania zimnego filtra CFPP, to proces destylacji nie wpłynął na poprawę tego parametru. Rezultaty dla próbek wyjściowych i po destylacji były do siebie bardzo zbliżone.



Rys. 5. Wskaźnik FBT dla oleju napędowego z 7-proc. zawartością estrów oraz takich samych próbek z estrami uzyskanymi po destylacji i odcięciu ostatnich 5% frakcji destylatu



Rys. 6. Wskaźnik CSFBT-1 dla oleju napędowego z 7-proc. zawartością estrów oraz takich samych próbek z estrami uzyskanymi po destylacji i odcięciu ostatnich 5% frakcji destylatu

Wyniki badań tendencji do blokowania filtrów paliwowych dla próbek paliw o 7-proc. zawartości estrów metylowych kwasów tłuszczowych przedstawiono na rysunkach 5 i 6, obrazujących zmiany wskaźników FBT i CSFBT-1.

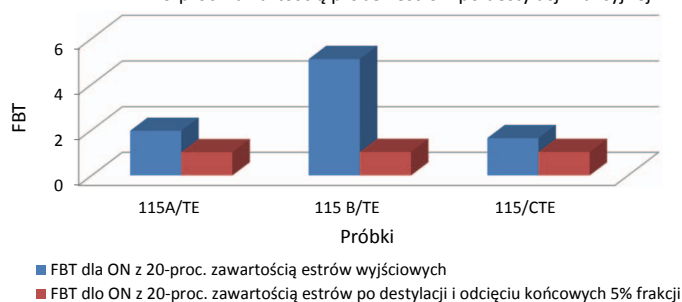
Wyniki badań tendencji do blokowania filtrów paliw dla próbek paliw o 20-proc. zawartości estrów metylowych kwasów tłuszczowych przedstawiono na wykresach 7 i 8, obrazujących zmiany wskaźnika FBT i CSFBT-1.

Wyniki otrzymane dla paliwa bazowego z 7-proc. i 20-proc. zawartością estrów metylowych kwasów tłuszczowych po-

kazują, że paliwa do komponowania, w których użyto estrów pozbawionych glikozydów steroli i monoacyloglicerolu, charakteryzują się zdecydowanie niższą wartością wskaźnika tendencji do blokowania filtrów paliwowych niż paliwa do komponowania, w których użyto tych samych estrów wyjściowych.

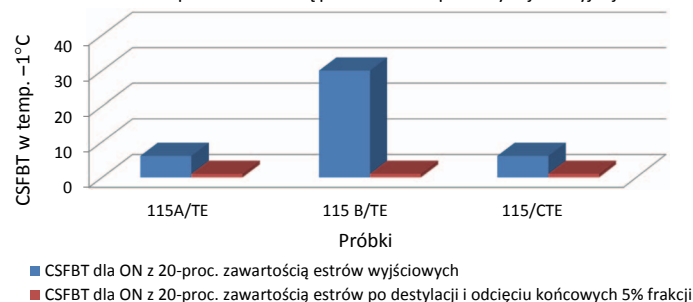
Tendencja ta utrzymuje się zarówno w przypadku próbek przechowywanych w temperaturze pokojowej, jak też próbek schłodzonych do temperatury 3°C i próbek schłodzonych do temperatury -1°C.

Porównanie wartości FBT dla oleju napędowego z 20-proc. zawartością próbek estrów wyjściowych i oleju napędowego z 20-proc. zawartością próbek estrów po destylacji frakcyjnej



Rys. 7. Wskaźnik FBT dla oleju napędowego z 20-proc. zawartością estrów oraz takich samych próbek z estrami uzyskanymi po destylacji i odcięciu ostatnich 5% frakcji destylatu

Porównanie wartości CSFBT w temp. -1°C dla oleju napędowego z 20-proc. zawartością próbek estrów wyjściowych i oleju napędowego z 20-proc. zawartością próbek estrów po destylacji frakcyjnej



Rys. 8. Wskaźnik CSFBT-1 dla oleju napędowego z 20-proc. zawartością estrów oraz takich samych próbek z estrami uzyskanymi po destylacji i odcięciu ostatnich 5% frakcji destylatu

## Podsumowanie

Przeprowadzone badania właściwości niskotemperaturowych pokazały, że stosowanie w sezonie późnojesiennym, zimowym i wczesnowiosennym do zasilania silników o zapłonie samoczynnym paliw, które w składzie mają estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME), obarczone jest dużym ryzykiem, związanym z możliwością blokowania się filtrów paliwowych.

Zawarte w bioestrach glikozydy steroli i monoacyloglicerole w dużym stopniu odpowiadają za tendencję paliw do blo-

kowania filtrów paliwowych, szczególnie w obniżonej temperaturze.

Destylacja frakcyjna bioestru z odcięciem końcowych 5% frakcji destylatu pozwala usunąć z jego składu glikozydy steroli i glicerol. W zakresie przebadanych próbek można stwierdzić, że tak przygotowany bioester nie powoduje problemów z blokowaniem filtrów paliwowych, zarówno w postaci paliwa o 100-proc. zawartości FAME, jak i w postaci mieszanek z paliwem konwencjonalnym.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2018, nr 2, s. 148–155, DOI: 10.18668/NG.2018.02.09

Artykuł nadesłano do Redakcji 13.11.2017 r. Zatwierdzono do druku 30.01.2018 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Wpływ jakości estrów metylowych kwasów tłuszczowych na niskotemperaturowe właściwości użytkowe* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0115/TE/17, nr archiwalny: DK-4100-116/17.

## Literatura

- [1] Baczewski K., Szczawiński P.: *Badania mikroskopowe krystalizacji paliw konwencjonalnych i biopaliw podczas chłodzenia*. Aparatura Badawcza i Dydaktyczna 2014, nr 3, s. 227–235.
- [2] Bajdor K., Biernat K.: *Biopaliwa jako alternatywne nośniki energii w silnikach spalinowych, klasyfikacja i perspektywy rozwoju*. Archiwum Motoryzacji 2011, nr 1, s. 5–19.
- [3] Baranik M., Łączek T.: *Właściwości niskotemperaturowe biopaliw zawierających estry metylowe kwasów tłuszczowych, pochodzących z przeróbki tłuszczów zwierzęcych*. Nafta-Gaz 2010, nr 11, s. 1047–1058.
- [4] Bessette P. A.: *Manufacturing Grease Using Dry Technology*. NLGI Spokesman 2002, vol. 65, nr 11, s. 14–17.
- [5] Biernat K.: *Wymagania i perspektywy rozwoju jakości olejów napędowych przeznaczonych do eksploatacji szczególnie w warunkach eksploatacji miejskiej z uwzględnieniem ochrony środowiska*. Studia Ecologiae et Bioethicae 2004, nr 2, s. 431–449.
- [6] Bockish M.: *Fats and Oils Handbook*. AOCSS Press, USA, 1998.
- [7] Burnus Z.: *Oznaczanie wolnych steroli roślinnych i zwierzęcych w estrach metylowych kwasów tłuszczowych z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej*. Nafta-Gaz 2013, nr 8, s. 632–645.

- [8] Burnus Z., Jakóbiec J.: *Badania nad wpływem wolnych glikozydów steroli na niskotemperaturowe właściwości biopaliw do silników o zapłonie samoczynnym*. Przemysł Chemiczny 2016, vol. 95, nr 9, s. 1822–1827.
- [9] CEN/TC 19/WG 24 N 482 *Specification of distillate fuel*, 17.11.2015n 1-23.
- [10] Dabelstein W., Roglitzky A., Schutze A., Reders K.: *Automotive Fuels*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2007.
- [11] Davis B.: *Effective biofuel filtration*. Biofuels International, styczeń 2010, s. 48–51.
- [12] Demirbas A.: *Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics*. Energy Conversion Management 2006, vol. 47, nr 15/16, s. 2271–2282.
- [13] Dunn R.O.: *Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel*. Progress in Energy and Combustion Science 2006, vol. 35, s. 481–489.
- [14] Głąb J.: *Sediment as a problem in FAME storage*. Journal of KONBiN 2016, vol. 39, s. 97–117.
- [15] Gunstone F.D.: *The chemistry of oils and fats*. Blackwell Publishing Ltd., USA 2004.
- [16] Gwardiak H., Różycki K.: *Ocena estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) uzyskanych z wybranych surowców*. Rośliny Oleiste – Oilseed Crops 2011, t. 32, s. 137–147.
- [17] Hongjian L. et al.: *Effect of trace contaminants on cold soak filterability of canola biodiesel*. Fuel 2011, vol. 90, nr 5, s. 1771–1777.
- [18] Huali W. et al.: *Analysis of Sterol Glycosides in Biodiesel and Biodiesel Precipitates*. Journal of the American Oil Chemists Society 2010, vol. 87, s. 215–221.
- [19] Jakóbiec J.: *Wybrane właściwości fizykochemiczne i użytkowe estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego*. Inżynieria Rolnicza 2008, nr 9, s. 107–115.
- [20] Jee M.: *Oils and Fats Authentication*. Blackwell Publishing Ltd., USA, 2002.
- [21] Jęczmionek Ł.: *Odpadowe oleje roślinne jako surowiec do otrzymywania biokomponentów II generacji*. Nafta-Gaz 2011, nr 10, s. 742–748.
- [22] Lechner M., Reiter B., Lorbeer E.: *Determination of tocopherols and sterols in vegetable oils by solid-phase extraction and subsequent capillary gas chromatographic analysis*. Journal of Chromatography A 1999, vol. 857, s. 231–238.
- [23] Łączek T.: *Analiza zmian jakości biopaliw B100 zachodzących podczas ich magazynowania w niskich temperaturach*. Nafta-Gaz 2014, nr 2, s. 115–120.
- [24] Łączek T.: *Filtracja jako metoda oceny FAME*. Nafta-Gaz 2011, nr 11, s. 831–835.
- [25] Łączek T.: *Wdrożenie metody oceny przydatności estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) do komponowania biopaliw w oparciu o test filtracji po sezonowaniu w niskich temperaturach*. Dokumentacja INiG, czerwiec 2010.
- [26] Łosiewicz M.: *Ocena wpływu estrów metylowych kwasów tłuszczowych na właściwości niskotemperaturowe paliw do turbinowych silników lotniczych*. Konferencja Naukowo-Techniczna Sekcja Petrol-Gaz 2012.
- [27] Mahling F., Sondjaja R., Koschabek R.: *Performance and Compatibility of Novel Cold Flow Improvers B100 and Bxx Fuels*. Evonik RohMax Additives GmbH, Kirschenallee, Darmstadt, Germany.
- [28] Moreau R.A., Scott M., Haas M.J.: *The Identification and Quantification of Steryl Glucosides in Precipitates from Commercial Biodiesel*. J. Am. Oil Chem. Soc. 2008, vol. 85, s. 761–770.
- [29] Myczko A., Golimowska R.: *Porównanie właściwości estrów metylowych w zależności od pochodzenia surowca*. Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering 2011, vol. 56, nr 2, s. 111–117.
- [30] Popis E., Ratusz K.: *Ocena jakości wybranych olejów rzepakowych rafinowanych i tłoczonych na zimno dostępnych na polskim rynku*. Aparatura Badawcza i Dydaktyczna 2014, nr 3, s. 251–258.
- [31] Rostek E.: *Biopaliwa pierwszej i drugiej generacji – metody otrzymania i właściwości*. Logistyka 2011, nr 6, s. 2519–2526.
- [32] Sacha D.: *Nowe narzędzia badawcze do oceny właściwości użytkowych paliw do silników o zapłonie samoczynnym*. Nafta-Gaz 2012, nr 2, s. 133–137.
- [33] Sacha D., Żółty M.: *Ocena korelacji odporności na utlenianie paliw do silników wysokoprężnych oraz skłonności do blokowania filtrów paliw*. Nafta-Gaz 2016, nr 6, s. 761–767, DOI: 10.18668/NG.2016.06.10.
- [34] Struś M.: *Ocena wpływu biopaliw na wybrane właściwości eksploatacyjne silników o zapłonie samoczynnym*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2012.
- [35] Tang H., Salley S.O., Ng K.Y.S.: *Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends*. Department of Chemical Engineering and Materials Science, Wayne State University, United States 2008.
- [36] Wellguth G.: *Performance of vegetable oils and their monoesters as fuels for Diesel engines*. SAE Transactions 2001, nr 83, s. 158.
- [37] Wolszczak J., Jakóbiec J.: *Właściwości fizykochemiczne i użytkowe biopaliw skomponowanych w wersji letniej i zimowej przeznaczonych do zasilania pojazdów rolniczych*. Inżynieria Rolnicza 2010, nr 5, s. 299–308.
- [38] Yang S.-T., El-Enshasy H., Thongchul N.: *Bioprocessing technologies in biorefinery for sustainable production of fuels chemicals and polymers*. AIChE, 2013, s. 214.

#### Akty prawne i normatywne

- [39] ASTM D 2068-14 *Oznaczenie skłonności do blokowania filtrów paliwa*.
- [40] ASTM D 7501:2012a *Standard Test Method for Determination of Fuel Filter Blocking Potential of Biodiesel (B100) Blend Stock by Cold Soak Filtration Test (CSFT)*.
- [41] IP PM-ES/16 *Oznaczenie tendencji do blokowania zimnego filtra*.
- [42] PN EN 14214 + A1:2014-04 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla) – Wymagania i metody badań*.
- [43] PN-EN 116:2015-09 *Oleje napędowe i oleje opałowe lekkie – Oznaczenie temperatury zablokowania zimnego filtra – Metoda stopniowego schładzania*.
- [44] PN-EN 15751:2014-05 *Paliwa silnikowe – Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) jako paliwo lub komponent paliwa do silników Diesla – Oznaczenie stabilności oksydacyjnej w teście przyspieszonego utleniania*.
- [45] PN-EN 16091:2011 *Ciekle produkty naftowe – Średnie destylaty, estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) i ich mieszaniki – Oznaczenie stabilności oksydacyjnej w teście przyspieszonego utleniania w malej skali*.
- [46] PN-EN 590 + A1:2017-06 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Oleje napędowe – Wymagania i metody badań*.
- [47] PN-ISO 3015:1997 *Przetwory naftowe – Oznaczenie temperatury mętnienia*.
- [48] PN-ISO 3016:2005-09 *Przetwory naftowe – Oznaczenie temperatury płynięcia*.



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](mailto:dariusz.sacha@inig.pl)