

Dariusz Sacha

Institut Nafty i Gazu

Ocena stabilności oksydacyjnej paliw do silników o zapłonie samoczynnym według projektowanych wymagań CEN

Stabilność oksydacyjna jest jedną z podstawowych właściwości eksploatacyjnych oznaczanych dla paliwa do silników wysokoprężnych z zapłonem samoczynnym (ZS). W artykule przedstawiono rozwój metodyk oceny stabilności oksydacyjnej olejów napędowych, także zawierających FAME. Zamieszczono wymagania w zakresie stabilności oksydacyjnej dla paliw do silników wysokoprężnych oraz wyniki badań związanych z opracowywanymi modyfikacjami metod badawczych.

Słowa kluczowe: biodiesel, stabilność oksydacyjna, Rancimat, Petrooxy.

Evaluation of the oxidation stability of the fuel for compression ignition engines according to the proposed requirements of CEN

Oxidation stability is very important in the quality control of diesel fuel compression ignition. This article presents new requirements for oils and biodiesel. It describes new or modified research methods of oxidation stability. It contains requirements for the oxidative stability of the fuel for diesel engines and results of work on the modification methods being developed.

Key words: biodiesel, oxidation stability, Rancimat, Petrooxy.

Wstęp

Stabilność oksydacyjna jest jedną z podstawowych właściwości eksploatacyjnych oznaczanych dla paliwa do silników wysokoprężnych z zapłonem samoczynnym (ZS).

Proces utleniania paliwa prowadzi do tworzenia się w nim różnego rodzaju osadów, żywic i kwasów. Powstałe produkty utleniania mogą uszkadzać pompy paliwowe, blokować filtry i przewody paliwowe. Osadzając się na końcówkach wtryskiwaczy, zaburzają one proces wtrysku paliwa. Kwaśne produkty utleniania przyczyniają się do degradowania elementów silnika, powodując zwiększoną korozję oraz szybkie niszczenie różnego rodzaju uszczelnień.

Wymóg oznaczania stabilności oksydacyjnej paliw pojawił się już w pierwszym wydaniu normy EN 590:1998 (PN EN 590:1999).

Norma EN 590 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Oleje napędowe – Wymagania i metody badań* jest europejską procedurą opisującą właściwości fizykochemiczne, jakie muszą posiadać wszystkie sprzedawane na terenie Unii Europejskiej oleje napędowe przeznaczone do zasilania pojazdów mechanicznych wyposażonych w silniki wysokoprężne z zapłonem samoczynnym.

Pojawienie się na rynku nowego rodzaju paliwa pochodzenia roślinnego FAME oraz oleju napędowego pochodzenia naftowego z biokomponentami, ze względu na inny skład chemiczny, spowodowało trudności w ocenie ich stabilności oksydacyjnej.

Dla paliwa B100 (100% FAME) opracowana została przez CEN norma EN 14214:2003 (PN EN 14214:2004) *Paliwa*

Tablica 1. Wymagania normy EN 590:1998 dla oznaczania odporności na utlenianie

Właściwość	Jednostka	Zakres		Metoda badania
		minimum	maksimum	
Odporność na utlenianie	g/m ³	–	25	ASTM D 2274*

* Norma ASTM D 2274 została zastąpiona w wydaniu EN 590:1999 (PN EN 590:2002) normą równoważną EN ISO 12205.

do pojazdów samochodowych – *Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla) – Wymagania i metody badań*, w której zawarto wymóg oznaczania stabilności oksydacyjnej FAME według metody EN 14112.

Tablica 2. Wymagania normy EN 14214:2003 dla oznaczania odporności na utlenianie

Właściwość	Jednostka	Zakres		Metoda badania
		minimum	maksimum	
Stabilność oksydacyjna (w 110°C)	h	6,0	–	EN 14112*

* Normę EN 14112 opracował Komitet Techniczny CEN/TC 307, została ona oparta na normie stosowanej w przemyśle tłuszczowym ISO 6886.

Metoda badawcza EN 14112:2003 przeznaczona była jedynie do oznaczania stabilności oksydacyjnej paliw pochodzenia roślinnego FAME (B100).

Dla paliw pochodzenia naftowego z dodatkiem FAME do oceny odporności na utlenianie nadal stosowana była metoda EN ISO 12205. W Grupach Roboczych CEN trwały jednak prace nad przystosowaniem metody EN 14112 do oceny stabilności oksydacyjnej paliw naftowych z różną zawartością FAME.

23 maja 2009 r. CEN zatwierdził normę EN 15751 (PN EN 15751:2010) *Paliwa silnikowe – estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) jako paliwo lub komponent paliwa do silników Diesla – Oznaczanie stabilności oksydacyjnej w teście przyspieszonego utleniania*.

Norma EN 15751:2009 została wprowadzona do wyma-

Tablica 3. Wymagania normy EN 590:2009 dla oznaczania odporności na utlenianie

Właściwości	Jednostka	Zakres		Metoda badania
		minimum	maksimum	
Odporność na utlenianie	g/m ³ h	20	25	EN ISO 12205 EN 15751*

* Dodatkowe tymczasowe wymaganie, weryfikowane przez CEN do czasu, kiedy będzie dostępnych więcej danych technicznych w zakresie odporności na utlenianie i parametrów użytkowych olejów napędowych.

gań dotyczących oleju napędowego w wydaniu normy EN 590:2009 z adnotacją, że może być ona stosowana dla oleju napędowego zawierającego powyżej 2% (V/V) FAME oraz że jest to dodatkowe tymczasowe wymaganie, weryfikowane przez CEN, do czasu kiedy będzie dostępnych więcej danych technicznych w zakresie odporności na utlenianie i parametrów użytkowych olejów napędowych.

Dalsze prace CEN ukierunkowane były na poszukiwanie metody umożliwiającej badanie stabilności oksydacyjnej wszystkich obecnych na rynku olejów napędowych, zarówno pochodzenia naftowego, jak i roślinnego.

15 września 2011 r. CEN zatwierdziła normę EN 16091 (PN EN 16091: grudzień 2011 r.) *Ciekle produkty naftowe – średnie destylaty, estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) i ich mieszanki – Oznaczenie stabilności oksydacyjnej w teście przyspieszonego utleniania w małej skali*.

Obecnie CEN pracuje nad nowymi wydaniem norm EN 590 i EN 14214.

Komitet techniczny CEN/TC 19 *Paliwa gazowe i ciekle, środki smarowe i naftowe produkty podobne, produkty pochodzenia syntetycznego i biologicznego* zaproponował w nowym wydaniu normy (prEN 14214:2011.4) zwiększenie kryterium minimalnej odporności na utlenianie dla paliw o 100-procentowej zawartości FAME.

Norma EN 14214:2012 została zatwierdzona 20 sierpnia 2012 r. i zaczęła obowiązywać od 10 września 2012 r., zastępując normę EN 14214:2008+A1:2009.

Tablica 4 przedstawia wymagania dla paliw o 100-procentowej zawartości FAME zgodnie z nowym wydaniem normy przedmiotowej EN 14214:2012.

Obecnie obowiązującą normą służącą do oceny paliw do silników z zapłonem samoczynnym o zawartości FAME do 7% jest norma EN 590:2009+A1:2010.

Komitet techniczny CEN/TC 19 *Paliwa gazowe i ciekle, środki smarowe i naftowe produkty podobne, produkty pochodzenia syntetycznego i biologicznego* opracował projekt nowego wydania normy prEN 590:2011, w sprawie którego została przeprowadzona ankieta.

Projekt ten w zakresie oceny stabilności oksydacyjnej przewiduje prowadzenie badań według procedur:

- EN ISO 12205,
- EN 15751 (likwidując odnośnik o tymczasowości tego oznaczenia).

Wprowadza on również do wymagań badanie stabilności według metody EN 16091.

Norma EN 590 zostanie podzielona na dwie części, z których jedna będzie obejmować metody badań i wy-

Tablica 4. Wymagania normy EN 14214:2012 dla oznaczania odporności na utlenianie

Właściwość	Jednostka	Zakres		Metoda badania
		minimum	maksimum	
Zawartość estrów metyloowych kwasów tłuszczowych (FAME)	% (m/m)	96,5	–	EN 14103
Gęstość w temperaturze 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Lepkość w temperaturze 40°C	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Temperatura zapłonu	°C	101	–	EN ISO 2719e EN ISO 3679f
Zawartość siarki	mg/kg	–	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Pozostałość po koksowaniu (z 10% pozostałości destylacyjnej)	% (m/m)	–	0,30	EN ISO 10370
Liczba cetanowa	–	51,0	–	EN ISO 5165
Zawartość popiołu siarczanowego	% (m/m)	–	0,02	ISO 3987
Zawartość wody	mg/kg	–	500	EN ISO 12937
Całkowita zawartość zanieczyszczeń	mg/kg	–	24	EN 12662i
Badanie działania korodującego na miedzi (3 h w temperaturze 50°C)	stopień korozji	stopień korozji 1		EN ISO 2160
Stabilność oksydacyjna w temperaturze 110°C	godziny	8,0*	–	EN 15751 (metoda rozjemcza) EN 14112
Liczba kwasowa	mg KOH/g	–	0,50	EN 14104
Liczba jodowa	g jodu/100 g	–	120	EN 14111
Zawartość estru metyloowego kwasu linolenowego	% (m/m)	–	12,0	EN 14103
Zawartość estrów metyloowych kwasów polienowych (posiadających nie mniej niż cztery wiązania podwójne)	% (m/m)	–	1,00	EN 15779
Zawartość alkoholu metyloowego	% (m/m)	–	0,20	EN 14110
Zawartość monoacylogliceroli	% (m/m)	–	0,80	EN 14105
Zawartość diacylogliceroli	% (m/m)	–	0,20	EN 14105
Zawartość triacylogliceroli	% (m/m)	–	0,20	EN 14105
Zawartość wolnego glicerolu	% (m/m)	–	0,02	EN 14105j EN 14106
Zawartość ogólnego glicerolu	% (m/m)	–	0,25	EN 14105
Zawartość metali grupy I (Na + K)	mg/kg	–	5,0	EN 14108k
Zawartość metali grupy II (Ca + Mg)	mg/kg		5,0	EN 14109 EN 14538 EN 14538
Zawartość fosforu	mg/kg	–	4,0	EN 14107

* Limit minimalnej stabilności oksydacyjnej paliwa B100 o 100-procentowej zawartości FAME został zwiększony z 6 do 8 h.

magania dla paliw o maksymalnej 7-procentowej (V/V) zawartości estrów metyloowych kwasów tłuszczowych (FAME) w oleju napędowym, a druga – paliwa o zwiększonej do 10% (V/V) zawartości FAME.

Obecnie postanowiono, że nowe wydanie normy EN 590,

część pierwsza będzie obowiązywała tylko dla paliw o zawartości FAME do 7%, natomiast dla paliw o zawartości FAME 10% zostanie opracowana druga część normy.

Przewidywany czas zatwierdzenia nowego wydania normy EN 590, część pierwsza to rok 2013.

Metody oznaczania stabilności oksydacyjnej

Oznaczanie stabilności oksydacyjnej zgodnie z normą PN ISO 12205

Typowe badania odporności na utlenianie olejów napędowych i opałowych pochodzenia naftowego prowadzi się z wykorzystaniem procedury PN ISO 12205 *Oznaczanie odporności na utlenianie średnich destylatów paliwowych*. Test ten służy do oceny stabilności paliw w czasie ich przechowywania (magazynowania). Określa on proces degradacji oleju, mierzony zawartością związków chemicznych zatrzymanych na filtrze z włókna szklanego.



Fot. 1. Aparat do badań stabilności oksydacyjnej zgodnie z metodą PN ISO 12205 (fot. INiG)

Proces utleniania prowadzony jest w szklanych rurach. Przefiltrowany olej poddawany jest utlenianiu (przepływ tlenu 3 l/h) w temperaturze 95°C, w czasie 16 h. Produkty



Fot. 2. Sączek i rura testowa po badaniu stabilności oksydacyjnej zgodnie z metodą PN ISO 12205 (fot. INiG)



utleniania zatrzymane na filtrze z włókna szklanego oraz osady przylegające, wymyte rozpuszczalnikiem trójskładnikowym i przeniesione do zlewki, poddawane są suszeniu do stałej masy. Suma osadów na sączku i w zlewce przeliczona na metry sześciennie jest miarą stabilności oksydacyjnej.

Oznaczanie stabilności oksydacyjnej zgodnie z normą PN EN 14112

Do oceny paliw estrowych o 100-procentowej zawartości FAME powszechnie stosowana jest metoda PN EN 14112 *Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME). Oznaczanie stabilności oksydacyjnej (test przyspieszonego utleniania)*.

Metoda oznaczania stabilności, według PN EN 14112, oparta jest na procesie absorpcji w wodzie lotnych produktów utleniania paliwa oraz pomiarze ich przewodności właściwej. Czas potrzebny do uzyskania gwałtownego wzrostu przewodności właściwej jest miarą odporności próbki paliwa na utlenianie.



Fot. 3. Aparat do badań stabilności oksydacyjnej zgodnie z metodą PN EN 14112 oraz metodą PN EN 15751 (fot. INiG)

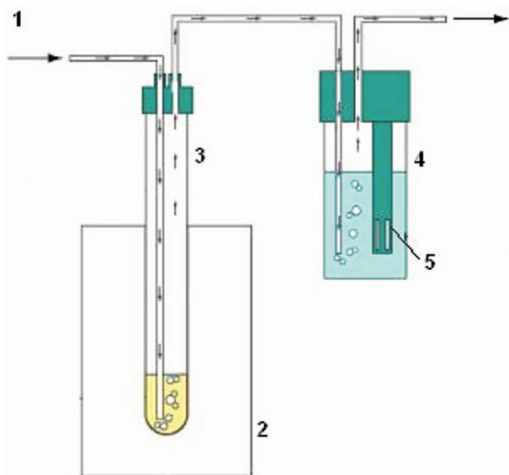
Oznaczanie stabilności oksydacyjnej zgodnie z normą PN EN 15751

Do oceny mieszanek paliwowych zawierających powyżej 2% estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME stosowana jest metoda PN EN 15751 *Paliwa silnikowe – estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) jako paliwo lub komponent paliwa do silników Diesla – Oznaczanie stabilności oksydacyjnej w teście przyspieszonego utleniania*.

Metoda badania oparta jest na wyżej opisanej metodzie PN EN 14112.

Różnice występują w:

- ilości stosowanej próbki do badań (ilość próbki zwiększono z 3 do 7,5 g),
- ilości wody absorpcyjnej (zwiększono z 50 do 60 ml),
- wielkości naczyń testowych,
- rodzaju przewodów łączących naczynia reakcyjne z naczyniami testowymi (przewody silikonowe zastąpiono przewodami fluorowymi).



Rys. 1. Schemat działania aparatu do oznaczania stabilności oksydacyjnej zgodnie z metodami EN 14112 oraz EN 15751

1 – wlot powietrza, 2 – blok grzewczy, 3 – naczynie reakcyjne, 4 – naczynie pomiarowe, 5 – elektrody

Oznaczenie stabilności oksydacyjnej zgodnie z normą PN EN 16091

Obecnie jedyną uniwersalną metodą pozwalającą oceniać stabilność oksydacyjną wszystkich stosowanych rodzajów paliw – zarówno olejowych, jak i benzynowych – jest opracowana w kwietniu 2010 roku metoda EN 16091 *Ciekłe produkty naftowe – średnie destylaty, estry metylowe kwa-*

sów tłuszczowych (FAME) i ich mieszanki – Oznaczenie stabilności oksydacyjnej w teście przyspieszonego utleniania w małej skali.

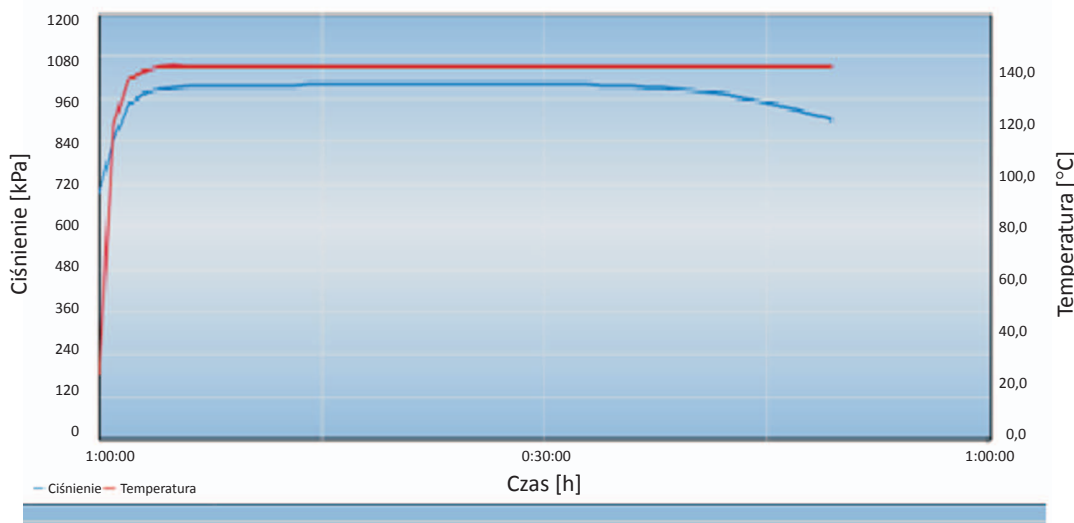
Metoda EN 16091 jest testem szybkim, pozwalającym w krótkim czasie ocenić stabilność oksydacyjną badanych próbek.



Fot. 4. Aparat do badań stabilności oksydacyjnej zgodnie z metodą EN 16091

Do wykonania testu wymagana jest mała ilość próbki, tj. ok. 5 ml. Eksperyment jest bezpieczny. Jego przebiegiem kieruje się mikroprocesorowo. Automatycznie sterowane jest grzanie i chłodzenie, jak również przepłukiwanie i napełnianie tlenem. Pomiaru spadku ciśnienia dokonuje mikroprocesor, a dane za pomocą interfejsu do ich transmisji zostają przesłane do komputera, gdzie są one przetwarzane i przedstawiane w formie wykresu.

Zasada metody badawczej PN EN 16091 opiera się na pomiarze zmian ciśnienia w szczelnie zamkniętym naczyniu testowym. Do metalowego, pokrytego warstwą złota, naczynia testowego wprowadza się 5 ml badanej próbki, a następnie – po szczelnym zamknięciu pokrywą – wprowadza się tlen do uzyskania ciśnienia $700 \text{ kPa} \pm 5 \text{ kPa}$ (w temperaturze otoczenia). Zbiornik ciśnieniowy wraz z próbką podgrzewa się do temperatury 140°C . Ciśnienie w naczyniu jest rejestrowane w odstępach 1 s do osiągnięcia punktu końcowego, czyli spadku ciśnienia o 10%



Rys. 2. Wykres zmian ciśnienia i temperatury w czasie, opisujący przebieg testu oznaczania stabilności oksydacyjnej według EN 16091

w stosunku do najwyższej jego wartości. Wynikiem badania jest czas, jaki upłynął od początku testu, tj. od momentu osią-

gnięcia przez próbkę temperatury 140°C, do chwili spadku ciśnienia wewnątrz naczynia testowego o 10%.

Prace grup roboczych CEN

Obecnie w Grupach Roboczych CEN trwają dalsze prace dotyczące sposobu oznaczania stabilności oksydacyjnej.

CEN pracuje nad:

- ustaleniem limitu dla badania stabilności oksydacyjnej według EN 16091,
- modyfikacją oznaczenia stabilności oksydacyjnej według EN 15751 (podwyższenie temp. badania w celu skrócenia czasu oznaczenia z równoczesną zmianą limitu),
- polepszeniem powtarzalności i odtwarzalności metody EN 15751,
- badaniem wpływu różnych dodatków modyfikujących właściwości oleju na stabilność oksydacyjną.

Konsultacje zakończą się w 2013 roku.

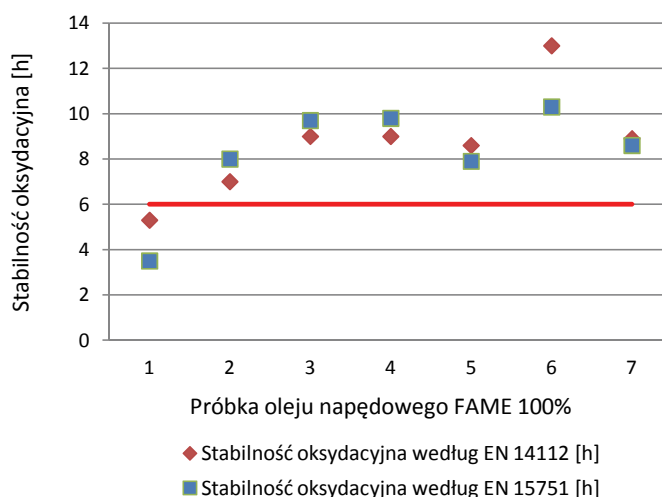
W ramach prac prowadzonych w Instytucie Nafty i Gazu wykonano:

- porównanie wyników badania stabilności oksydacyjnej FAME zgodnie z metodami PN EN 14112 i PN EN 15751,
- porównanie wyników uzyskanych metodą badawczą PN ISO 12205 oraz metodą PN EN 15751,
- oznaczanie stabilności oksydacyjnej oleju napędowego o różnej zawartości FAME według PN ISO 12205,
- oznaczanie stabilności oksydacyjnej oleju napędowego o różnej zawartości FAME według EN 15751,
- oznaczanie stabilności oksydacyjnej oleju napędowego o różnej zawartości FAME według EN 16091,
- porównanie wyników badań stabilności oksydacyjnej według EN 15751, uzyskanych w różnych warunkach temperaturowych,
- porównanie odtwarzalności metody stabilności oksydacyjnej EN 15751 dla różnych wyników badania,
- porównanie stabilności oksydacyjnej próbek z różną procentową zawartością NITROCETU (azotan 2-etylohexylowy (2-EHN)),
- porównanie wyników stabilności oksydacyjnej uzyskanych metodami PN EN 15751 i PN EN 16091.

Porównanie wyników badania stabilności oksydacyjnej FAME zgodnie z metodami PN EN 14112 i PN EN 15751

Na podstawie uzyskanych efektów badań można stwierdzić, że wyniki otrzymane przy użyciu dwóch metod są zbliżone. Rezultaty uzyskane metodą PN EN 15751 są nieco wyższe niż te, które otrzymano dzięki metodzie PN EN 14112. W większości przypadków wyniki badań mieszczą się w odtwarzalności normatywnej zarówno jednej, jak i drugiej metody badawczej.

Uzyskane rezultaty oznaczania stabilności zgodnie z tymi metodami przedstawiono na rysunku 3. Czerwoną linią zaznaczono limit wymagań dla FAME zgodnie z normą przedmiotową EN 14214 (obecnie limit ten uległ zwiększeniu z 6 do 8 h).



Rys. 3. Porównanie wyników badania stabilności oksydacyjnej FAME zgodnie z metodą PN EN 14112 i metodą PN EN 15751

Porównanie wyników badań stabilności oksydacyjnej FAME zgodnie z metodami PN ISO 12205 i PN EN 15751

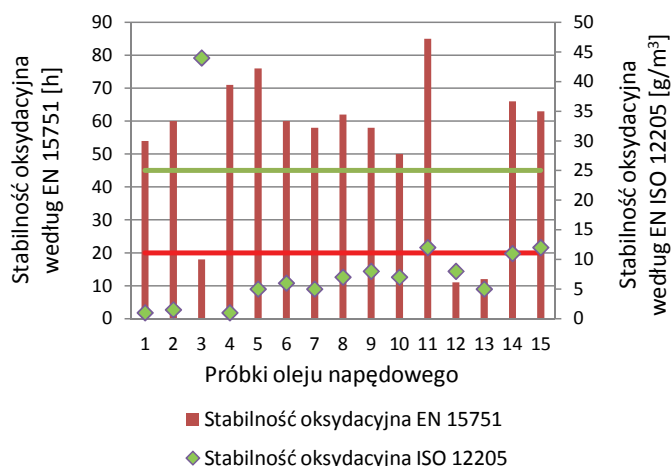
Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że nie istnieje prosta zależność między wynikami stabilności oksydacyjnej uzyskanymi metodą PN EN 15751 a tymi, które otrzymano przy użyciu metody PN ISO 12205. Próbka nr 3 nie spełnia wymagań normy PN EN 590 w zakresie oznaczania stabilności oksydacyjnej, zarówno uzyskanej metodą PN EN 15751, jak również metodą PN ISO 12205. Próbki nr 12 i 13 nie spełniają wymagań normy PN EN 590 dla oznaczenia stabilności oksydacyjnej zgodnie z metodą PN EN 15751, natomiast realizują wymagania dla oznaczenia stabilności zgodnie z normą PN ISO 12205.

Różnice te wynikają z faktu, iż norma PN ISO 12205 przeznaczona była do oceny odporności na utlenianie w trakcie przechowywania paliw pochodzenia naftowego, a sposób podejścia w niej do problemu stabilności oksydacyjnej jest zupełnie inny niż w normie PN EN 15751.

Uzyskane wyniki oznaczania stabilności oksydacyjnej zgodnie z tymi metodami przedstawiono na rysunku 4.

Czerwoną linią zaznaczono obecny limit wymagań dla oleju napędowego z zawartością FAME powyżej 2%, zgodnie z normą przedmiotową PN EN 590 dla oznaczania stabilności oksydacyjnej metodą PN EN 15751 (minimum 20 h).

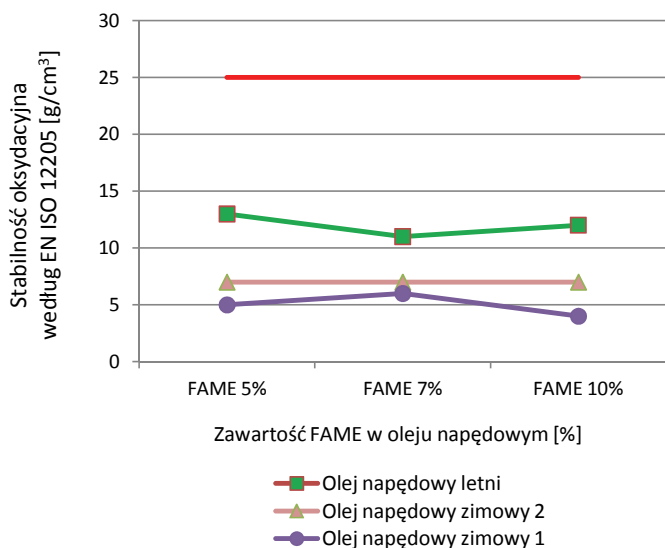
Zieloną linią zaznaczono obecny limit wymagań dla oleju napędowego z zawartością FAME do 7%, zgodnie z normą przedmiotową PN EN 590 dla oznaczania stabilności oksydacyjnej metodą PN ISO 12205 (maksimum 25 g/m³).



Rys. 4. Porównanie wyników badania stabilności oksydacyjnej olejów napędowych z zawartością FAME od 2 do 7%, zgodnie z metodami PN EN 15751 i PN ISO 12205

Porównanie wyników badań stabilności oksydacyjnej olejów o różnej zawartości FAME, wykonanych zgodnie z metodą PN ISO 12205

Czerwoną linią zaznaczono limit wymagań dla stabilności oksydacyjnej oleju napędowego zgodnie z normą przedmiotową PN EN 590 dla oznaczania stabilności oksydacyjnej metodą PN ISO 12205 (poniżej 25 g/m³).



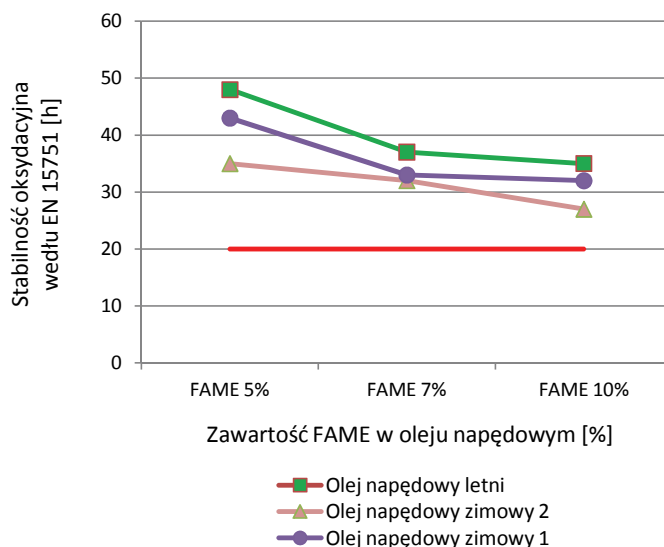
Rys. 5. Stabilność oksydacyjna oleju napędowego o różnej zawartości FAME, oznaczona zgodnie z normą PN ISO 12205

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że metoda PN ISO 12205 jest bardzo mało wrażliwa na zmiany procentowej zawartości FAME w oleju napędowym.

Porównanie wyników badań stabilności oksydacyjnej olejów o różnej zawartości FAME, wykonanych zgodnie z metodą EN 15751

Czerwoną linią zaznaczono limit wymagań dla stabilności oksydacyjnej oleju napędowego zgodnie z normą przedmiotową PN EN 590 dla oznaczania stabilności oksydacyjnej metodą PN EN 15751 (powyżej 20 h).

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że metoda PN EN 15751 jest bardzo wrażliwa na zmiany procentowej zawartości FAME w oleju napędowym. Zmiana zawartości FAME od 5 do 10% powoduje spadek stabilności oksydacyjnej od 7 do 12 h.

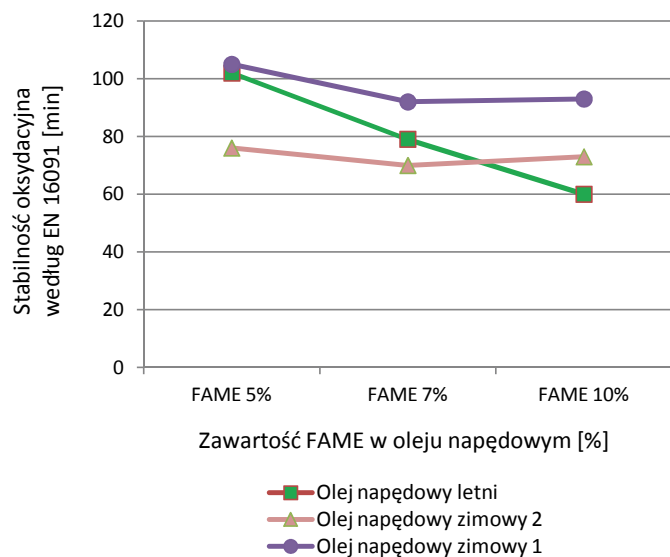


Rys. 6. Stabilność oksydacyjna oleju napędowego o różnej zawartości FAME, oznaczona zgodnie z normą PN ISO 15751

Porównanie wyników badań stabilności oksydacyjnej olejów o różnej zawartości FAME, wykonanych zgodnie z metodami EN 16091

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że metoda PN EN 16091 jest wrażliwa na zmiany procentowej zawartości FAME w oleju napędowym. Zmiana zawartości FAME od 5 do 10% powoduje spadek stabilności oksydacyjnej od 8 do 41 min.

Na wykresie nie zaznaczono limitu wymagań normy przedmiotowej PN EN 590 dla stabilności oksydacyjnej oleju napędowego, oznaczanej metodą PN EN 16091, gdyż nie został on jeszcze określony. Obecnie trwają prace nad jego ustaleniem.

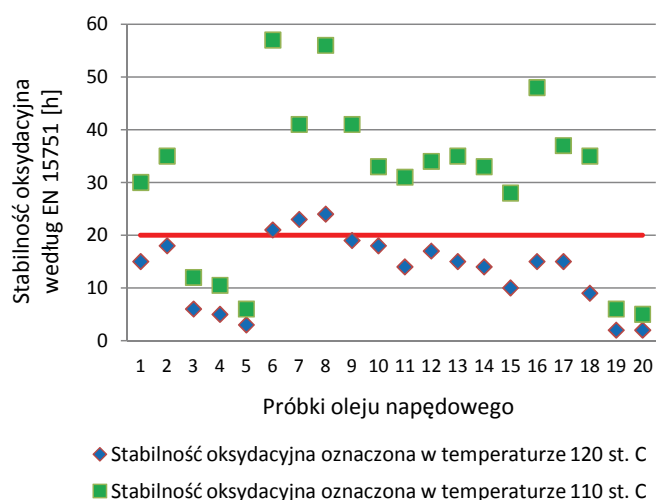


Rys. 7. Stabilność oksydacyjna oleju napędowego o różnej zawartości FAME, oznaczona zgodnie z normą PN ISO 16091

Porównanie wyników badań stabilności oksydacyjnej olejów o różnej zawartości FAME, wykonanych zgodnie z metodą PN EN 15751, uzyskanych w różnych warunkach temperaturowych

Prace Grup Roboczych CEN miały na celu również poszukiwania takich modyfikacji istniejących metod badawczych, które pozwoliłyby skrócić czas oznaczenia stabilności oksydacyjnej. Obiecującymi okazały się być wyniki badań otrzymane dla metody PN-EN 15751.

Modyfikacji poddano temperaturę, w której prowadzono badania, zmieniając ją ze 110°C na 120°C. Pozostałe parametry oznaczenia pozostały bez zmian. Uzyskane wyniki określania stabilności oksydacyjnej, zgodnie z wyżej wymienionymi założeniami, przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Stabilność oksydacyjna oleju napędowego o różnej zawartości FAME, oznaczona zgodnie z normą PN EN 15751 – wyniki uzyskane dla temperatur oznaczenia 110°C i 120°C

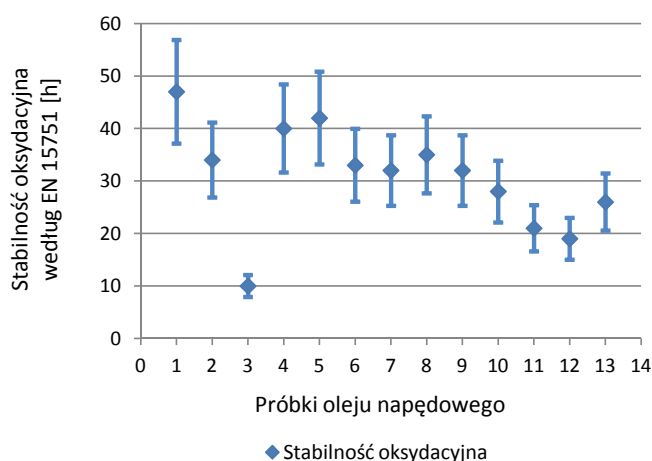
Czerwoną linią zaznaczono obecny limit wymagań odporności na utlenianie dla oleju napędowego z zawartością FAME powyżej 2%, zgodnie z normą przedmiotową PN EN 590 dla oznaczania stabilności oksydacyjnej metodą PN EN 15751 (minimum 20 h).

Uzyskane wyniki oznaczenia stabilności oksydacyjnej olejów napędowych o zawartości FAME powyżej 2% dla różnych temperatur prowadzenia badania w sposób jednoznaczny pokazują, że stabilność oksydacyjna oznaczana w wyższej temperaturze badania jest zdecydowanie niższa.

Podwyższenie temperatury oznaczenia stabilności oksydacyjnej o 10°C, ze 110°C do 120°C, powoduje obniżenie stabilności oksydacyjnej o około 50%. Zależność ta potwierdziła się dla wszystkich przebadanych próbek, zarówno tych spełniających wymagania normy przedmiotowej PN EN 590, jak również tych, dla których wyjściowa stabilność oksydacyjna (oznaczona w temp. 110°C) była niższa niż 20 h.

Uzyskanie bardzo dobrej zależności między oznaczeniem stabilności oksydacyjnej PN EN 15751 w temperaturach 110°C i 120°C może w przyszłości być wykorzystane w następnych wydaniach normy EN 590, przy założeniu, że zmianie ulegnie również limit wymagań.

Skrócenie czasu badania w dużym stopniu może wpłynąć na obniżenie kosztów pomiarów stabilności oksydacyjnej, jak również zapewni poprawę odtwarzalności metody, która wraz ze wzrostem wartości stabilności oksydacyjnej również ulega podwyższeniu.



Rys. 9. Odtwarzalność normatywna dla metody PN EN 15751

Porównanie wyników oznaczeń stabilności oksydacyjnej uzyskanych metodami PN EN 15751 i PN EN 16091

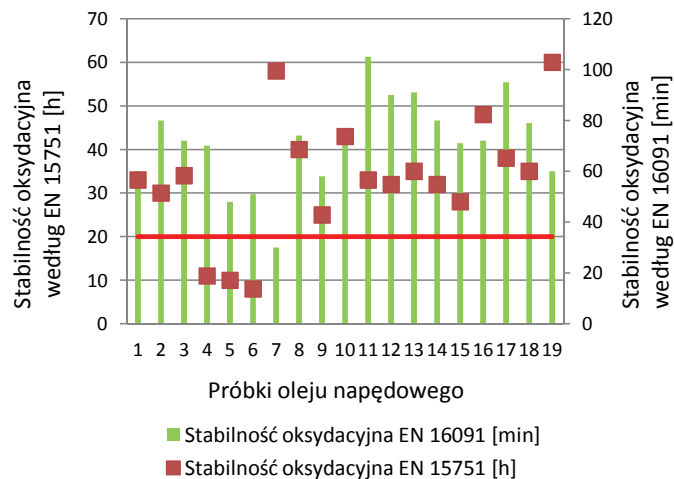
Prowadzone obecnie prace Grup Roboczych CEN dotyczą ustalenia limitu wymagań dla badania stabilności oksydacyjnej, wykonywanego zgodnie z normą EN 16091.

Dotychczas obowiązująca norma EN 590 dopuszcza badanie stabilności oksydacyjnej według tej procedury, jednak

brak limitu odnośnie wymagań powoduje, że uzyskane wyniki badań nie rozstrzygają kwestii możliwości zastosowania danego produktu jako paliwa do silników wysokoprężnych w zakresie spełnienia postulatów odnośnie tej właściwości eksploatacyjnej. W Instytucie Nafty i Gazu przeprowadzono badania porównawcze dwóch metod oceny stabilności oksydacyjnej. Wykonywano równolegle dwa oznaczenia stabilności oksydacyjnej. Jedno badanie prowadzone było zgodnie z normą PN EN 15751, a drugie według normy PN EN 16091. Na podstawie wyników tego typu porównań, uzyskanych w różnych laboratoriach z Unii Europejskiej, zostanie określony i wprowadzony do normy EN 590 limit wymagań dla stabilności oksydacyjnej, oznaczanej metodą EN 16091.

Uzyskane w INiG wyniki oznaczania stabilności zgodnie z PN EN 15751 oraz PN EN 16091 dla próbek paliwa do silników z zapłonem samoczynnym przedstawiono na rysunku 10.

Czerwoną linią zaznaczono obecny limit wymagań dla olejów napędowych z zawartością FAME powyżej 2%, zgodnie



Rys. 10. Porównanie wyników stabilności oksydacyjnej uzyskanych metodami PN EN 15751 i PN EN 16091 (próbka 13 odrzucona)

z normą przedmiotową PN EN 590 dla oznaczania stabilności oksydacyjnej metodą PN EN 15751 (minimum 20 h).

Podsumowanie

Przeprowadzono oznaczenia stabilności oksydacyjnej zgodnie z projektowanymi lub rozważanymi przez CEN zmianami sposobu wykonania badania.

Dla oznaczenia stabilności oksydacyjnej, zgodnie z normą PN EN 15751, wykonano badania w temperaturach 110°C oraz 120°C. Dla temperatury 120°C uzyskano dwukrotne obniżenie wartości stabilności oksydacyjnej. Wprowadzenie zmiany temperatury oznaczania stabilności oksydacyjnej ze 110°C na 120°C, wraz z odpowiednim obniżeniem wymagań zawartych w normach przedmiotowych dla tych paliw, pozwoliłoby dwukrotnie skrócić czas oznaczenia i zwiększyć precyzję pomiarów.

Przeprowadzono badania porównawcze oznaczania stabilności oksydacyjnej FAME zgodnie z metodą PN EN 14112 oraz metodą PN EN 15751. Zaobserwowano, że wyniki oznaczenia stabilności oksydacyjnej uzyskane metodą określoną w normie przedmiotowej EN 14214 jako metoda rozjemcza (PN EN 15751) są wyższe niż wyniki badania wykonanego według normy PN EN 14112, jednak mieszczą się one w granicach odtwarzalności obu metod.

Wykonano badania wpływu zmiany zawartości procentowej FAME w oleju napędowym pochodzenia mineralnego na

stabilność oksydacyjną oznaczaną metodami PN ISO 12205, PN EN 15751 oraz PN EN 16091, stwierdzając następnie, że metoda PN ISO 12205 jest w najmniejszym stopniu wrażliwa na zmieniającą się zawartość FAME (w zakresie od 5 do 10%).

Przeprowadzono badania porównawcze metod PN ISO 12205 i PN EN 15751. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że nie można określić zależności między wyżej wymienionymi metodami badawczymi.

W kilku przypadkach próbki spełniające wymagania normy PN EN 590 w zakresie stabilności oksydacyjnej oznaczanej zgodnie z normą PN ISO 12205 nie spełniają wymagań przy oznaczeniu stabilności według metody PN EN 15751.

Prace CEN, mające na celu określenie limitu wymagań dla paliw do silników wysokoprężnych o zapłonie samoczynnym w zakresie oznaczania stabilności oksydacyjnej zgodnie z metodą PN EN 16091, prowadzone były również w Instytucie Nafty i Gazu.

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że limit odporności na utlenianie, umieszczony w normie przedmiotowej EN 590, dla metody PN EN 16091 powinien zostać ustalony na poziomie ok. 50 min.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2013, nr 11, s. 858–867

Artykuł powstał na podstawie pracy nr 0089/TE/2012, finansowanej przez MNiSW.

Literatura

- [1] EN 14214 *Paliwa do pojazdów samochodowych. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla). Wymagania i metody badań.*
- [2] EN 16091 *Oznaczenie stabilności oksydacyjnej olejów napędowych w testie przyspieszonego utleniania.*
- [3] EN 590 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Oleje napędowe – Wymagania i metody badań.*
- [4] Markowski J.: *Badanie stabilności nowych dodatków FBC oraz uszlachetnionych tymi dodatkami paliw.* Nafta-Gaz 2011, nr 10, s. 736–741.
- [5] Mazanek A.: *Ocena parametrów pracy aparatury wtryskowej typu Common Rail przy zasilaniu paliwami o różnej zawartości biokomponentu.* Nafta-Gaz 2012, nr 8, s. 540–544.
- [6] PN EN 14112 *Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME). Oznaczenie stabilności oksydacyjnej (test przyspieszonego utleniania).*
- [7] PN EN 15751 *Paliwa silnikowe – estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) jako paliwo lub komponent paliwa do silników Diesla – Oznaczanie stabilności oksydacyjnej w testie przyspieszonego utleniania.*
- [8] PN ISO 12205 *Oznaczanie odporności na utlenianie średnich destylatów paliwowych.*



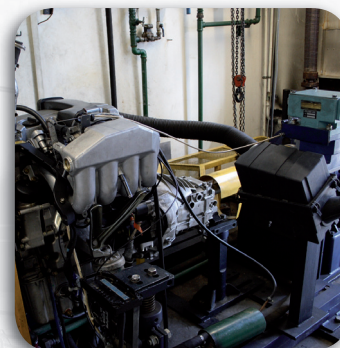
Mgr inż. Dariusz SACHA
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Oceny Właściwości Eksploatacyjnych.
Instytut Nafty i Gazu
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: sacha@inig.pl

OFERTA

ZAKŁAD OCENY WŁAŚCIWOŚCI EKSPLOATACYJNYCH

Zakres działania:

- ocena w testach laboratoryjnych właściwości fizykochemicznych oraz użytkowo-eksploatacyjnych wg najnowszych procedur badawczych; zarówno europejskich jak i amerykańskich:
 - » paliw ciekłych, biopaliw i biokomponentów,
 - » materiałów smarowych, w tym: olejów silnikowych, przekładniowych i przemysłowych; zarówno świeżych, jak i przepracowanych;
- pełny zakres usług w zakresie nowoczesnego planowania i monitorowania właściwości olejów smarowych w eksploatacji wraz z oceną zachodzących w nich zmian, doradztwo i ekspertyzy w zakresie użytkowania olejów niewłaściwej jakości lub ich niewłaściwej eksploatacji;
- szeroki zakres ocen stanowiących właściwości trybologicznych paliw, środków smarowych oraz cieczy hydraulicznych;
- oceny liczb oktanowych i cetanowych w testach silnikowych wg procedur europejskich i amerykańskich;
- jedyne w kraju oceny właściwości użytkowo-eksploatacyjnych paliw silnikowych wg ogólnoeuropejskich testów silnikowych opracowanych przez CEC i wymaganych między innymi przez Worldwide Fuel Charter;
- oceny kompatybilności dodatków do paliw i olejów smarowych, usługi eksperckie w zakresie problemów związanych z niekompatybilnością wyżej wymienionych produktów w eksploatacji;
- oceny właściwości użytkowo-eksploatacyjnych paliw i olejów smarowych w badaniach eksploatacyjnych;
- usługi eksperckie w zakresie wpływu jakości paliw na możliwości powstania dysfunkcji i uszkodzeń silnikowych układów wtrysku paliwa;
- badania procesów regeneracji filtrów cząstek stałych na stanowisku silnikowym, doradztwo w zakresie eksploatacji układów filtracji spalin wyposażonych w filtry cząstek stałych.



Kierownik: dr inż. Stanisław Oleksiak
Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków
Telefon: 12 617-74-29
Faks: 12 617-74-40, 12 617-75-22
E-mail: stanislaw.oleksiak@inig.pl

