

Kornel Dybich

*Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Wpływ zawartości biokomponentów w paliwach silnikowych na jakość oznaczeń liczb oktanowych i liczby cetanowej

Narastające dążenia do dywersyfikacji produkowanych paliw oraz obniżania emisji szkodliwych składników spalin silników o zapłonie iskrowym (ZI) i samoczynnym (ZS), a także konieczność spełniania wymagań w zakresie narodowego celu wskaźnikowego (NCW) spowodowały pojawienie się na polskim rynku różnych komponentów pochodzenia roślinnego mieszanych z paliwami węglowodorowymi – biopaliw. W konsekwencji znacząco wzrósł udział próbek biopaliw zleczanych do oceny liczb oktanowych (LO) i liczby cetanowej (LC), zarówno przez zleceniodawców zewnętrznych, jak i wewnętrznych. Udział biokomponentów zawartych w paliwach oraz rozpowszechnianie samych biopaliw, a także zróżnicowana jakość stosowanych biokomponentów stwarzają problemy między innymi w zakresie oznaczania liczb oktanowych paliw do silników ZI i liczby cetanowej paliw do silników ZS. Biorąc to pod uwagę, zrealizowano pracę badawczą polegającą na wielokrotnym powtórzeniu oznaczeń liczb oktanowych i cetanowych dla próbek paliw o zawartości 5÷30% (V/V) bioetanolu w benzynie silnikowej i 7÷30% (V/V) FAME w oleju napędowym. Uzyskane wyniki badań posłużą do zweryfikowania zakresu powtarzalności oznaczanych liczb i częstotliwości obsługi technicznej silników badawczych CFR firmy Dresser Waukesha (USA) względem zaleceń zawartych w normach ASTM D2699 (LOB), ASTM D2700 (LOM) i ASTM D613 (LC).

Słowa kluczowe: biopaliwa, FAME, bioetanol, liczba oktanowa (LO), liczba cetanowa (LC).

### Effect of bio-components in motor fuels on the quality of the determination of octane numbers and cetane numbers

Increasing efforts to diversify fuel produced, and reducing harmful emissions from spark ignition engines (SI) and compression ignition (CI) and the need to meet the requirements of National Index (NI), resulted in the emergence on the Polish market, various vegetable components mixed with hydrocarbon fuels – biofuels. As a consequence, a significant increase in the share of biofuels ordered samples to evaluate the octane number (ON) and cetane number (CN) by both external customers and internal. The share of bio fuels contained in fuels and dissemination of biofuels and bio diverse quality used is problematic, inter alia, the determination of octane numbers of fuels for SI engines and fuel cetane number of CI engines. With this in mind, a research was carried out, involving the repeated recurrence of octane and cetane sign numbers of fuel samples containing 5÷30% (V/V) bioethanol in engine petrol and 7÷30% (V/V) FAME in diesel fuel. The obtained results will be used to verify the reproducibility of the scope of determined numbers and frequency of technical services of research engines CFR Dresser Waukesha USA with respect to the recommendations contained in ASTM D2699 (RON), D2700 (MON) and D613 (CN).

Key words: biofuels, FAME, bioethanol, octane number (ON), cetane number (CN).

### Wprowadzenie

Obserwowany dynamiczny wzrost zużycia biokomponentów w paliwach silnikowych świadczy o dużych możliwościach

branży paliwowej w tym zakresie. Przygotowanie technologiczne wydaje się wystarczające, aby w kolejnych latach

realizować narodowy cel wskaźnikowy (NCW), osiągając w 2016 roku 8,45% wysokości NCW, a w przyszłości zakłada się, że tempo wzrostu NCW ma umożliwić osiągnięcie poziomu 10% w 2020 roku. Dla porównania, zgodnie z *Rozporządzeniem Rady Ministrów z dnia 15 czerwca 2007 r. w sprawie Narodowych Celów Wskaźnikowych na lata 2008–2013* (Dz.U. Nr 110, poz. 757), NCW na 2013 rok wynosi 7,10% [6].

Narodowy cel wskaźnikowy jest to minimalny udział biokomponentów i innych paliw odnawialnych w ogólnej ilości paliw ciekłych i biopaliw ciekłych zużywanych w ciągu roku kalendarzowego w transporcie, liczony według wartości opałowej [8].

Zobowiązani do realizacji NCW są wszyscy przedsiębiorcy wykonujący działalność gospodarczą w zakresie wytwarzania, importu lub wewnątrzwspólnotowego nabycia paliw ciekłych bądź biopaliw ciekłych, którzy sprzedają lub zbywają je w innej formie na terytorium RP, czy też zużywają na potrzeby własne.

W związku z powyższym, zgodnie z rozporządzeniem Rady Ministrów (art. 24 ust. 1 *Ustawy z dnia 25 sierpnia 2006 r. o biokomponentach i biopaliwach ciekłych*) w sprawie NCW na lata 2011–2016, zakłada się, że biokomponenty będą wprowadzane na rynek paliw w postaci:

- domieszek do paliw ciekłych (benzyny zawierające do 10% (V/V) bioetanolu, olej napędowy zawierający do 7% (V/V) estrów,
- biopaliw ciekłych (estry stanowiące samoistne paliwo, olej napędowy zawierający 20% (V/V) estrów i benzyny zawierające 70÷85% (V/V) bioetanolu),
- biopaliw ciekłych wykorzystywanych przez tzw. wybrane floty,
- biopaliw wytwarzanych z surowców nieżywnościowych oraz odpadów i pozostałości.

Mając na uwadze powyższy wzrost udziału biopaliw ciekłych na polskim rynku paliw silnikowych i śledząc tendencję rozwoju tego rynku w innych krajach unijnych, gdzie stosuje się już domieszki do 30% (V/V) biokomponentów w paliwach silnikowych, w kolejnych latach należy się spodziewać znacznego wzrostu udziału próbek biopaliw zleczanych do badań w celu określenia jakości i przydatności paliwa do silników spalinowych.

W celu określenia jakości paliwa do silników spalinowych wykorzystuje się szereg metod badawczych stosowanych w laboratoriach chemicznych, ale ostateczna weryfikacja paliwa powinna zawsze kończyć się na stanowiskach badawczych z silnikami spalinowymi.

Dlatego też podstawową ocenę jakości paliwa stosowanego do silników benzynowych i Diesla przeprowadza się w jednocylindrowych, czterosuwowych silnikach badawczych CFR (*Cooperative Fuel Research unit*) firmy Dresser Wau-

kesha (USA) ze zmiennym stopniem sprężania, określając skłonność do samozapłonu oleju napędowego, wyrażoną liczbą cetanową, i odporność benzyn na spalanie stukowe, wyrażoną liczbami oktanowymi (badawczą i motorową).

Zgodnie z definicjami według odpowiednich norm ASTM – **liczby oktanowe** stanowią miarę odporności na spalanie stukowe (detonacyjne) paliw przeznaczonych do zasilania silników o zapłonie iskrowym, przy czym **badawcza (LOB)** dla umiarkowanego obciążenia silnika [1], a **motorowa (LOM)** dla znacznego obciążenia silnika [2]. Liczba oktanowa motorowa umożliwia też pomiar odporności na spalanie stukowe paliw do tłokowych silników lotniczych, przez przeliczenie na liczbę oktanową oznaczoną według *Aviation Method* lub liczbę wyczynową (badanie ubogiej mieszanki paliwa lotniczego) [2].

Natomiast **liczba cetanowa (LC)** stanowi miarę własności zapłonowych oleju napędowego w silnikach o zapłonie samoczynnym [3].

W Laboratorium Badań Silnikowych i Trybologicznych INiG – PIB od wielu lat prowadzone jest oznaczanie liczb oktanowych (badawczej – LOB, motorowej – LOM) benzyn silnikowych oraz liczb cetanowych (LC) olejów na standardowych silnikach CFR wyprodukowanych przez firmę Dresser Waukesha (USA).

O rzetelności i wiarygodności prowadzenia badań może świadczyć fakt, że laboratorium silnikowe uzyskało akredytację PCA na metody badań stosowane do wykonywania oznaczeń LOB, LOM oraz LC i od kilku lat bierze udział w krajowym programie monitorowania jakości paliw w zakresie oznaczania przedmiotowych liczb.

Dbając o ciągłe doskonalenie swojego warsztatu badawczego, laboratorium silnikowe INiG – PIB ściśle współpracuje z wyłącznym przedstawicielem amerykańskiej firmy Waukesha w Polsce – firmą ROFA z Gliwic, od której często otrzymuje porady w zakresie uruchomienia, eksploatacji i napraw stanowisk badawczych do oznaczania liczb oktanowych i liczby cetanowej paliw silnikowych.

Ponadto, od początku 1999 roku do 2012 roku, Laboratorium Badań Silnikowych i Trybologicznych INiG – PIB uczestniczyło w międzynarodowych badaniach okrężnych organizowanych przez Energy Institute Laboratory Correlation Scheme (EILCS) z Wielkiej Brytanii w zakresie oznaczania liczb oktanowych (badawczej, motorowej) i liczby cetanowej. Charakterystyka działalności EILCS obejmuje organizację badań okrężnych, polegającą na przesyłaniu drogą lotniczą do laboratoriów uczestniczących w międzynarodowych badaniach porównawczych miesięcznych partii próbek paliw silnikowych do oznaczania liczb oktanowych i liczby cetanowej, na analizie uzyskanych wyników badań i opracowaniu w formie tabelarycznej comiesięcznego raportu, przesyłanego następnie

do poszczególnych ośrodków badawczych. Pozwala to na systematyczną i kompleksową kontrolę uzyskiwanych wyników badań przez porównanie ich poziomu i precyzji z wynikami innych renomowanych laboratoriów z całego świata [4].

Aktualnie w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym wykonuje się oznaczenia liczb oktanowych i liczby cetanowej paliw silnikowych na bazie następujących norm:

- liczba oktanowa badawcza (LOB) – jest oznaczana na podstawie norm ASTM D2699-12, PN-EN ISO 5164:2007,
- liczba oktanowa motorowa (LOM) – jest oznaczana na podstawie norm ASTM D2700-12, PN-EN ISO 5163:2007,
- liczba cetanowa (LC) – jest oznaczana na podstawie norm ASTM D613-10a, PN-EN ISO 5165:2003.

W normach na oznaczanie liczb oktanowych ustalono metody oceny ciekłych paliw dla silników o zapłonie iskrowym wyrażonej w umownej skali liczb oktanowych.

Ocena liczb oktanowych przeprowadzana jest w znormalizowanych, jednocylinrowych, czterosurowych, gaźnikowych silnikach o zmiennym stopniu sprężania (4:1 do 18:1), pracujących ze stałą prędkością obrotową.

Normy na liczbę cetanową określają sposób oceny oleju napędowego w odniesieniu do przyjętej skali liczb cetanowych z użyciem znormalizowanego, jednocylinrowego, czterosurowego silnika o zapłonie samoczynnym, pośrednim wtrysku paliwa do komory wstępnej i zmiennym stopniu sprężania (8:1 do 35:1).

Silniki badawcze CFR firmy Dresser Waukesha do oznaczania liczb oktanowych są połączone z silnikami elektrycznymi odbierającymi moc, które pozwalają na napędzanie badawczych silników spalinowych w czasie ich rozruchu oraz na pochłanianie ich mocy i utrzymywanie stałej prędkości obrotowej po uruchomieniu na skutek zainicjowania procesu spalania. Pod względem konstrukcyjnym oba stanowiska badawcze z silnikami do oznaczania liczb oktanowych zbudowane są tak samo. Różnica między nimi wynika z parametrów pracy i osprzętu obu silników.

Badanie liczby oktanowej badawczej benzyn silnikowych przeprowadza się przy znormalizowanej prędkości obrotowej 600 obr./min [1] i stałym kącie wyprzedzenia zapłonu, natomiast badanie liczby oktanowej motorowej wykonuje się przy prędkości obrotowej 900 obr./min [2] i zmiennym kącie zapłonu, zależnym od stopnia sprężania silnika, osiąganym poprzez zmianę wysokości ustawienia cylindra silnikowego, czyli położenia w płaszczyźnie pionowej cylindra silnika CFR względem jego tłoka znajdującego się w GMP (górnym martwym położeniu).

Stanowiska badawcze do oznaczania liczb oktanowych wyposażone są w jednocylinrowe silniki spalinowe, w skład których wchodzi znormalizowane zespoły i podzespoły:

skrzynia korbowa, zespół cylinder–tuleja zaciskowa, płaszczowy układ chłodzenia, układ zasilania paliwem, na który składają się: gaźnik wyposażony w kilka zbiorników paliwa, układ dolotowy z wyposażeniem, pozwalający regulować temperaturę i wilgotność dopływającego do silników powietrza oraz elektryczne przyrządy kontrolne i odpowiedni (znormalizowany) układ wylotu spalin. Silnik do oznaczania liczby oktanowej motorowej wyposażony jest dodatkowo w układ podgrzewający mieszankę paliwowo-powietrzną.

Liczba oktanowa paliw silnikowych oznaczana jest przez porównanie odporności na spalanie stukowe badanego paliwa z odpornością na spalanie stukowe mieszanin paliw wzorcowych o znanych liczbach oktanowych, w znormalizowanych warunkach badania. Porównanie przeprowadza się elektromechanicznym detonometrem przy znormalizowanym natężeniu stukania osiąganym przez zmianę stopnia sprężania.

Liczba oktanowa badawcza charakteryzuje odporność paliwa na spalanie stukowe w silniku o zapłonie iskrowym pracującym na niskich prędkościach obrotowych, natomiast liczba oktanowa motorowa charakteryzuje odporność paliwa na spalanie stukowe w silniku wysilonym, pracującym na wyższych prędkościach obrotowych. Obie liczby dostarczają informacji o odporności na spalanie stukowe benzyn zasilających drogowe pojazdy samochodowe.

Zasada metody oznaczania liczb oktanowych paliw silnikowych jest identyczna dla liczby oktanowej motorowej i badawczej, natomiast różnica polega na innych, charakterystycznych dla danego podejścia znormalizowanych parametrach pracy silników badawczych CFR firmy Dresser Waukesha, określonych w odpowiednich normach ASTM.

Stanowisko badawcze do oznaczania liczby cetanowej olejów napędowych składa się z jednocylinrowego silnika z tłokową pompą wtryskową, cylindra z oddzielnym zespołem głowicy wraz ze wstępną komorą spalania, trzech zbiorników paliwowych, układu paliwowego, zespołu wtryskiwacza i układu wylotowego [3].

Silnik badawczy do oznaczania liczby cetanowej, podobnie jak silniki do oznaczania liczb oktanowych, połączony jest za pomocą przekładni pasowej z silnikiem elektrycznym odbierającym moc i utrzymującym stałą prędkość obrotową badawczego silnika po uruchomieniu na skutek zainicjowania procesu spalania [3].

Oprzyrządowanie silnika badawczego do oznaczania liczby cetanowej składa się z elektronicznego miernika kąta wyprzedzenia wtrysku i opóźnienia samozapłonu, czujnika spalania stukowego, termometrów do pomiarów powietrza dolotowego, wody chłodzącej wtryskiwacz i cylinder, miernika ciśnienia oleju w skrzyni korbowej silnika oraz dwóch grzałek elektrycznych do ogrzewania powietrza dolotowego i oleju silnikowego [3].

Liczba cetanowa oleju napędowego do silników o zapłonie samoczynnym jest oznaczana przez porównanie jego właściwości zapłonowych (zdolności do samozapłonu) z analogicznymi właściwościami mieszanin paliw wzorcowych o znanych liczbach cetanowych.

Oznaczanie liczby cetanowej oleju napędowego polega na doprowadzeniu do spalania badanego paliwa przy kącie wyprzedzenia wtrysku równym 13° przed GMP (górnym

martwym punktem), opóźnienia samozapłonu 13° OWK (obrót wału korbowego) od momentu wtrysku paliwa i podawaniu pompy wtryskowej (wielkości dawki paliwa) równym 13 ml/60 s przy znormalizowanych parametrach pracy silnika [5].

Opóźnienie samozapłonu paliwa uzyskujemy przez zmianę objętości wstępnej komory spalania za pomocą mechanizmu ręcznej zmiany stopnia sprężania.

### Część badawcza

Przed przystąpieniem do oznaczeń liczb oktanowych i liczby cetanowej w ramach badań wpływu zawartości biokomponentów w paliwach silnikowych na jakość ich oznaczeń dokonano przeglądu stanowisk badawczych – zgodnie z instrukcjami obsługi, stanowiącymi załączniki do norm ASTM, opisującymi metodyki oznaczania LOB, LOM i LC.

Żadne dodatkowe (wykraczające poza standardowe czynności obsługowe) przygotowania stanowisk badawczych nie były konieczne, ponieważ są one na bieżąco kontrolowane i przeglądane zgodnie z wymaganiami i harmonogramem obsługi technicznej podanym przez odpowiednie procedury badawcze oraz ustaleniami producenta stanowisk.

Wpływ zawartości biokomponentów w paliwach silnikowych na jakość oznaczeń liczb oktanowych i liczby cetanowej postanowiono ocenić w warunkach powtarzalności, czyli warunkach, w których niezależne wyniki analizy takich samych parametrów badania są otrzymywane dla tej samej

próbki paliwa, za pomocą tej samej metody, w tym samym laboratorium, przez tego samego operatora, z użyciem tego samego wyposażenia, w krótkich odstępach czasu.

W ramach realizacji badań liczb oktanowych i liczby cetanowej przygotowano osiem partii paliw silnikowych o różnej zawartości biokomponentów, celem wykonania oznaczeń w dziesięciu powtórzeniach dla każdej partii. Poniżej podano opis i skład paliw (benzyny i oleju napędowego) o różnej zawartości biokomponentów, jako materiału technologicznego do badań silnikowych:

- E5 – benzyna silnikowa z zawartością 5% (V/V) bioetanolu,
- E10 – benzyna silnikowa z zawartością 10% (V/V) bioetanolu,
- E20 – benzyna silnikowa z zawartością 20% (V/V) bioetanolu,
- E30 – benzyna silnikowa z zawartością 30% (V/V) bioetanolu,

Tablica 1. Zestawienie wybranych właściwości fizykochemicznych bazowej benzyny silnikowej i bioetanolu

Bazowa benzyna silnikowa		Bioetanol – etanol absolutny paliwowy	
Właściwości	Wartość	Właściwości	Wartość
Liczba oktanowa badawcza (LOB)	96,2	Moc w temp. 20°C	99,9% (V/V)
Liczba oktanowa motorowa (LOM)	86,5	Zawartość etanolu i wyższych alkoholi nasyconych	> 98,7% (m/m)
Gęstość w temp. 15°C	738,2 kg/m <sup>3</sup>	Zawartość wyższych alkoholi (C3–C5)	< 0,5% (m/m)
Prężność par DVPE	73,9 kPa		
Do 70°C odparowuje	29,0% (V/V)		
Do 100°C odparowuje	50,6% (V/V)		
Do 150°C odparowuje	95,0% (V/V)	Zawartość metanolu	< 0,1% (m/m)
Temperatura końca destylacji FBP	177,6°C	Zawartość wody	< 0,3% (m/m)
Zawartość siarki	6,0 mg/kg	Zawartość nieorganicznych chlorków	< 20 mg/l
Zawartość węglowodorów typu olefiny	7,6% (V/V)		
Zawartość węglowodorów typu aromaty	33,5% (V/V)		
Zawartość węglowodorów nasyconych	58,5% (V/V)	Zawartość miedzi	< 0,1 mg/kg
Zawartość benzenu	0,82% (V/V)		
Zawartość tlenu	0,2% (m/m)	Całkowita kwasowość (w przeliczeniu na kwas octowy)	< 0,007% (m/m)
Odporność na utlenianie	> 1200 min		
Zawartość ołowiu	< 2,5 mg/l		



- B7 – olej napędowy z zawartością 7% (V/V) FAME,
- B10 – olej napędowy z zawartością 10% (V/V) FAME,
- B20 – olej napędowy z zawartością 20% (V/V) FAME,
- B30 – olej napędowy z zawartością 30% (V/V) FAME.

Charakterystykę materiału technologicznego użytego do badań wpływu zawartości biokomponentów w paliwach silnikowych na jakość oznaczeń liczb oktanowych i liczby cetanowej zamieszczono w tablicach 1 i 2.

Przygotowane i opisane powyżej paliwa poddano badaniom LOB, LOM i LC w Laboratorium Badań Silnikowych i Trybologicznych INiG – PIB, w celu porównania różnicy bezwzględnej między wynikami oznaczonych liczb z wartością krytyczną – powtarzalnością.

Należy podkreślić, że przez cały okres trwania oznaczeń liczb, zgodnie z odpowiednimi procedurami badawczymi, ściśle przestrzegano wykonywania czynności obejmujących kontrolę i czyszczenie paliwowych układów zasilających silniki CFR firmy Dresser Waukesha po dziesięciu oznaczeniach liczb dla każdej partii paliw silnikowych z biokomponentami.

Badania liczb oktanowych dla partii benzyn silnikowych (E5, E10) nie budziły żadnych zastrzeżeń i przebiegały w sposób analogiczny do badań liczb prowadzonych dla typowych próbek paliw silnikowych, oznaczanych w ramach krajowego monitoringu paliw, jak i zamówionych przez zleceniodawców wewnętrznych i zewnętrznych.

Natomiast podczas prowadzenia badań liczb oktanowych badawczych dla benzyn silnikowych o zawartości bioetanolu

20% (V/V) i 30% (V/V) odczyt poziomu przybliżonej wartości LOB, dla którego dobiera się normowaną mieszaninę paliw wzorcowych (izooktanu i n-heptanu), przekroczył wartość LOB = 100. Powyżej tej wartości, do zakresu LOB próbki paliwa równego 103,5, liczbę oktanową badawczą według ASTM D2699-12 oznacza się przy użyciu podstawowych mieszanin paliw wzorcowych (PRF). Mieszaniny PRF o LOB od 100 do 103,5, według ASTM D2699-12, są to gotowe mieszaniny podstawowych paliw wzorcowych o znanych liczbach oktanowych, które można nabyć jako gotowe produkty u zalecanego przez normę ASTM producenta – Chevron Phillips Co. z USA.

Jeżeli odczyt poziomu przybliżonej wartości LOB dla próbki zawiera się w przedziale liczb oktanowych badawczych równym 103,5 do 120,3, oznaczenia prowadzi się przy użyciu mieszanin PRF izooktanu i rozcieńczonego tetraetylu ołowiu (TEL) – tablica 3.

W zaistniałej sytuacji zdecydowano przeprowadzić badania mające na celu dziesięciokrotne oznaczenie liczby oktanowej badawczej paliw E20 i E30 z zastosowaniem znormalizowanych mieszanin paliwa toluenowego (TSF blend), składających się z izooktanu, n-heptanu i toluenu. Proporcje poszczególnych składników i otrzymaną wartość LOB wraz z dopuszczalnym odchyleniem po ich zestawieniu ściśle określa norma ASTM D2699-12.

Jednakże dla zakresu LOB powyżej wartości 100 norma ASTM D2699-12 z powodu braku danych nie podaje oszacowanej precyzji dotyczącej powtarzalności – tablica 4.

Tablica 2. Zestawienie wybranych właściwości fizykochemicznych bazowego oleju napędowego i bioestru B100

Bazowy olej napędowy		Bioester B100 (do 100% FAME)	
Właściwości	Wartość	Właściwości	Wartość
Liczba cetanowa (LC)	51,0	Liczba cetanowa (LC)	54,9
Gęstość w 15°C	831,8 kg/m <sup>3</sup>	Gęstość w 15°C	882,5 kg/m <sup>3</sup>
Lepkość kinematyczna w 40°C	2,41 mm <sup>2</sup> /s	Lepkość kinematyczna w 40°C	4,49 mm <sup>2</sup> /s
Zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME)	nie zawiera	Zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME)	97,9% (m/m)
Temperatura zapłonu	62°C	Temperatura zapłonu	168°C
Temp. zablokowania zimnego filtra (CFPP)	-14°C	Temp. zablokowania zimnego filtra (CFPP)	-20°C
Zawartość siarki	7,6 mg/kg	Zawartość siarki	2,4 mg/kg
Zawartość wody	70 mg/kg	Zawartość wody	217 mg/kg
Zawartość zanieczyszczeń stałych	8 mg/kg	Zawartość zanieczyszczeń stałych	14 mg/kg
Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	3,0% (m/m)	Zawartość estru metylowego kwasu linolenowego	8,7% (m/m)
Do 250°C destyluje	46,8% (V/V)	Zawartość estrów metylowych kwasów polienowych (zaw. nie mniej niż cztery wiązania podwójne)	< 0,1% (m/m)
Do 350°C destyluje	95,5% (V/V)		
95% (V/V) destyluje do temperatury	347,4°C		
Pozostałość po spoieleniu	0,001% (m/m)	Zawartość alkoholu metylowego	0,01% (m/m)

Tablica 3. Stosowanie mieszanin podstawowych paliw wzorcowych (PRF) i rozcieńzonego tetraetylu ołowiu (TEL) w zależności od zakresu LOB danej próbki paliwa według ASTM D2699-12 [1]

Zakres LOB próbki paliwa	Dopuszczalne mieszaniny paliw wzorcowych
od 40 do 100	Stosować tylko mieszaniny izooktanu (PRF) i n-heptanu (PRF)
od 100 do 103,5	Stosować tylko mieszaniny PRF o LOB 100 do 103,5
od 103,5 do 120,3	Stosować tylko mieszaniny PRF i rozcieńzonego tetraetylu ołowiu (TEL)

- PRF – *primary reference fuel* (podstawowe paliwo wzorcowe)
- TEL – *tetraethyllead* (tetraetylek ołowiu)

Tablica 4. Powtarzalność oznaczeń liczby oktanowej badawczej według ASTM D2699-12 [1]

Przeciętne poziomy LOB	Powtarzalność
poniżej 90	aktualnie brak danych
od 90 do 100	0,2
od 101 do 120	aktualnie brak danych

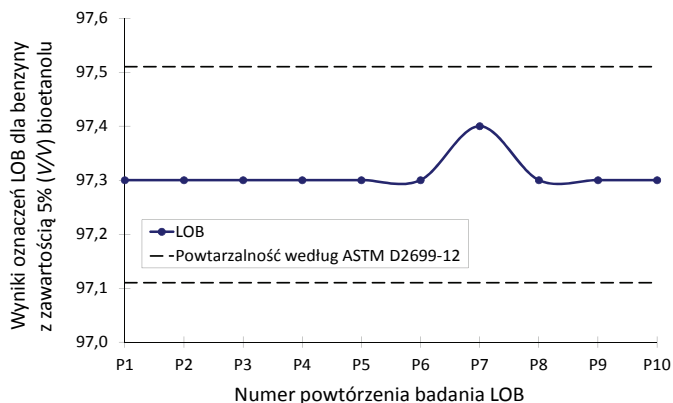
Postanowiono więc wyznaczyć wartość granicy powtarzalności liczb oktanowych badawczych dla paliw E20 i E30 na podstawie analizy statystycznej.

W tym celu obliczono odchylenie standardowe ( $S_r$ ) wyników badań LOB otrzymanych w warunkach powtarzalności dla dziesięciu oznaczeń każdej partii paliw E20 i E30.

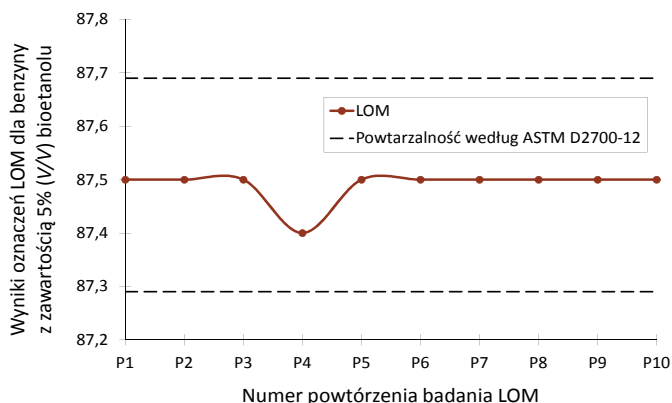
W przypadku metod znormalizowanych, w normalnej praktyce laboratoryjnej, przy 95-proc. prawdopodobieństwie, że wartość bezwzględna różnicy między dwoma otrzymanymi wynikami badania nie przekroczy wartości krytycznej, granicę powtarzalności ( $r$ ) dla oznaczonych liczb oktanowych badawczych paliw E20 i E30 obliczono według wzoru [7]:

$$r = 2,8 \cdot S_r$$

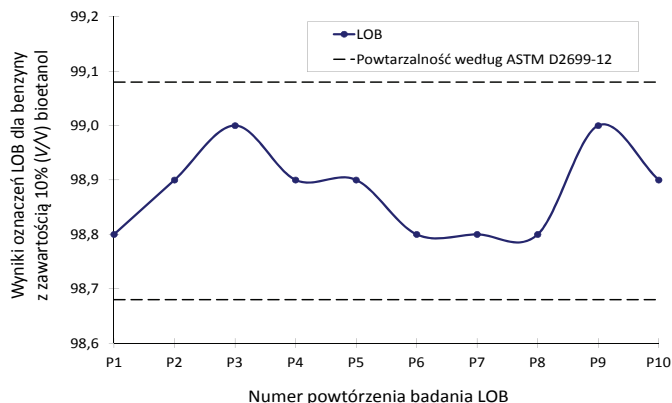
Uzyskane wyniki badań liczb oktanowych badawczych i motorowych dla paliw E5 i E10 oraz statystycznie obliczoną wewnątrzlaboratoryjną granicę powtarzalności dla liczb oktanowych badawczych paliw E20 i E30 przedstawiono graficznie na rysunkach 1–8.



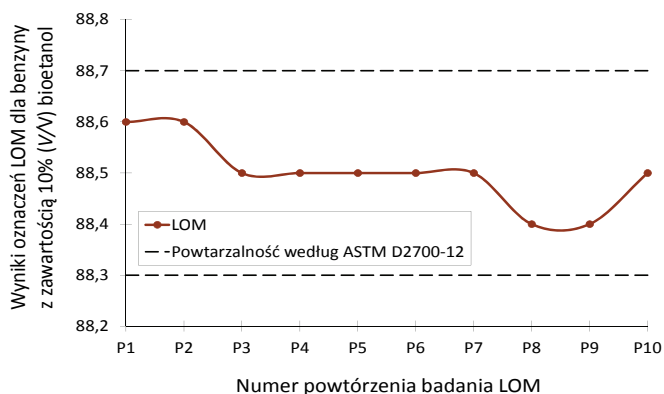
Rys. 1. Wyniki oznaczeń liczb oktanowych badawczych dla paliwa E5 (rys. INiG – PIB Kraków)



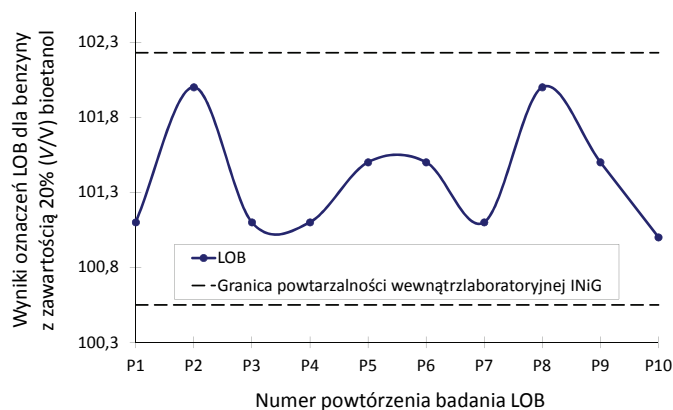
Rys. 2. Wyniki oznaczeń liczb oktanowych motorowych dla paliwa E5 (rys. INiG – PIB Kraków)



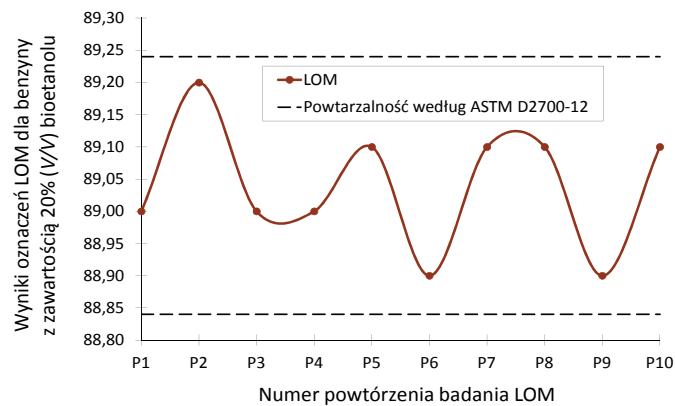
Rys. 3. Wyniki oznaczeń liczb oktanowych badawczych dla paliwa E10 (rys. INiG – PIB Kraków)



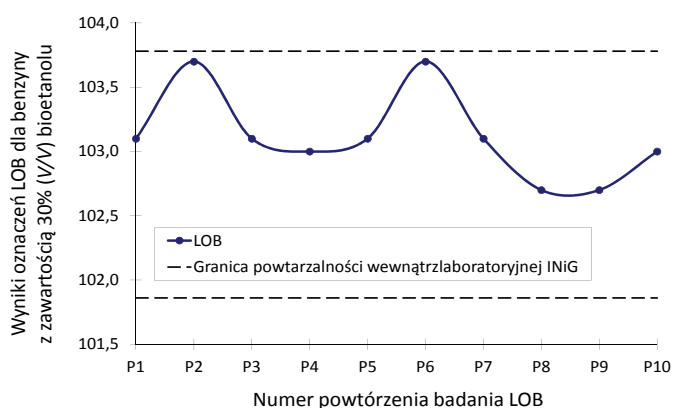
Rys. 4. Wyniki oznaczeń liczb oktanowych motorowych dla paliwa E10 (rys. INiG – PIB Kraków)



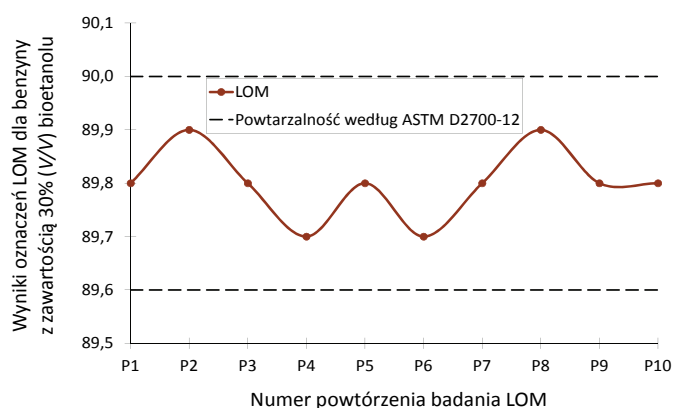
Rys. 5. Wyniki oznaczeń liczb oktanowych badawczych dla paliwa E20 (rys. INiG – PIB Kraków)



Rys. 6. Wyniki oznaczeń liczb oktanowych motorowych dla paliwa E20 (rys. INiG – PIB Kraków)



Rys. 7. Wyniki oznaczeń liczb oktanowych badawczych dla paliwa E30 (rys. INiG – PIB Kraków)



Rys. 8. Wyniki oznaczeń liczb oktanowych motorowych dla paliwa E30 (rys. INiG – PIB Kraków)

Inaczej sytuacja wyglądała podczas prowadzenia oznaczeń liczb cetanowych olejów napędowych z różną zawartością FAME. Wszystkie wartości oznaczonych liczb cetanowych mieściły się w typowym zakresie badawczym, jednak w miarę prowadzenia oznaczeń LC na paliwie B30 zaobserwowano stopniowe pogarszanie się możliwości uzyskiwania znormalizowanego opóźnienia samozapłonu paliwa wtryskiwanego do komory spalania silnika badawczego. Stwierdzono konieczność zmian niektórych nastaw układu wtryskowego silnika badawczego do oznaczania liczby cetanowej w porównaniu z nastawami stosowanymi w oznaczeniach LC dla olejów napędowych o zawartości 7% (V/V), 10% (V/V) i 20% (V/V) FAME.

Kontrola wtryskiwacza paliwa i tłoka koła ręcznego do zmiany objętości komory spalania silnika badawczego wykazała intensywne osady koksowe, nagary i laki (rysunki 9–10).

Analiza statystyczna wyników LC uzyskanych dla paliwa B30 wykazała, że wartość oznaczanej w dziewiątym powtórzeniu liczby cetanowej równa się wartości górnej granicy powtarzalności oszacowanej przez normę ASTM D613-10a.

Pogorszenie jakości rozpylania paliwa w połączeniu z intensywnymi osadami koksowymi, nagarami i lakami mogło



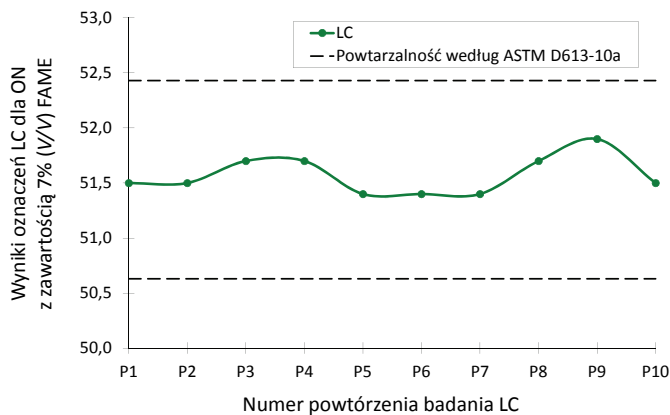
Rys. 9. Rozpylacz silnika CFR firmy Dresser Waukesha po oznaczeniu LC paliwa B30 (fot. INiG – PIB Kraków)

Rys. 10. Tłok koła ręcznego do zmiany objętości komory spalania silnika CFR firmy Dresser Waukesha po oznaczeniu LC paliwa B30 (fot. INiG – PIB Kraków)

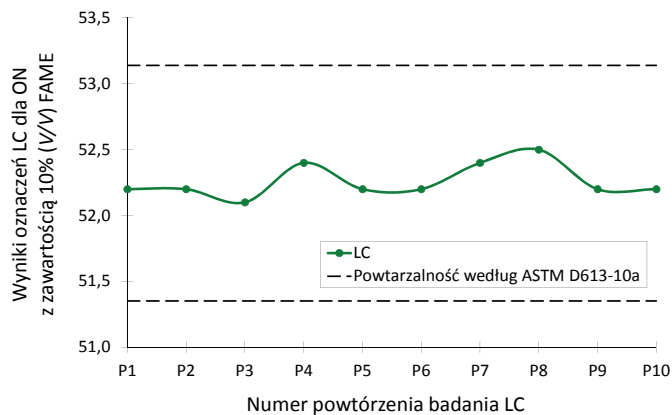
wpływać zarówno na trudności stabilizacji pracy silnika, jak i na niepełny przebieg procesu spalania, co oddziaływało na oznaczenia liczb cetanowych paliwa B30 zarówno w rozumieniu ich wielkości, jak i powtarzalności.

Opracowania wyników badań liczb cetanowych oznaczanych dla olejów napędowych o zawartości 7% (V/V), 10% (V/V), 20% (V/V) i 30% (V/V) FAME w Laboratorium

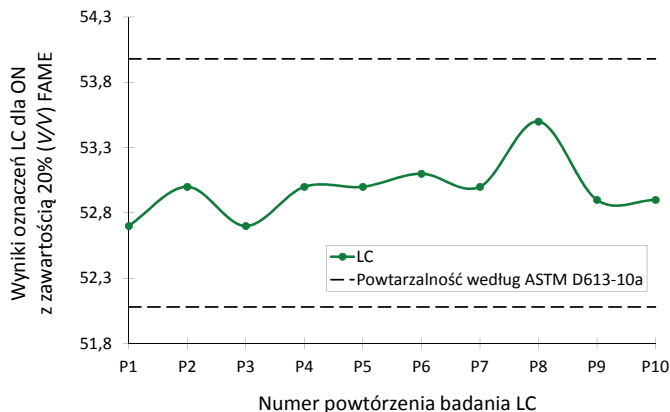
Badań Silnikowych i Trybologicznych INiG – PIB w warunkach powtarzalności pokazuje analiza porównawcza rezultatów oznaczeń liczb cetanowych przedstawiona na rysunkach 11–14.



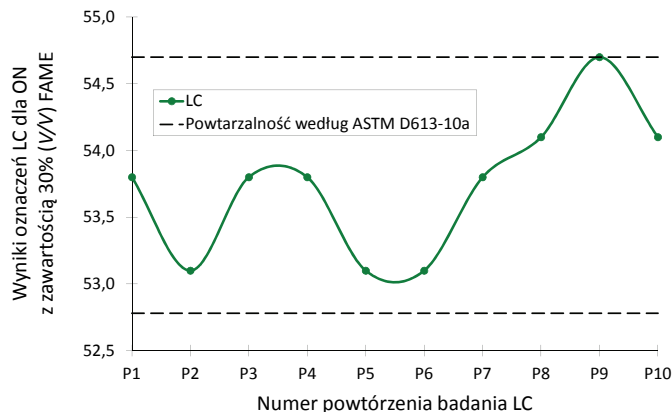
Rys. 11. Wyniki oznaczeń liczb cetanowych dla paliwa B7 (rys. INiG – PIB Kraków)



Rys. 12. Wyniki oznaczeń liczb cetanowych dla paliwa B10 (rys. INiG – PIB Kraków)



Rys. 13. Wyniki oznaczeń liczb cetanowych dla paliwa B20 (rys. INiG – PIB Kraków)



Rys. 14. Wyniki oznaczeń liczb cetanowych dla paliwa B30 (rys. INiG – PIB Kraków)

### Wyniki i wnioski

Zwiększanie procentowego udziału biokomponentów w paliwach silnikowych wpływa na powstanie coraz większego rozrzutu wartości oznaczanych liczb oktanowych i cetanowych, w szczególności podczas oznaczania liczb cetanowych oleju napędowego z podwyższoną zawartością FAME. Uzyskany w dziewiątym powtórzeniu wynik LC dla oleju napędowego z zawartością 30% (V/V) FAME (rysunek 14) osiągnął wartość górnej granicy powtarzalności, określonej na podstawie normy ASTM D613-10a. Nie jest to odstępstwo dyskwalifikujące uzyskany wynik LC w rozumieniu podanej normy, ale pierwszy sygnał, że należy podjąć działania zapobiegawcze, polegające na zweryfikowaniu zakresu i częstotliwości obsługi technicznej silnika badawczego względem zaleceń zawartych w powyższej normie.

Wyniki liczb oktanowych badawczych oznaczonych w przedziale wartości powyżej 100 są obciążone mniejszą

precyzją badania niż wyniki z przedziału 90÷100. Przyczyną takiego stanu jest fakt, że według normy ASTM D2699-12 nie została jeszcze oszacowana powtarzalność oznaczeń liczb oktanowych badawczych powyżej wartości LOB = 100 (tablica 4).

W związku z tym wszystkie liczby oktanowe badawcze oznaczone powyżej tej wartości wymagają oszacowania granic powtarzalności za pomocą obliczeń statystycznych.

Jeżeli przewiduje się, że wartości oznaczanych liczb oktanowych badawczych dla benzyn silnikowych przekroczą LOB = 100, należy liczyć się z sytuacją, że będziemy musieli do badań stosować mieszaniny izooktanu (PRF) i rozcieńczonego tetraetylku ołowiu (TEL), do których właściwego przygotowania wymagane jest odpowiednie doświadczenie, przeszkolenie i warunki pracy ściśle określone przez odpowiednie przepisy BHP. Ponadto należy oszacować koszty



związane z zamówieniem tych paliw u jedyne go zalecanego przez normy ASTM dostawcy, jakim jest koncern chemiczny Chevron Phillips Co. USA.

Na podstawie praktycznych obserwacji przebiegu badań liczb oktanowych i cetanowych paliw silnikowych o zawartości 30% (V/V) biokomponentów można wnioskować, że wzrosła (w stosunku do paliw o mniejszej zawartości biokomponentów) znormalizowana ilość paliwa zasilającego silniki badawcze. Dla jednostek LOB i LOM zwiększył się poziom paliwa E30 podawanego do gaźnika silnika w celu uzyskania znormalizowanego natężenia stuku według ASTM D2699-12, a dla jednostki LC zwiększyło się znormalizowane dawkowanie paliwa B30 przez pompę wtryskową według ASTM D613-10a.

Niższa wartość opałowa bioetanolu niż benzyny silnikowej jest rekompensowana przez zwiększenie ilości paliwa E30 w mieszance paliwowo-powietrznej (wzbogacanie), natomiast w przypadku paliwa B30 powstałe osady na końcówce rozpylacza (rysunek 9) są przyczyną pogorszenia jakości rozpylanej strugi paliwa, co prowadzi do niecałkowitego jego spalania i w efekcie spadku ekonomiki pracy silnika.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 1, s. 37–45

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Wpływ zawartości biokomponentów w paliwach silnikowych na jakość oznaczeń liczb oktanowych i liczby cetanowej* – nr arch.: DK-4100-60/13; zlec. wew. INiG: 60/TE/13, zleconej przez MNiSW.

## Literatura

- [1] ASTM D2699-12 *Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel*.
- [2] ASTM D2700-12 *Standard Test Method for Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel*.
- [3] ASTM D613-10a *Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil*.
- [4] Dybich K.: *Problemy eksploatacyjne silników badawczych CFR Waukesha*. Nafta-Gaz 2011, nr 6, s. 417–422.
- [5] Dybich K.: *Zasada metody oznaczania liczby cetanowej probek paliw silnikowych na stanowisku badawczym z silnikiem Dresser Waukesha CFR (USA)*. Nafta-Gaz 2013, nr 1, s. 84–87.
- [6] *Rozporządzenie Rady Ministrów w sprawie Narodowych Celów Wskaznikowych na lata 2011–2016*. Projekt z dnia 19.05.2011.
- [7] *Walidacja metod chemicznych i fizykochemicznych*. Szkolenie INiG Kraków. Nr z rejestru: DR/Sz-142-9/11-5 z dnia 02.09.2011.
- [8] Urząd Regulacji Energetyki, Informacja dotycząca realizacji Narodowego Celu Wskaznikowego (NCW); [www.ure.gov.pl/pl/rynki-energii/paliwa-ciekle/realizacja-narodowego/2796,Informacja-dotyczaca-realizacji-Narodowego-Celu-Wskaznikowego-NCW.html](http://www.ure.gov.pl/pl/rynki-energii/paliwa-ciekle/realizacja-narodowego/2796,Informacja-dotyczaca-realizacji-Narodowego-Celu-Wskaznikowego-NCW.html) (dostęp: sierpień 2013 r.).



Mgr inż. Kornel DYBICH  
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Oceny Właściwości Eksploatacyjnych.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: [kornel.dybich@inig.pl](mailto:kornel.dybich@inig.pl)