

Dariusz Sacha

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Wpływ współoddziaływania dodatków przeciwutleniających oraz zwiększających liczbę cetanową paliw do silników z zapłonem samoczynnym na stabilność oksydacyjną oznaczaną metodami PN-EN 15751 i PN-EN 16091

Stabilność oksydacyjna jest jedną z podstawowych właściwości eksploatacyjnych oznaczanych dla paliwa do silników wysokoprężnych z zapłonem samoczynnym (ZS). W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych wpływu związków chemicznych o działaniu antyutleniającym i dodatków zwiększających liczbę cetanową oleju napędowego na stabilność oksydacyjną paliw do silników ZS, oznaczaną według dwóch metod: PN-EN 15751 i PN-EN 16091.

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

The effect of the interaction of antioxidant additives as well as increasing cetane number of diesel fuel for compression ignition engines on oxidative stability determined by the PN-EN 15751 and PN-EN 16091 methods

Oxidation stability is very important in the quality control of diesel fuel compression ignition. The aim of this article is to present laboratory tests results on the influence of antioxidants and additives increasing the cetane number of diesel oil on the oxidation stability of diesel fuel compression ignition determined by PN-EN 15751 and PN-EN 16091.

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

Wprowadzenie

Malejące zasoby złóż ropy naftowej, jak również negatywne oddziaływanie na środowisko paliw produkowanych z surowców kopalnych są problemem ogólnoswiatowym. Wykorzystywane w pojazdach mechanicznych paliwa w znacznym stopniu wpływają na globalne zmiany klimatyczne. W celu minimalizowania niekorzystnego oddziaływania spalania produktów ropopochodnych (w tym emisje gazów cieplarnianych, zmniejszenie zużycia ropy naftowej oraz dywersyfikację źródeł dostaw) w ostatnich latach w krajach Unii Europejskiej położono duży nacisk na stosowanie alternatywnych paliw z odnawialnych źródeł energii. Obecnie w Unii Europejskiej największy udział procentowy w produkcji paliw do silników

z zapłonem samoczynnym ze źródeł odnawialnych ma paliwo otrzymane z modyfikowanych chemicznie olejów roślinnych FAME (estry metylowe kwasów tłuszczowych).

Zmiany formulacji paliwowych wpływają jednak w sposób niekorzystny na właściwości fizyczne i chemiczne paliw. Kilkoprocetowa zawartość FAME w oleju napędowym powoduje problemy z dotrzymaniem wielu parametrów jakościowych i wymaganiach zawartych w normie PN-EN 590 *Paliwa do pojazdów samochodowych. Oleje napędowe. Wymagania i metody badań*.

Ze względu na to, że chemizm procesów utleniania FAME jest całkowicie odmienny od utleniania frakcji węglowodorowych,

Tablica 1. Wymagania normy PN-EN 590:2009 dla oznaczania odporności na utlenianie

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

problemy pojawiają się przy ocenie stabilności oksydacyjnej paliw z zawartością FAME powyżej 2%, oznaczanej zgodnie z normą PN-EN ISO 12205 *Oznaczanie odporności na utlenianie średnich destylatów paliwowych* oraz według normy PN-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*. Problemy dotyczą dotrzymania wymagań dla tego parametru zawartych w normie PN-EN 590, jak również występujących w Światowej Karcie Paliw opublikowanej w 2013 r.

Światowa Karta Paliw (wydanie z 2013 r.) dopuszcza możliwość badania paliw do silników z zapłonem samoczynnym według czterech znormalizowanych metod przedstawionych w tablicy 2 i ustala limity dla każdej z nich. Dopuszczalne graniczne wartości dla poszczególnych metod oznaczania stabilności przedstawiono w tablicy 3.

Parametr „stabilność oksydacyjna paliwa” jest bardzo istotny z punktu widzenia użytkownika pojazdów mechanicznych. Ma on wpływ zarówno na eksploatację pojazdów, jak

również na żywotność wielu ich podzespołów. Paliwo niespełniające wymagań w zakresie stabilności oksydacyjnej w trakcie przechowywania, zwłaszcza w okresie letnim, ulega szybkiemu utlenianiu. Proces ten następuje samorzutnie i może być podzielony na trzy etapy: inicjację, propagację i terminację.

W początkowym etapie samorzutnego utleniania stopniowo wzrasta stężenie wolnych rodników powstałych z wodoronadtlenków obecnych w tłuszczach. Wzrost produktów utleniania jest niewielki. Po etapie inicjacji następuje proces propagacji, czyli autokatalitycznej rodnikowej reakcji łańcuchowej. Na etapie terminacji utworzone związki ulegają reakcjom rekombinacji, w trakcie których powstają alkohole, ketony, etery, alkany, kwasy organiczne, aldehydy i oligomery. Tworzą się też osady i żywice.

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 mogą przyczyniać się do degradowania elementów silnika, powodując zwiększoną korozję oraz szybsze niszczenie różnego rodzaju uszczelnień.

W celu zapewnienia odpowiedniej stabilności oksydacyjnej w trakcie przechowywania i dystrybucji do paliwa dodawane są antyutleniacze.

Antyutleniacze stosowane przez wiele lat w konwencjonalnych olejach napędowych nie mogły być dodawane do paliw zawierających w swym składzie FAME lub inne produkty

pochodzenia zwierzęcego czy z przerobu biomasy. Obecnie stosowane antyutleniacze do paliw zostały zapożyczone z przemysłu tłuszczowego. Można je podzielić na naturalne i syntetyczne. W produkcji paliw używane są głównie antyutleniacze syntetyczne: BHT (butylowany hydroksytoluen), BHA (butylowany hydroksyanizol), TBHQ (tert-butylohydrochinon).

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

Tablica 2. Dopuszczone przez Światową Kartę Paliw (2013) metody badania stabilności oksydacyjnej

Właściwości		Metoda badania		
		ISO	ASTM	EN
Odporność na utlenianie				
Metoda I	g/m ³	12205	D 2274	
Metoda 2a (Rancimat)	h			15751
Metoda 2b (Delta TAN)	mg KOH/g		D 664 i D 2274 (zmodyfikowana)	
Metoda 2c (Petrooxy)	min			16091

Tablica 3. Dopuszczone przez Światową Kartę Paliw (2013) wartości stabilności oksydacyjnej olejów napędowych dla poszczególnych metod

Właściwości		Zakres		Metoda badania
		minimum	maksimum	
Odporność na utlenianie	g/m ³		25	EN ISO 12205
	h	35		EN 15751
	min	65		EN 16091
	mg KOH/g		0,12	ASTM D 664

Stabilność oksydacyjna paliwa do silników z zapłonem samoczynnym, w całym ciągu dystrybucyjnym, zależy nie tylko od użytych dodatków antyutleniających, ale również od innych czynników, a wśród nich:

- jakości produktów (głównie jakości FAME) użytych do komponowania paliwa,
- innych użytych dodatków, np. poprawiających liczbę cetanową, biocydów itd.,
- sposobu przechowywania (temperatura, kontakt z powietrzem atmosferycznym, kontakt z wodą, światło słoneczne),
- kontaktu z uszczelnieniami elastomerowymi,

- kontaktu z metalami nieżelaznymi (miedzią, niklem) i stopami (brązem, mosiądzem).

Wpływ większości wyżej wymienionych czynników jest dobrze znany i opisany w literaturze, jednak współdziałanie dodatków do paliw na stabilność oksydacyjną, przy obecnej dużej ilości różnych produktów, nie zostało wystarczająco dobrze poznane.

W artykule przedstawiono wpływ dodatku cetanowego Petrocet 50[®] na stabilność oksydacyjną paliwa z zawartością FAME przy zastosowaniu inhibitorów utleniania Petroxiten[®] charakteryzujących się strukturą chemiczną inną niż dotychczas stosowane dodatki przeciwutleniające, tj. TBHQ, BHT, BHA.

Krótką charakterystyka metod oznaczania odporności na utlenianie

Dla potrzeb pracy do oceny stabilności oksydacyjnej wykorzystano dwie znormalizowane metody badawcze, tj. metodę 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* oraz metodę PN-EN 16091 *Ciekłe produkty naftowe – średnie destylaty, estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) i ich mieszanki – Oznaczenie stabilności oksydacyjnej w teście przyspieszonego utleniania w małej skali*.

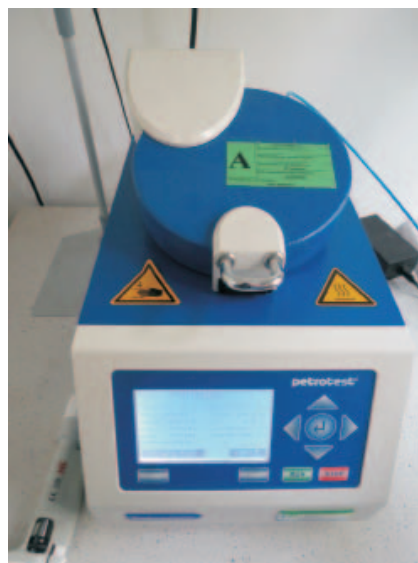
Metoda PN-EN 15751 opiera się na procesie absorpcji w wodzie lotnych produktów utleniania badanego paliwa oraz pomiarze jej przewodności właściwej. Próbkę paliwa do silników wysokoprężnych umieszcza się w probówce testowej i poddaje oddziaływaniu temperatury i powietrza atmosferycznego. Przez próbkę podgrzaną do temperatury 110°C przepuszcza się powietrze 10 dm³/h. Lotne produkty utleniania próbki absorbowane są w naczyniu pomiarowym

wypełnionym wodą destylowaną. W trakcie testu mierzona jest przewodność wody. Czas potrzebny do uzyskania gwałtownego wzrostu przewodności właściwej jest miarą odporności próbki paliwa na utlenianie.

Metoda 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, bocznym króćcem dostarcza się tlen do uzyskania ciśnienia 700 kPa ± 5 kPa (w temperaturze otoczenia). Zbiornik ciśnieniowy wraz z próbką podgrzewa się do temperatury 140°C. Ciśnienie w naczyniu jest rejestrowane w odstępach 1 sekundy do osiągnięcia punktu końcowego, czyli spadku ciśnienia o 10% w stosunku do najwyższej jego wartości. Wynikiem badania jest czas, jaki upłynął od początku testu, tj. od momentu osiągnięcia przez próbkę temperatury 140°C, do chwili spadku ciśnienia wewnątrz naczynia testowego o 10%.



Fot. 1. Aparat do badań stabilności oksydacyjnej zgodnie z metodą PN-EN 15751 (fot. INiG – PIB)



Fot. 2. Aparat do badań stabilności oksydacyjnej zgodnie z metodą PN-EN 16091 (fot. INiG – PIB)

Koncepcja pracy

W trakcie pracy badawczej podjęto działania pozwalające określić zależność stabilności oksydacyjnej paliw o różnej procentowej zawartości dodatku zwiększającego liczbę cetanową od zmiennej procentowej zawartości dodatku zwiększającego odporność na utlenianie. Badania prowadzono na paliwie o 7-procentowej zawartości FAME. Paliwo zestawiono w INiG – PIB z paliwa bazowego i FAME o stabilności oksydacyjnej powyżej 8 h (wymaganie według PN-EN 14214).

Badano wpływ na stabilność oksydacyjną tak zestawionego paliwa dodatku cetanowego Petrocet 50[®] i trzech dodatków stabilizujących utlenianie nowego typu o nazwie Petroxiten[®].

Inhibitory utleniania Petroxiten[®] charakteryzują się strukturą chemiczną inną niż dotychczas stosowane dodatki przeciwutleniające, tj. TBHQ, BHT, BHA. Ze względu na zalecane przez producenta dozowanie dodatków zwiększających liczbę cetanową, która zawiera się w granicach między 500 a 1500 ppm, oraz dozowanie wyżej wymienionych dodatków stabilizujących utlenianie, które mieści się w przedziale od 50 do 150 ppm, do badań zestawiono próbki paliwa z taką właśnie ilością dodatków.

Oznaczenia prowadzono zgodnie z normami PN-EN 15751 i PN-EN 16091.

Uzyskane wyniki

Przeprowadzono badanie wpływu dodatku zwiększającego liczbę cetanową Petrocet 50[®] na stabilność oksydacyjną paliwa do silników o zapłonie samoczynnym, oznaczaną metodami PN-EN 15751 i PN-EN 16091.

Już dodanie 200 ppm dodatku zwiększającego liczbę cetanową powoduje spadek stabilności oksydacyjnej oznaczonej według PN-EN 15751 z 37,6 h do 32,8 h, tj. o ponad 12%. Zwiększanie ilości dodatku powoduje dalsze obniżenie stabilności oksydacyjnej, aż do wartości 19,9 h dla dozowania 1500 ppm, tj. spadek o 47% (tablica 4).

Przy oznaczeniu zgodnym z metodą PN-EN 16091 otrzymano odpowiednio: 8% dla dozowania 200 ppm i 48% dla dozowania 1500 ppm (tablica 4).

Zjawisko to można zobrazować na wykresach zależności stabilności oksydacyjnej paliwa bazowego od ilości zadozowanego dodatku Petrocet 50[®] (rysunki 1 i 2).

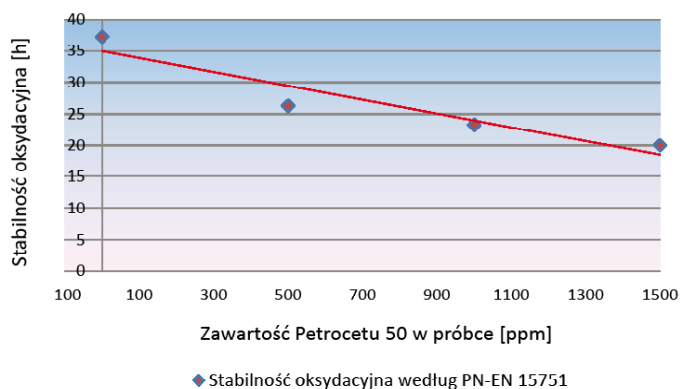
Wprowadzenie do próbek paliwa

bazowego dodatków antyutleniających powoduje wzrost stabilności oksydacyjnej oznaczanej metodą PN-EN 15751 oraz metodą PN-EN 16091. W ramach pracy przebadano wpływ na stabilność oksydacyjną paliwa trzech dodatków typu Petroxiten[®], oznaczonych jako A, B, C (rysunki 3 i 4).

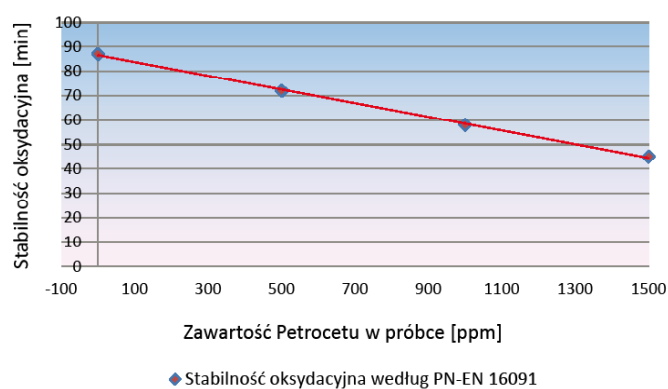
Zaobserwowano, iż dodatek Petroxiten[®]B powoduje największy wzrost stabilności oksydacyjnej z 37,3 h do 46,8 h, tj. o 25%, dla metody PN-EN 15751 i z 87 minut do 215 minut, tj. 135%, dla metody PN-EN 16091. Stwierdzono również, iż wzrost stabilności dla Petroxiten[®]B i Petroxiten[®]C jest największy przy dozowaniu 50 ppm, natomiast dla dozowania 100 ppm i 150 ppm jest on nieznaczny.

Tablica 4. Procentowy spadek stabilności oksydacyjnej dla różnego dozowania dodatku Petrocet 50[®]

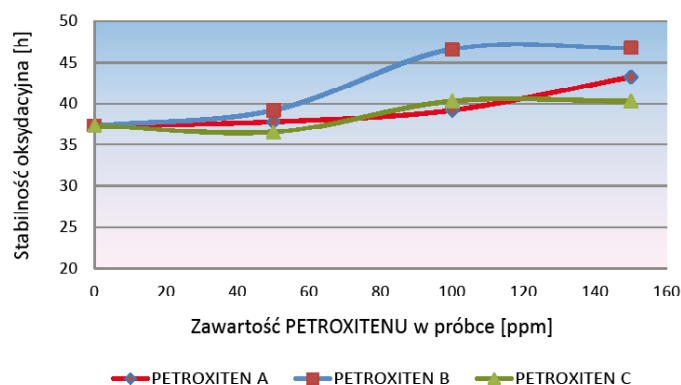
Petrocet 50 [®]	500 ppm	1000 ppm	1500 ppm
Stabilność oznaczana według PN-EN 15751	-29%	-37%	-47%
Stabilność oznaczana według PN-EN 16091	-17%	-33%	-48%



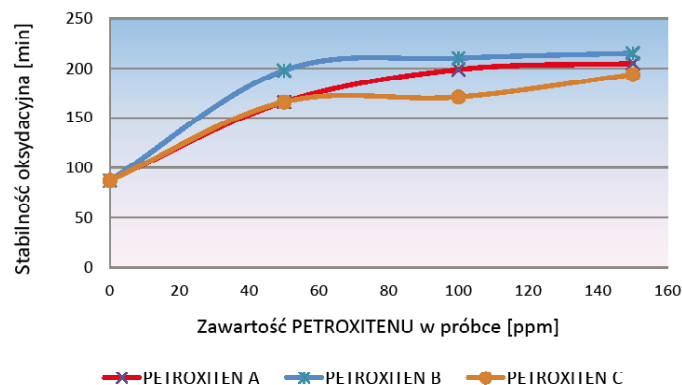
Rys. 1. Wykres zmian stabilności oksydacyjnej według PN-EN 15751, w zależności od ilości zadozowanego dodatku Petrocet 50[®]



Rys. 2. Wykres zmian stabilności oksydacyjnej według PN-EN 16091, w zależności od ilości zadozowanego dodatku Petrocet 50[®]



Rys. 3. Wykres zmian stabilności oksydacyjnej według PN-EN 15751, w zależności od ilości zadozowanego dodatku Petroxiten®



Rys. 4. Wykres zmian stabilności oksydacyjnej według PN-EN 16091, w zależności od ilości zadozowanego dodatku Petroxiten®

W tablicach 5–7 przedstawiono wpływ współoddziaływania dodatków antyutleniających i zwiększających liczbę cetanową na stabilność oksydacyjną oznaczaną metodami PN-EN 15751 i PN-EN 16091. Wyniki odniesiono do oleju nieuszlachetnionego, tj. oleju napędowego bazowego z 7-procentową zawartością FAME.

Zaobserwowano, że dodatek Petroxiten®C najlepiej zabezpiecza próbkę przed spadkiem stabilności oksydacyjnej spowodowanej zadozowaniem dodatku zwiększającego liczbę cetanową Petrocet 50®. Dla tego dodatku antyutleniającego wszystkie uzyskane wyniki stabilności oksydacyjnej są wyższe

od stabilności próbki wyjściowej, tj. bez dodatków uszlachetniających, zarówno dla oceny wykonanej na aparacie Rancimat (PN-EN 15751), jak i przeprowadzonej na aparacie Petrooxy (PN-EN 16091). Dodatek Petroxiten®C równoważy niekorzystny wpływ na stabilność oksydacyjną dodatku Petrocet 50®.

Duże różnice między procentową zmianą stabilności oksydacyjnej wyznaczonej metodą PN-EN 15751, a określoną przy użyciu metody PN-EN 16091 wynikają z faktu, że metody te bazują na różnych podstawach fizycznych, jednak tendencja spadkowa czy wzrostowa stabilności w obu przypadkach jest zachowana.

Tablica 5. Procentowa zmiana stabilności oksydacyjnej oznaczonej według metod PN-EN 15751 i PN-EN 16091 dla różnego dozowania dodatku Petroxiten®A i Petrocet 50®

Dodatki	PETROXITEN A 50 ppm		PETROXITEN A 100 ppm		PETROXITEN A 150 ppm	
	PN-EN 15751	PN-EN 16091	PN-EN 15751	PN-EN 16091	PN-EN 15751	PN-EN 16091
PETROCET 50 500 ppm	-1%	68%	4%	74%	5%	82%
PETROCET 50 1000 ppm	-6%	16%	-1%	44%	-1%	47%
PETROCET 50 1500 ppm	-9%	5%	-9%	33%	-7%	35%

Tablica 6. Procentowa zmiana stabilności oksydacyjnej oznaczonej według metod PN-EN 15751 i PN-EN 16091 dla różnego dozowania dodatku Petroxiten®B i Petrocet 50®

Dodatki	PETROXITEN B 50 ppm		PETROXITEN B 100 ppm		PETROXITEN B 150 ppm	
	PN-EN 15751	PN-EN 16091	PN-EN 15751	PN-EN 16091	PN-EN 15751	PN-EN 16091
PETROCET 50 500 ppm	-21%	23%	-9,2%	28%	-8,6%	20%
PETROCET 50 1000 ppm	-23%	5%	-21%	15%	-19%	16%
PETROCET 50 1500 ppm	-46%	-32%	-27%	-16%	-22%	15%

Tablica 7. Procentowa zmiana stabilności oksydacyjnej oznaczonej według metod PN-EN 15751 i PN-EN 16091 dla różnego dozowania dodatku Petroxiten[®]C i Petrocet 50[®]

Dodatki	PETROXITEN C 50 ppm		PETROXITEN C 100 ppm		PETROXITEN C 150 ppm	
	PN-EN 15751	PN-EN 16091	PN-EN 15751	PN-EN 16091	PN-EN 15751	PN-EN 16091
PETROCET 50 500 ppm	4%	62%	21%	73%	19%	77%
PETROCET 50 1000 ppm	1%	45%	19%	70%	19%	71%
PETROCET 50 1500 ppm	1%	29%	13%	36%	13%	57%

Wnioski

Wykonane badania oraz uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że dodanie do oleju napędowego dodatku podwyższającego liczbę cetanową ma znaczący wpływ na stabilność oksydacyjną oznaczaną zarówno metodą PN-EN 15751, jak i przy użyciu metody PN-EN 16091. Dla paliwa skomponowanego w INiG – PIB dodanie 200 ppm Petrocet 50[®] (dodatku zwiększającego liczbę cetanową) powodowało spadek stabilności oksydacyjnej, oznaczonej według PN-EN 15751, z 37,6 h do 32,8 h, tj. o ponad 12%. Zwiększanie ilości Petrocet 50[®] powoduje dalsze obniżenie stabilności oksydacyjnej, aż do wartości 19,9 h dla dozowania

1500 ppm, tj. spadek o 47%. Podobnie wyniki uzyskano dla metody PN-EN 16091.

Zastosowanie dodatków przeciwutleniających w próbkach, do których zadozowano dodatek zwiększający liczbę cetanową, powoduje poprawę stabilności oksydacyjnej.

Z zastosowanych w pracy środków stabilizujących utlenianie najlepszy okazał się Petroxiten[®]B, który powodował największy wzrost stabilności oksydacyjnej. Jednak dodatek Petroxiten[®]C najlepiej zabezpieczał próbkę przed spadkiem stabilności oksydacyjnej po zadozowaniu dodatku zwiększającego liczbę cetanową.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 5, s. 337–342

Artykuł nadesłano do Redakcji 1.12.2014 r. Zatwierdzono do druku: 20.02.2015 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Wpływ współoddziaływania dodatków przeciwutleniających oraz zwiększających liczbę cetanową paliw do silników ZS na stabilność oksydacyjną* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0091/TE/2014, nr archiwalny: TE-5101-91/14.

Literatura

- [1] Botella L., Bimbela F.: *Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability*. *Frontiers in Chemistry*, 2014; 2; 43. Published online 2014 Jul 22. DOI: 10.3389/fchem.2014.00043.
- [2] Fuel properties and Performance of Biodiesel. *Biocatalysis and Bioenergy*, John Wiley & Sons Inc., 2008.
- [3] Markowski J.: *Badanie stabilności nowych dodatków FBC oraz uszlachetnionych tymi dodatkami paliw*. *Nafta-Gaz* 2011, nr 10, s. 736–741.
- [4] Skolniak M., Bukrejewski P.: *Kontrowersyjny parametr odporności na utlenianie*. *Polska Izba Paliw Płynnych*, 2014. http://nafta.wnp.pl/kontrowersyjny-parametr-odpornosci-na-utlenianie,221599_1_0_0.html (dostęp: 24.03.2014).
- [5] Urzędowska W., Stepien Z.: *Oddziaływanie paliwa na zmiany właściwości użytkowych oleju smarowego w silniku z ZI typu FlexFuel*. *Nafta-Gaz* 2012, nr 6, s. 377–387.
- [7] PN-EN 16091 *Ciekle produkty naftowe – średnie destylaty, estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) i ich mieszanki – Oznaczenie stabilności oksydacyjnej w teście przyspieszonego utleniania w małej skali*.
- [8] PN ISO 12205 *Oznaczanie odporności na utlenianie średnich destylatów paliwowych*.
- [9] PN-EN 15751 *Paliwa silnikowe – estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) jako paliwo lub komponent paliwa do silników Diesla – Oznaczenie stabilności oksydacyjnej w teście przyspieszonego utleniania*.
- [10] Światowa Karta Paliw, wydanie z roku 2013.



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