

Wojciech Krasodomski, Magdalena Żółty
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Porównanie standardowych metod oznaczania stabilności oksydacyjnej olejów napędowych zawierających FAME

W artykule porównano procesy utleniania olejów napędowych zawierających powyżej 2% (V/V) FAME, zachodzące w trakcie oznaczania stabilności oksydacyjnej metodami PN-EN 15751, PN-EN 16091 oraz PN-EN ISO 12205. Powstające produkty – utlenione oleje oraz wytrącające się z nich osady badano metodami spektroskopowymi. Stwierdzono, że najbardziej czuła na degradację FAME jest metoda PN-EN 16091, oceniająca łatwość rozpoczęcia procesów utleniania w ostrych warunkach. Natomiast metoda PN-EN 15751 jest najbardziej optymalną metodą oznaczania stabilności oksydacyjnej olejów napędowych, między innymi ze względu na tak dobrane warunki, aby we wszystkich badanych przypadkach spowodowały one zarówno zapoczątkowanie reakcji utleniania, jak również przebieg dalszych przemian.

Słowa kluczowe: stabilność oksydacyjna, olej napędowy, FAME.

Comparison of standard methods for determining the oxidative stability of diesel fuels containing FAME

In this article the authors compare oxidation processes of diesel fuels containing more than 2% (V/V) FAME, that are taking place during the determination of oxidation stability by PN-EN 15751, PN-EN 16091 and PN-EN ISO 12205 methods. The resulting products – oxidized diesel fuels and sediments were investigated by spectroscopic methods. It was found that the most susceptible to degradation of FAME is the PN-EN 16091 method, which evaluates the ease of initiating oxidation processes under stringent conditions. On the other hand, the PN-EN 15751 method is the most optimal method for determination of oxidation stability of diesel fuel, inter alia due to such chosen conditions, that in all investigated cases they will cause both the initiation of the oxidation process, as well as further transformations.

Key words: oxidation stability, diesel fuel, FAME.

Wstęp

Nieustannie rosnące światowe zainteresowanie wykorzystaniem surowców biologicznych jako paliw silnikowych, a zwłaszcza FAME jako komponentu oleju napędowego, wiąże się z prognozami wskazującymi na systematyczne wyczerpywanie się złóż ropy naftowej oraz obserwowanymi skutkami zwiększającej się emisji gazów cieplarnianych do atmosfery.

Należy jednak zauważyć, że właściwości biopaliw w zasadniczy sposób różnią się od własności konwencjonalnych paliw węglowodorowych [4]. Oprócz cech niewątpliwie korzystnych, takich jak zmniejszenie wprowadzania do obiegu

gazów cieplarnianych z węglowodorowych źródeł nieodnawialnych, zużycie nadmiaru produkowanych tłuszczów roślinnych i zwierzęcych, poprawa smarności paliw i obniżanie poziomu emisji tlenku węgla, niespalonych węglowodorów czy cząstek stałych emitowanych z silników Diesla, obserwuje się szereg zjawisk niekorzystnych, takich jak podwyższenie emisji tlenków azotu, zwiększenie częstotliwości wymiany elementów mechanicznych układu paliwowego, np. filtrów paliwa, zwiększenie tendencji do tworzenia żywic, laków i osadów, a także zjawisk niekompatybilności niektórych materiałów (tworzywa sztuczne) w systemie paliwowym.

Quigley [3] przedstawił podstawowe problemy związane z wykorzystaniem FAME, to jest problemy niskotemperaturowe, pienienie, trudności przy wydzielaniu wody, a także niska stabilność oksydacyjna, tworzenie osadów i laków na wtryskiwaczach oraz zwiększenie korozyjności paliwa.

Podstawową różnicą paliw konwencjonalnych i biopaliw jest polarność układu związana z obecnością heteroatomów tlenu. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME), stosowane jako zamiennik bądź komponent oleju napędowego, są szczególnym rodzajem estrów – pochodnymi kwasów tłuszczowych i metanolu. W ich budowie występują trzy elementy strukturalne wyjątkowo podatne na różne reakcje chemiczne, są to allilowe atomy wodoru $-\text{CH}=\text{C}-$, wiązania podwójne $-\text{C}=\text{C}-$ i grupy estrowe $-\text{COOCH}_3$. Już wcześniej stwierdzono [2], że woda w obecności powietrza może oddziaływać z wyżej wspomnianymi strukturami. Zatem można przypuszczać, że wprowadzeniu do kompozycji paliwowej pakietów dodatków zawierających substancje aktywne o polarnym charakterze (np. amidy, imidy, azotany, aminy, alkohole, etery) mogą towarzyszyć reakcje chemiczne mające wpływ na właściwości użytkowe paliwa.

Wiązania podwójne są podatne na reakcje addycji, utlenienia i polimeryzacji, allilowe atomy wodoru łatwo ulegają reakcjom rodnikowym (utlenianie, polimeryzacja), natomiast grupy estrowe mogą podlegać hydrolizie i/lub transestryfikacji. Dodatkowo kwaśne protony przyłączone do atomów węgla α estrów są podatne w odpowiednich warunkach na inne reakcje, np. typu kondensacji aldolowej, tworząc β -ketoestry [1].

Odporność na utlenianie estrów metylowych kwasów tłuszczowych można poprawić, stosując przeciwutleniacze naturalne i syntetyczne. Działają one poprzez opóźnianie utleniania, ale nie zapobiegają temu procesowi. Celem ich stosowania jest przedłużenie czasu inicjacji reakcji lub przerwanie propagacji reakcji rodnikowej. Wiążą one wolne rodniki i zatrzymują reakcje łańcuchowe. Rodniki tłuszczowe są stabilizowane i łańcuchowa reakcja utleniania zostaje prze-

rwana. Przechowywanie paliwa w warunkach ograniczonego dostępu tlenu zmniejsza lub wręcz eliminuje jego utlenianie i może zwiększyć czas magazynowania. Odbywa się to poprzez wypełnianie zbiorników paliwa azotem lub przechowywanie estrów w szczelnych beczkach czy też pojemnikach o mniejszych objętościach; przeciwutleniacze występujące naturalnie lub wprowadzone w formie dodatków mogą poprawić stabilność oksydacyjną paliw.

Wymóg oznaczania stabilności oksydacyjnej paliw pojawił się już w pierwszym wydaniu normy EN 590:1998 (PN-EN 590:1999) [11]. Dokument ten przywołuje jako podstawową metodę oceny stabilności oksydacyjnej normę PN-EN ISO 12205:2011+Ap1:2013 [12]. 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) [8], w której zawarto wymóg oznaczania stabilności oksydacyjnej FAME według metody EN 14112 [7].

W 2009 r. CEN zatwierdził normę EN 15751 (PN-EN 15751:2010) [9]. Norma EN 15751:2009 została wprowadzona do wymagań 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 stabilności oksydacyjnej i parametrów użytkowych olejów napędowych [6].

Dalsze prace CEN ukierunkowane były na poszukiwanie metody umożliwiającej badanie stabilności oksydacyjnej wszystkich obecnych na rynku olejów napędowych, zarówno pochodzenia naftowego, jak i roślinnego. W 2011 r. CEN opublikował normę EN 16091 (PN-EN 16091: grudzień 2011 r.) [10], jednak metoda ta nie została dotychczas wprowadzona do EN 590:2009 [7].

Wyniki badań

Założenia do pracy

W niniejszej pracy przeprowadzono badania, które pozwoliły na porównanie trzech różnych metod badawczych (według norm PN-EN 15751:2014, PN-EN ISO 12205:2011+Ap1:2013 oraz PN-EN 16091:2011) oznaczania stabilności oksydacyjnej olejów napędowych zawierających FAME, pod kątem przebiegających procesów chemicznych. Oznaczenia prowadzone były w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia w obecności tlenu lub powietrza. Przebadano również olej napędowy niezawierający FAME, spełniający wy-

magania jakościowe ujęte w normie PN-EN 590:2013, jako paliwo referencyjne. Badano próbki zarówno spełniające, jak i niespełniające wymagań powyższej specyfikacji w zakresie stabilności oksydacyjnej.

Metodyka badań

W niniejszej pracy badawczej stabilność termooksydacyjną olejów napędowych oznaczano następującymi metodami:

- PN-EN ISO 12205 *Oznaczanie stabilności oksydacyjnej średnich destylatów paliwowych*,

- PN-EN 15751 *Oznaczanie stabilności oksydacyjnej metodą przyspieszonego utleniania*,
- PN-EN 16091 *Oznaczanie stabilności oksydacyjnej metodą szybkiego utleniania w małej skali*.

Analizy spektralne wykonano w oparciu o widma w podczerwieni rejestrowane na spektrometrze Thermo Nicolet IS5 metodą transmisyjną i metodą całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR). Do obróbki widm wykorzystano oprogramowanie Omnic (FTIR).

Charakterystyka badanych olejów

Do badań wytypowano oleje napędowe zawierające powyżej 2% (V/V) estrów metylowych kwasów tłuszczowych, spełniające wymagania w zakresie wszystkich parametrów jakościowych ujętych w normie produktowej PN-EN 590, za wyjątkiem stabilności oksydacyjnej oznaczanej metodami

PN-EN ISO 12205 i PN-EN 15751. Wytypowane do badań próbki zostały tak dobrane, aby część z nich spełniała wymagania w zakresie stabilności oksydacyjnej oznaczonej obiema wyżej wymienionymi metodami badawczymi, a część nie spełniała tych wymagań w zakresie jednej lub obu metod badawczych. Jako próbkę odniesienia wytypowano olej napędowy, który nie zawierał estrów metylowych kwasów tłuszczowych. W tabelicy 1 zestawiono metody, zgodnie z którymi oznaczano stabilność oksydacyjną badanych próbek olejów napędowych.

Tablica 1. Zestawienie metod badawczych oznaczania stabilności oksydacyjnej olejów napędowych

Parametr oznaczany	Metoda badania
Stabilność oksydacyjna	PN-EN ISO 12205
	PN-EN 15751
	PN-EN 16091

Porównanie metod oceny stabilności oksydacyjnej pod kątem zmian strukturalnych FAME

Metoda badania stabilności oksydacyjnej zgodnie z normą PN-EN 16091 charakteryzuje się prowadzeniem procesu utleniania w najostrzejszych warunkach. Jednak ze względu na to, że test został przerywany dość szybko (spadek ciśnienia o 10% od początkowej wartości maksymalnej), proces utleniania zatrzymał się w fazie początkowej.

Na skutek utleniania próbki oleju napędowego zgodnie z normą PN-EN 15751 pojawiają się oligomery i kwasy.

Ich ilość zależy od jakości oleju: im gorsza jakość oleju, tym więcej ich powstaje.

Proces utleniania zgodnie z normą PN-EN ISO 12205 jest prowadzony w najłagodniejszych warunkach. Przy dobrej jakości oleju napędowego obserwujemy w przebadanych próbkach jedynie produkty powstające w początkowej fazie utleniania. Natomiast, gdy mamy do czynienia z olejem o nieodpowiedniej jakości, zachodzą procesy analo-

Tablica 2. Porównanie warunków prowadzenia oznaczeń stabilności oksydacyjnej metodami: PN-EN 15751, PN-EN 16091 i PN-EN ISO 12205

Metoda badawcza	Przepływ gazu	Temp. badania [°C]	Ilość próbki	Wymagania jakościowe (PN-EN 590:2013-12)	Maksymalny czas badania	Uwagi
PN-EN 15751	10 l/h powietrza	110	7,5 g	min. 20 h	100 h	ON zawierający powyżej 2% (V/V) FAME
PN-EN 16091	ciśnienie początkowe tlenu: 750 kPa	140	5 ml	–	180 min	koniec badania, gdy ciśnienie spadnie o 10% w stosunku do ciśnienia wyjściowego
PN-EN ISO 12205	3,0 l/h tlenu	95	350 ml	maks. 25 g/m ³	16 h	czas utleniania wynosi 16 h

Tablica 3. Wyniki badania różnymi metodami stabilności oksydacyjnej olejów napędowych

Metoda badania stabilność oksydacyjnej	Jednostka	Wymagania jakościowe (PN-EN 590:2013)	Wyniki badania									
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
PN ISO 12205	g/m ³	maks. 25	3	7	7	8	9	7	6	powyżej 50	7	powyżej 50
PN-EN 15751	h	min. 20	powyżej 100	99,2	99,6	94,5	37,7	55,8	17,8	1,4	4,1	0,9
PN-EN 16091	min	–	160	157	145	142	83	69	68	32	44	10

giczne do tych, które zaobserwowano w przypadku metody PN-EN 15751 (tablica 2).

W tablicy 3 zestawiono wyniki oznaczania stabilności oksydacyjnej olejów wykorzystanych w niniejszej pracy. Badane oleje podzielono na trzy grupy:

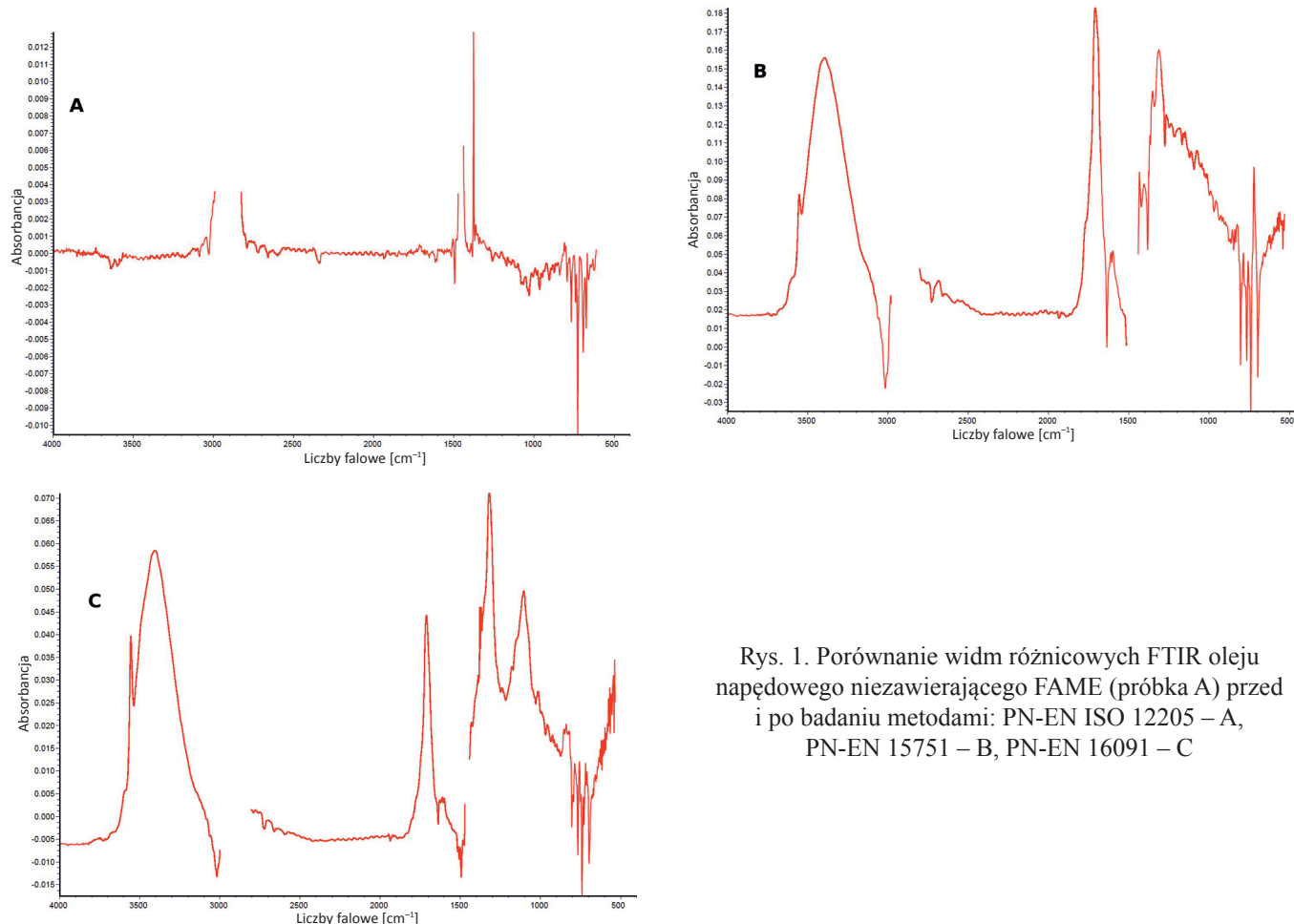
- olej napędowy A – olej referencyjny niezawierający FAME,
- oleje zawierające FAME – spełniające wymagania normy PN-EN 590 w zakresie stabilności oksydacyjnej,
- oleje zawierające FAME – niespełniające wymagań normy PN-EN 590 w zakresie stabilności oksydacyjnej.

Referencyjny olej napędowy niezawierający FAME – próbka A

W przypadku oleju napędowego niezawierającego FAME, spełniającego wymagania normy PN-EN 590, nie stwierdzono w trakcie oznaczania stabilności oksydacyjnej porównywanymi metodami istotnych zmian w strukturach związków obecnych w paliwie po tym procesie. Poniżej przedstawiono widma różnicowe zarejestrowane w warstwie około 0,1 mm, olejów: świeżego i po utlenieniu, zgodnie z testowanymi normami (rysunek 1).

Analizując widma różnicowe oleju napędowego niezawierającego FAME (próbka A) przed i po badaniu (rysunek 1), w przypadku wszystkich próbek można zaobserwować różnice związane z odparowaniem części węglowodorów, zwłaszcza aromatycznych, pasma ujemne około 3070 cm^{-1} , 3030 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} i w zakresie $810\div 700\text{ cm}^{-1}$. W widmach różnicowych olejów: świeżego i po utlenieniu, zgodnie z normą

PN-EN ISO 12205 (rysunek 1A), obecne są bardzo słabe pasma pochodzące od produktów utleniania około 1710 cm^{-1} , na granicy szumów (absorbancja poniżej 0,0005 abs). W przypadku badania według normy PN-EN 16091 (rysunek 1C) widma wskazują na niewielkie zmiany, typowe dla procesów utleniania, tj. pojawienie się pasm dodatnich około 3640 cm^{-1} i 3450 cm^{-1} , związanych z powstającymi grupami OH, oraz pasm około 1740 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} i 1100 cm^{-1} – wskazujących na tworzenie się struktur karbonylowych/karboksyłowych oraz alkoholi w wyniku utleniania. Absorbancja pasm związanych z procesami utleniania jest wielokrotnie wyższa niż w przypadku zastosowania normy PN-EN ISO 12205 i wynosi dla pasma 1740 cm^{-1} – 0,05 abs. W przypadku badania metodą PN-EN 15751 (rysunek 1B) proces utleniania przebiega najdalej. Obserwuje się pasma dodatnie około 3640 cm^{-1} i 3450 cm^{-1} ,



Rys. 1. Porównanie widm różnicowych FTIR oleju napędowego niezawierającego FAME (próbka A) przed i po badaniu metodami: PN-EN ISO 12205 – A, PN-EN 15751 – B, PN-EN 16091 – C

związane z grupami OH powstającymi w wyniku utleniania, oraz pasma około 1714 cm^{-1} , 1314 cm^{-1} – wskazujące na powstawanie struktur karbonylowych/karboksylowych

w wyniku utleniania. Intensywność tych pasm jest najwyższa spośród badanych metod (dla pasma około 1710 cm^{-1} absorbancja wynosi około 0,19 abs).

Oleje napędowe zawierające FAME – spełniające wymagania

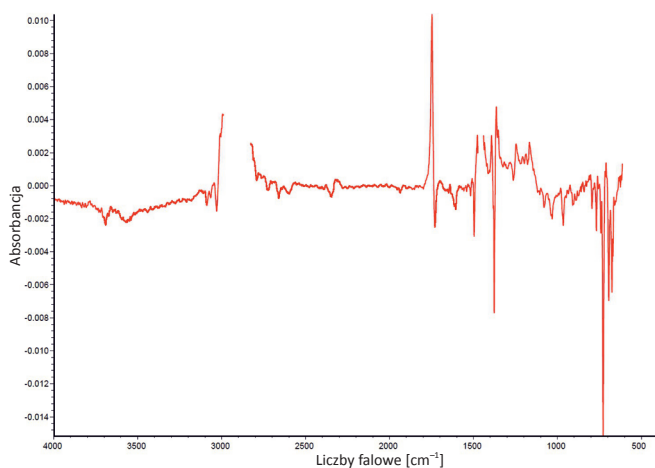
W kolejnym etapie badań przeanalizowano produkty utleniania otrzymane podczas badania olejów napędowych zawierających FAME, które spełniają wymagania normy PN-EN 590 w zakresie stabilności oksydacyjnej według PN-EN ISO 12205 i PN-EN 15751 (pięć próbek). Poniżej przedstawiono analizy spektralne dla reprezentatywnej próbki. W związku z tym, że w przypadku zastosowania metody PN-EN ISO 12205 nie stwierdzono wytrącania się wystarczającej do badań ilości drugiej fazy ciekłej z oleju, po badaniu analiza spektralna przeprowadzona została na podstawie widma różnicowego, natomiast w przypadku metod PN-EN 15751 i PN-EN 16091, gdzie zaobserwowano wytrącenie się niewielkiej ilości drugiej fazy, porównywano widma FTIR-ATR oleju świeżego, oleju po badaniu oraz drugiej fazy wytrącającej się z oleju po badaniu.

Analizując widmo różnicowe oleju napędowego zawierającego FAME, spełniającego wymagania normy PN-EN 590 (próbka B), przed i po badaniu zgodnie z normą PN-EN ISO 12205 (rysunek 2), można zaobserwować różnice związane z odparowaniem części węglowodorów, zwłaszcza aromatycznych, pasma ujemne około 3070 cm^{-1} , 3030 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} i w zakresie $810\div 700\text{ cm}^{-1}$. W widmach różnicowych obecne są wyraźne pasma pochodzące od produktów utleniania około 1740 cm^{-1} (absorbancja około 0,01 abs).

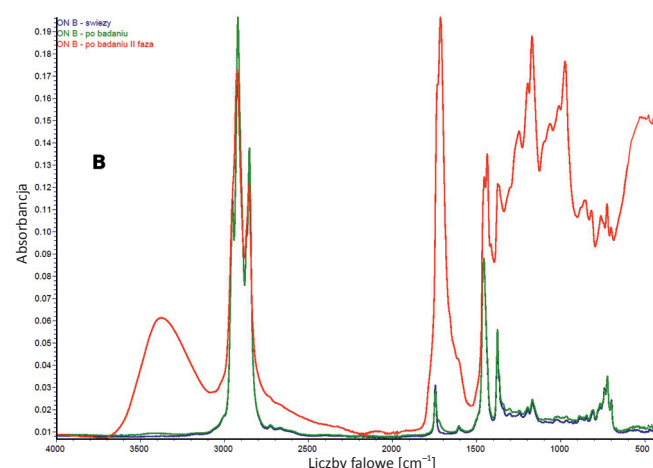
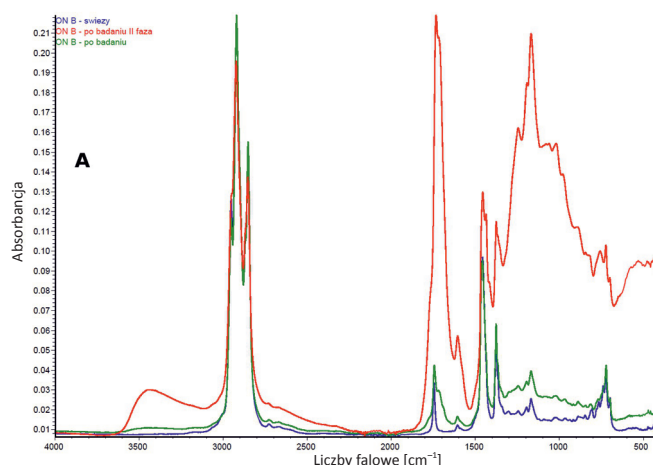
Porównując widma FTIR-ATR oleju napędowego B przed utlenianiem według normy PN-EN 15751 (rysunek 3A) oraz oleju po utlenianiu, można zauważyć istotne różnice w strukturze pasm. W obszarze $3100\div 3000\text{ cm}^{-1}$ następuje zmniejszenie

absorbancji, co związane jest ze zmniejszeniem ilości struktur nienasyconych w paliwie na skutek oligomeryzacji estrów oraz wytrącania się powstających związków wysokocząsteczkowych. Pojawienie się pasma około 1714 cm^{-1} związane jest z tworzeniem się struktur karboksylowych w wyniku hydrolizy estrów lub procesów utleniania.

Na podstawie widma FTIR-ATR drugiej fazy ciekłej wytrącającej się po badaniu (rysunek 3A) można zauważyć, że głównym jego składnikiem są oligomery FAME i produkty ich degradacji. Pasma 3435 cm^{-1} pochodzi od zasocjowanych grup hydroksylowych alkoholi lub kwasów; pasmo 1734 cm^{-1} związane jest z grupami estrowymi oligomerów FAME (im wyższy stopień oligomeryzacji,



Rys. 2. Widmo różnicowe FTIR oleju napędowego B po badaniu metodą PN-EN ISO 12205



Rys. 3. Widma FTIR-ATR oleju napędowego B: świeżego (linia niebieska), oleju po badaniu (linia zielona) oraz drugiej fazy ciekłej wytrącającej się z oleju po badaniu (linia czerwona) PN-EN 15751 – A, PN-EN 16091 – B

tym położenie pasm estrowych silniej przesuwają się w kierunku niższych liczb falowych), podobnie jak pasma w zakresie 1250÷1100 cm⁻¹ (drżania C–O estrowe, kwasowe, alkohole II- i III-rzędowe). Pasma 1711 cm⁻¹ można przypisać kwasom karboksylowym. Słabe pasma w zakresie 1100÷1000 cm⁻¹, pochodzące od drgań wiązań C–O (eter, alkohole I- i II-rzędowe, nadtlutki), związane są z innymi produktami utlenienia.

Porównując widma FTIR–ATR oleju napędowego B przed utlenianiem metodą PN-EN 16091 oraz oleju po badaniu (rysunek 3B), można zauważyć istotne różnice w strukturze pasm. Zmiany w widmie są podobne do wcześniej opisanych. Poszerzenie pasma drgań wiązań C=O w obszarze około 1710 cm⁻¹ jest związane z pojawieniem się nowych struktur karboksylowych w wyniku hydrolizy estrów lub procesów utlenienia.

Na podstawie widma FTIR–ATR (rysunek 3B) drugiej fazy ciekłej powstającej w wyniku utlenienia próbki oleju napędowego B (oleju o dużej lepkości) można zauważyć, że

głównym jego składnikiem są oligomery FAME i produkty ich degradacji. Pasma około 3400 cm⁻¹ pochodzą od zasocjowanych grup hydroksylowych alkoholi lub kwasów, szerokie pasmo w zakresie 1800÷1700 cm⁻¹ z maksimum przy 1716 cm⁻¹ pochodzi od wielu różnych rodzajów grup karbonylowych, karboksylowych – kwasowych i estrowych obecnych w produktach utlenienia, destrukcji i oligomeryzacji FAME. Położenie maksimum wskazuje na duży udział struktur kwasów karboksylowych w mieszaninie. Ze strukturami karboksylowymi najprawdopodobniej związane są również pasma w zakresie 1250÷1150 cm⁻¹ (drżania C–O estrowe, kwasowe, ale również alkohole II- i III-rzędowe). Wyraźne pasma w zakresie 1100÷950 cm⁻¹, pochodzące od drgań wiązań C–O (eter, alkohole I- i II-rzędowe, nadtlutki, oksirany), związane są z innymi, mniej trwałymi produktami utlenienia, które ze względu na warunki zakończenia oznaczenia nie ulegają degradacji. W widmie w zakresie typowym dla drgań wiązań grup CH₂ pojawia się dodatkowo podwójne pasmo 1455 cm⁻¹ i 1437 cm⁻¹.

Oleje napędowe zawierające FAME – niespełniające wymagań

W kolejnym etapie badań przeanalizowano produkty utlenienia otrzymane podczas badania olejów napędowych zawierających FAME, które nie spełniają wymagań PN-EN 590 w zakresie stabilności oksydacyjnej według PN-EN ISO 12205 i PN-EN 15751. Spośród badanych olejów cztery próbki wykazały się stabilnością niespełniającą wymagań normy PN-EN 590 w zakresie stabilności oksydacyjnej oznaczanej według PN-EN 15751, natomiast dwie spośród nich spełniały wymagania oznaczane według PN-EN ISO 12205.

Poniżej przedstawiono analizy spektralne FTIR–ATR dla reprezentatywnej próbki – oleju napędowego J. W przypadku wszystkich badań zaobserwowano wytrącenie się w wyniku badania drugiej fazy ciekłej.

W przypadku olejów niespełniających wymagań w trakcie oznaczania odporności na utlenianie metodą PN-EN ISO 12205 obserwuje się wytrącenie dużej ilości osadu będącego krzepnącym olejem o dużej lepkości. Zarejestrowane widmo FTIR–ATR dla osadu powstałego na skutek utlenienia próbki oleju napędowego J (rysunek 4A) pozwala na stwierdzenie, że głównym jego składnikiem są oligomery FAME i produkty ich degradacji. Pasma około 3450 cm⁻¹ pochodzą od zasocjowanych grup hydroksylowych alkoholi lub kwasów; pasmo 1735 cm⁻¹ związane jest z grupami estrowymi oligomerów FAME, podobnie jak pasma w zakresie 1250÷1090 cm⁻¹ (drżania C–O estrowe, kwasowe, alkohole II- i III-rzędowe). Słabe pasma w zakresie 1090÷950 cm⁻¹ pochodzące od drgań wiązań C–O (eter, alkohole I- i II-rzędowe, nadtlutki) wskazują na niewielką ilość innych produktów utlenienia.

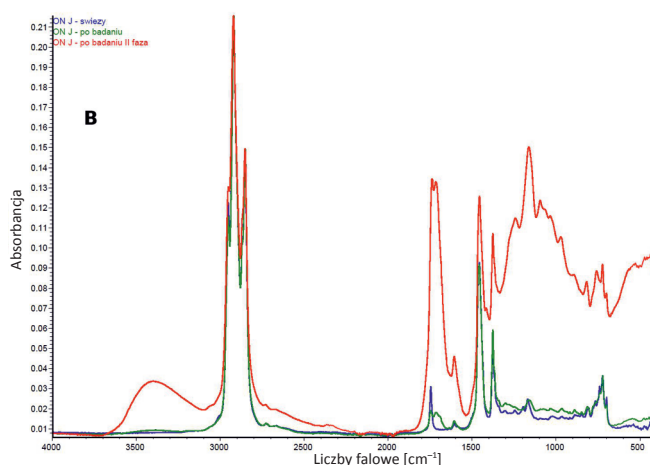
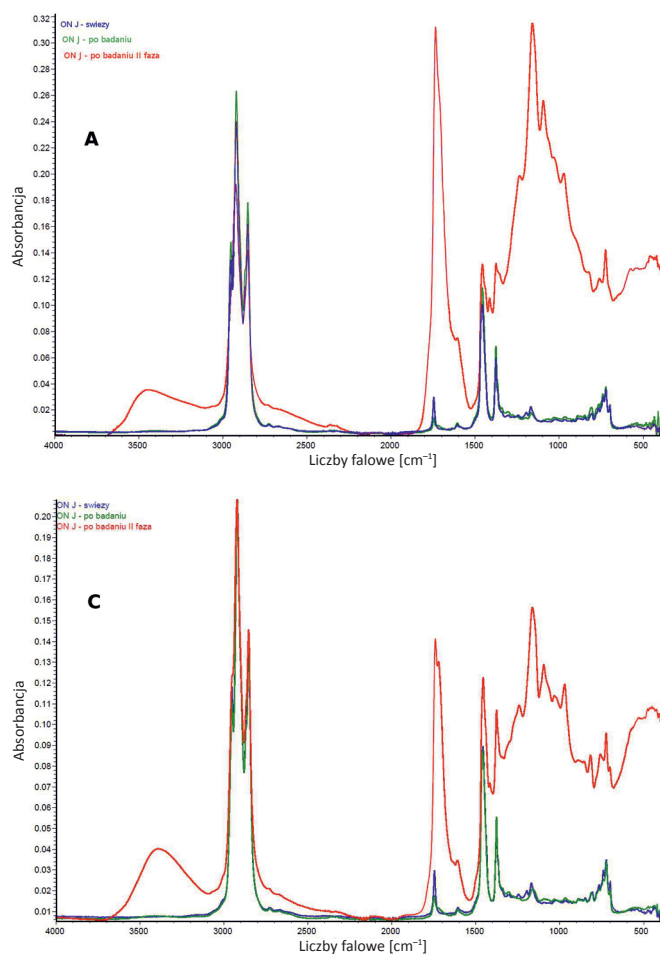
dowe, nadtlutki) wskazują na niewielką ilość innych produktów utlenienia.

Porównując widma FTIR–ATR oleju napędowego J przed utlenianiem metodą PN-EN 15751 oraz oleju po badaniu (rys. 4B), można zauważyć istotne różnice w strukturze pasm. Są one analogiczne do obserwowanych w przypadku oleju B. Widmo FTIR–ATR drugiej fazy ciekłej wytrącającej się z oleju po badaniu świadczy o tym, że głównym jej składnikiem są oligomery FAME i produkty ich degradacji, podobne jak w przypadku oleju J analizowanego metodą PN-EN ISO 12205.

Porównując widma FTIR–ATR (rysunek 4C) oleju napędowego J przed utlenianiem metodą PN-EN 16091 oraz oleju po badaniu, można zauważyć wyniki analogiczne do przypadku oleju B. Natomiast w widmie FTIR–ATR wytrącającej się fazy ciekłej można obserwować szerokie pasmo w zakresie 1800÷1700 cm⁻¹ z podwójnym maksimum przy 1741 cm⁻¹ i 1721 cm⁻¹, pochodzące od wielu różnych rodzajów grup karbonylowych, karboksylowych – kwasowych i estrowych obecnych w produktach utlenienia, destrukcji i oligomeryzacji FAME. Położenie maksimum wskazuje na duży udział struktur oligomerycznych FAME w mieszaninie. Wyraźne pasma w zakresie 1100÷950 cm⁻¹, pochodzące od drgań wiązań C–O (eter, alkohole I- i II-rzędowe, nadtlutki, oksirany), związane są z innymi, mniej trwałymi produktami utlenienia, które ze względu na warunki zakończenia oznaczenia nie ulegają degradacji. O bardzo szybkim procesie destrukcji i krótkim czasie utlenienia w trakcie oznaczenia świadczy niewielki

stopień oligomeryzacji – przesunięcie pasma estrowego wynosi tylko 5 cm^{-1} , podczas gdy w innych przypadkach osiągnęło wartość 12 cm^{-1} . Przeprowadzone analizy spektralne wska-

zują na przebiegające w warunkach oznaczenia procesy prowadzące do degradacji estrów oraz ich oligomeryzacji będącej procesem ubocznym w rodnikowych reakcjach utleniania.



Rys. 4. Widma FTIR–ATR oleju napędowego J: świeżego (linia niebieska), po badaniu (linia zielona) oraz drugiej fazy ciekłej wytrącającej się z oleju po badaniu (linia czerwona) metodami: PN-EN ISO 12205 – A, PN-EN 15751 – B, PN-EN 16091 – B

Wnioski

Spośród testowanych metod badawczych oznaczania stabilności oksydacyjnej najbardziej czuła na degradację FAME jest metoda PN-EN 16091 oceniająca łatwość rozpoczęcia procesów utleniania w ostrych warunkach. Metoda ta natomiast nie ocenia tempa zachodzenia dalszych procesów (dla sześciu próbek uzyskano wynik oznaczenia poniżej 100 minut). Ze względu na ostre warunki prowadzenia niniejszego oznaczenia oraz sposób jego zakończenia, w oleju tworzą się produkty typu oksiranów, alkoholi i nadtlenków oraz niższe oligomery i inne związki karbonylowe/karboksyłowe.

Metoda PN-EN 15751 jest mniej czuła niż PN-EN 16091. Badanie pozwala na ocenę tempa zachodzenia dalszych procesów utleniania, co nie jest możliwe w metodzie PN-EN 16091. Ze względu na warunki prowadzenia oznaczenia metodą PN-EN 15751 oraz warunki i sposób jej zakończenia, w oleju napędowym po teście zaobserwowano obecność głównie oligomerów i innych związków karbonylowych/karboksy-

lowych. Natomiast nie stwierdzono obecności produktów wstępnego utlenienia (spośród przebadanych dziewięciu próbek olejów napędowych cztery nie spełniły wymagań normy PN-EN 590 w zakresie stabilności oksydacyjnej).

Metoda PN-EN ISO 12205 prowadzona jest w warunkach najłagodniejszych, które w wielu przypadkach są niewystarczające do zainicjowania procesów utleniania (spośród przebadanych dziewięciu próbek olejów napędowych tylko dwie nie spełniły wymagań normy PN-EN 590 w zakresie stabilności oksydacyjnej). Ze względu na warunki prowadzenia oznaczenia metodą PN-EN ISO 12205 (najniższa temperatura i długi czas utleniania: 16 godzin) w próbce oleju napędowego po badaniu zaobserwowano obecność głównie oligomerów o wyższym stopniu oligomeryzacji (w stosunku do poprzednich metod badania odporności na utlenianie) oraz innych związków karbonylowych/karboksyłowych. Nie stwierdzono obecności produktów powstających w początkowym etapie procesu utleniania.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2017, nr 6, s. 422–429, DOI: 10.18668/NG.2017.06.07

Artykuł nadesłano do Redakcji 14.12.2016 r. Zatwierdzono do druku 14.04.2017 r.

Artykuł opracowano na podstawie pracy statutowej pt.: *Przemiany chemiczne zachodzące w trakcie badania odporności na utlenianie ON* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0083/TE/16, nr archiwalny: TE-4101-83/16.

Literatura

- [1] Karavalakis G., Karonis D., Stournas S.: *Evaluation of the Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel blends using the Modified Method*. SAE Int. J. Fuels Lubr. 2009, vol. 2(1), s. 839–849, DOI: 10.4271/2009-01-1828.
- [2] Krasodomski M., Krasodomski W.: *Procesy degradacji estrów metylowych kwasów tłuszczowych w czasie magazynowania i eksploatacji*. Przemysł Chemiczny 2009, nr 7, s. 785–788.
- [3] Ouigley R.: *Biodiesel: The good, the bad... and additives*. Biofuels International 2007, vol. 1, s. 70–72.
- [4] Ribeiro N.M., Pinto A.C., Quintella C.M., da Rocha G.O., Teixeira L.S.G., Guarieiro L.L.N., do Carmo Rangel M., Veloso M.C.C., Rezende M.J.C., da Druz R.S., de Oliveira A.M., Torres E.A., de Andrade J.B.: *The Role of Additives for Diesel and Diesel Blended (Ethanol or Biodiesel) Fuels: A Review*. Energy & Fuels 2007, vol. 21, nr 4, s. 2433–2445.
- [5] Sacha D.: *Nowe narzędzia badawcze do oceny właściwości użytkowych paliw do silników o zapłonie samoczynnym*. Nafta-Gaz 2012, nr 2, s. 133–137.
- [6] Sacha D.: *Ocena stabilności oksydacyjnej paliw do silników o zapłonie samoczynnym według projektowanych wymagań CEN*. Nafta-Gaz 2013, nr 11, s. 858–867.

Akty prawne i normatywne

- [7] Norma PN-EN 14112:2004 *Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów – Estrы metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) – Oznaczanie stabilności oksydacyjnej (test przyspieszonego utleniania)*.
- [8] Norma PN-EN 14214:2004 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Estrы metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla) – Wymagania i metody badań*.
- [9] Norma PN-EN 15751:2010 *Paliwa silnikowe – estrы metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) jako paliwo lub komponent paliwa do silników Diesla – Oznaczanie stabilności oksydacyjnej w teście przyspieszonego utleniania*.
- [10] Norma PN-EN 16091:2011 *Ciekle przetwory naftowe – Paliwa i mieszaniny ze średnich destylatów naftowych i estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) – Oznaczanie stabilności oksydacyjnej metodą szybkiego utleniania w małej skali*.
- [11] Norma PN-EN 590 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Oleje napędowe – Wymagania i metody badań*.
- [12] Norma PN-EN ISO 12205:2011+Ap1:2013 *Przetwory naftowe – Oznaczanie stabilności oksydacyjnej średnich destylatów paliwowych*.



Dr Wojciech KRASODOMSKI
Adiunkt w Zakładzie Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: wojciech.krasodomski@inig.pl



Mgr inż. Magdalena ŻÓŁTY
Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Oceny Właściwości Eksploatacyjnych; kierownik Laboratorium Badań Właściwości Użytkowych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
E-mail: magdalena.zolty@inig.pl