

OCENA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH TRÓJSKŁADNIKOWEGO BIOPALIWA DO ZASILANIA SILNIKÓW O ZAPŁONIE SAMOCZYNNYM

JOANNA CZARNOCKA¹, ARTUR MALINOWSKI², LECH SITNIK³

Przemysłowy Instytut Motoryzacji, Politechnika Wroclawska

Streszczenie

W pracy przedstawiono zagadnienia związane z zastosowaniem biomieszaniny składającej się z oleju roślinnego i wybranego wyższego alkoholu jako nowego składnika oleju napędowego. Wykorzystanie surowego oleju rzepakowego jako jednego ze składników paliwa eliminuje konieczność energochłonnego przekształcania oleju do estrów. Wykorzystanie wyższego alkoholu, np. butanolu drugiej generacji, otrzymywanego bezpośrednio z biomasy przyczyni się do spełnienia wymagań Unii Europejskiej w sprawie promowania odnawialnych źródeł energii. Do badań nad przetestowaniem nowej formuły paliwa wybrano handlowy olej napędowy, olej rzepakowy oraz dwa alkohole: alkohol izo-amylowy i alkohol n-butyłowy. Przygotowano dwie mieszanki eksperymentalnego paliwa zawierającego 20% objętościowych biomieszaniny (BM) i 80% objętościowych oleju napędowego (D). Porównano właściwości fizyko-chemiczne otrzymanych mieszanek eksperymentalnych. W artykule przedstawiono charakterystykę jakościową nowych kompozycji paliwa i oceniono ich zgodność z wymaganiami normatywnymi. W podsumowaniu zwrócono uwagę na konieczność kontynuowania badań nad udoskonaleniem receptury paliwa, szczególnie w zakresie doboru odpowiednich dodatków uszlachetniających.

Słowa kluczowe: Mieszanki oleju napędowego z wyższym alkoholem, ekopaliwo, olej rzepakowy, wyższe alkohole.

1. Wprowadzenie

W ostatnim dziesięcioleciu nastąpiło wzmoczenie wysiłków, w celu zmniejszenia zależności od paliw ropopochodnych na całym świecie. Jest to spowodowane wzrostem cen ropy

¹ Przemysłowy Instytut Motoryzacji, ul. Jagiellońska 55, 03-301 Warszawa, j.czarnocka@pimot.org.pl, tel. 22 777 72 21

² Przemysłowy Instytut Motoryzacji, ul. Jagiellońska 55, 03-301 Warszawa, a.malinowski@pimot.org.pl, tel. 22 777 72 41

³ Politechnika Wroclawska, Wydział Mechaniczny, ul. Łukaszczyka 7/9, 50 – 317 Wrocław, lech.sitnik@pwr.wroc.pl, tel. 71 347 79 18

naftowej i produkowanych z niej paliw, zaostrzonymi regulacjami dotyczącymi emisji spalin i ograniczonymi rezerwami złóż ropy naftowej. Wśród proponowanych paliw alternatywnych, oleje roślinne są rozważane jako dodatki do oleju napędowego. Niewątpliwie zaletą olejów roślinnych jest możliwość ich lokalnej produkcji. Główną wadą olejów roślinnych jest ich wysoka lepkość, co prowadzi do słabego rozpylenia paliwa, niepełnego spalania, koksowania wtryskiwaczy paliwa, gromadzeniu nagaru i przenikania oleju roślinnego do olejów smarowych [3,1]. Jedną z metod stosowaną w celu zmniejszenia lepkości olei roślinnych jest wymieszanie ze składnikiem o mniejszej lepkości np. alkoholem [1].

Klasycznym paliwem do zasilania silników o zapłonie samoczynnym jest olej napędowy. Jest to paliwo węglowodorowe, którego źródłem jest ropa naftowa. Zgodnie z wymaganiami dyrektywy 2003/30/WE w sprawie wspierania zużycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych [5], a następnie dyrektywy 2009/28/WE w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych [6] koncerny paliwowe zobowiązane są do wprowadzania na rynek paliwa zawierającego biokomponenty.

W Polsce konsekwentnie realizowany jest, wynikający z powyższych dyrektyw, Narodowy Cel Wskaźnikowy, który określa minimalny udział biokomponentów i innych paliw ze źródeł odnawialnych w ogólnej ilości paliw i biopaliw ciekłych w przeliczeniu na wartość energetyczną. Zgodnie z wyżej wymienionymi założeniami, do komponowania benzyn wykorzystywany jest bioetanol w ilości nie większej niż 5% obj. (wg PN-EN 228[7]), a do komponowania oleju napędowego estry metylowe kwasów tłuszczowych w ilości nie większej niż 7% obj. (wg PN-EN 590[8]). Znane są również, a w niektórych krajach europejskich stosowane takie biopaliwa jak E85 – paliwo etanolowe do zasilania pojazdów FFV (Flexible Fuel Vehicles) o zawartości ok. 85% obj. etanolu i 15% benzyny, E95 – paliwo o zawartości ok. 95% obj. bioetanolu stosowane do zasilania autobusów komunikacji miejskiej wyposażonych w zmodyfikowany silnik diesla. Na polskim rynku wykorzystywane jest też biopaliwo B100 składające się w 100% z estrów metylowych kwasów tłuszczowych (PN-EN 14214) oraz B20 będące mieszaniną oleju napędowego i 20% estrów.

Zespół badawczy prof. Lecha Sitnika [4] opracował formułę nowego biopaliwa – BMD, składającego się z biomieszniny (BM) czyli oleju rzepakowego i wyższego alkoholu oraz mineralnego oleju napędowego (D). Zaletą tego paliwa jest zastosowanie surowego oleju rzepakowego, co eliminuje konieczność energochłonnego przekształcania go do estrów, a wyższy alkohol, np. butanol drugiej generacji, otrzymywany bezpośrednio z biomasy przyczyni się do spełnienia wymagań UE w sprawie promowania odnawialnych źródeł energii. Dodatkową zaletą tego paliwa jest to, że może być stosowane do zasilania silników diesla bez konieczności ich wcześniejszej modyfikacji [4].

2. Część eksperymentalna

2.1. Materiały

Do badań wykorzystano handlowy olej napędowy zawierający niewielką ilość estrów metylowych kwasów tłuszczowych oraz spożywczy olej rzepakowy. Jako współrozpuszczalniki

Tabela 1. Podstawowe właściwości fizyko-chemiczne oleju napędowego.

Lp.	Badany parametr	Wynik
1.	Liczba cetanowa	53,0
2.	Gęstość w 15oC, kg/m ³	836,2
3.	Temperatura zapłonu, °C	63
4.	Pozostałość po koksowaniu (z 10% poz. dest.), %(m/m)	<0,10
5.	Skład frakcyjny	
	do 250°C destyluje, %(v/v)	39,5
	do 350°C destyluje, %(v/v)	94,9
	50%(v/v) destyl. do temp., °C	266,7
	95%(v/v) destyl. do temp., °C	350,5
	koniec, oC	362,4

Tabela 2. Właściwości alkoholu n-butyłowego i izo-amyłowego.

Lp.	Badany parametr	Alkohol n-butyłowy	Alkohol izo-amyłowy
1.	Gęstość w 20 °C, kg/m ³	810	814
2.	Temperatura wrzenia, °C	117	138
3.	Temperatura zapłonu, °C	30	43

wybrano dwa wyższe alkohole: alkohol izo-amyłowy o wysokiej czystości firmy Merck oraz alkohol n-butyłowy, czysty, firmy POCH. Olej napędowy zastosowany do komponowania biopaliwa spełniał wszystkie wymagania jakościowe określone w normie PN-EN 590 [8]. Poniżej w tabeli nr 1 podano jego podstawowe parametry, a w tabeli nr 2 dla porównania właściwości alkoholu n-butyłowego i izo-amyłowego.

2.2. Mieszanki eksperymentalne

W celu przeprowadzenia oceny jakości biopaliwa zawierającego takie składniki jak wyższy alkohol oraz olej rzepakowy przygotowano dwie eksperymentalne mieszanki. Podstawowym składnikiem mieszanek był konwencjonalny olej napędowy (w ilości 80% obj.), do którego dodano kompozycję dwóch bioskładników w ogólnej ilości 20% obj. Do badań wykorzystano dwa wyższe alkohole: alkohol n-butyłowy oraz alkohol izo-amyłowy. W pierwszej kolejności przygotowano biomieszanę składającą się z wybranego alkoholu i oleju rzepakowego w proporcji 2:1, a następnie otrzymaną biomieszanę wprowadzano do oleju napędowego. Przygotowane próbki oznaczono symbolami B20-1 (z n- butanolem) i B20-2 (z alkoholem izo-amyłowym). Mieszanki B20-1 i B20-2 były klarowne, bez zmętnień i osadów. Przechowywane przez kilka dni w temperaturze pokojowej nie wykazały żadnych cech rozwarstwienia.

Tabela 3. Porównanie otrzymanych wyników badań biopaliw B20-1 i B20-2 do wymagań normy PN-EN 590.

Lp.	Badany parametr	Metoda badań	Wynik badania		Wymagania PN-EN 590
			B20-1	B20-2	
1	Liczba cetanowa	PN-EN ISO 5165	44,4	45,0	min 51,0
2	Indeks cetanowy	PN-EN ISO 4264	46,8	46,9	min 46,0
3	Gęstość w 15°C, kg/m ³	PN-EN ISO 12185	837,9	837,8	820,0 – 845,0
4	Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, %(m/m)	PN-EN 12916	1,9	1,9	max 11
5	Zawartość siarki, mg/kg	PN-EN ISO 20846	5,7	5,7	max 10,0
6	Temperatura zapłonu, °C	PN-EN ISO 2719	< 40,0	45,0	above 55
7	Pozostałość po koksowaniu (z 10% poz. dest.), %(m/m)	PN-EN ISO 10370	0,48	0,27	max 0,30
8	Pozostałość po spopieleniu, %(m/m)	PN-EN ISO 6245	< 0,001	< 0,001	max 0,01
9	Zawartość wody, mg/kg	PN-EN ISO 12937	110	110	max 200
10	Zawartość zanieczyszczeń, mg/kg	PN-EN 12662	<6,0	9,0	max 24
11	Badanie działania korodującego na miedz (3 h, 500C)	PN-EN ISO 2160	class 1	class 1	class 1
12	Smarność, skorygowana średnica śladu zużycia (WS 1,4) w 60°C, µm	PN-EN ISO 12156-1	281	339	max 460
13	Lepkość kinematyczna w 40°C, mm ² /s	PN-EN ISO 3104	2,710	2,827	2,00 – 4,50
14	Skład frakcyjny	PN-EN ISO 3405			
	do 250°C destyluje, %(v/v)		47,3	44,2	< 65
	do 350°C destyluje, %(v/v)		--	--	min 85
	50%(v/v) destyl. do temp., °C		261,9	261,4	--
	95%(v/v) destyl. do temp., °C		--	--	max 360
	koniec, °C		349,9	349,7	--
15	Estry metylowe kwasów tłuszczowych FAME	PN-EN 14078	< 1,6	< 1,6	max 7,0
16	Odporność na utlenianie, g/m ³	PN-ISO 12205	66	39	max 25

Tabela 4. Porównanie właściwości niskotemperaturowych biopaliw B20-1 i B20-2 do wymagań klimatycznych normy PN-EN 590.

Lp.	Badany parametr	Metoda badań	Wynik badania		Wymagania PN-EN 590		
			B20-1	B20-2	okres letni	Okres przejściowy	Okres zimowy
1	Temp. zablokowania zimnego filtra, °C	PN-EN 116	-21	-21	max 0	max -10	max -20
2	Temperatura mętnienia, °C	PN-ISO 3015	-6	-6	tylko dla klimatu arktycznego		

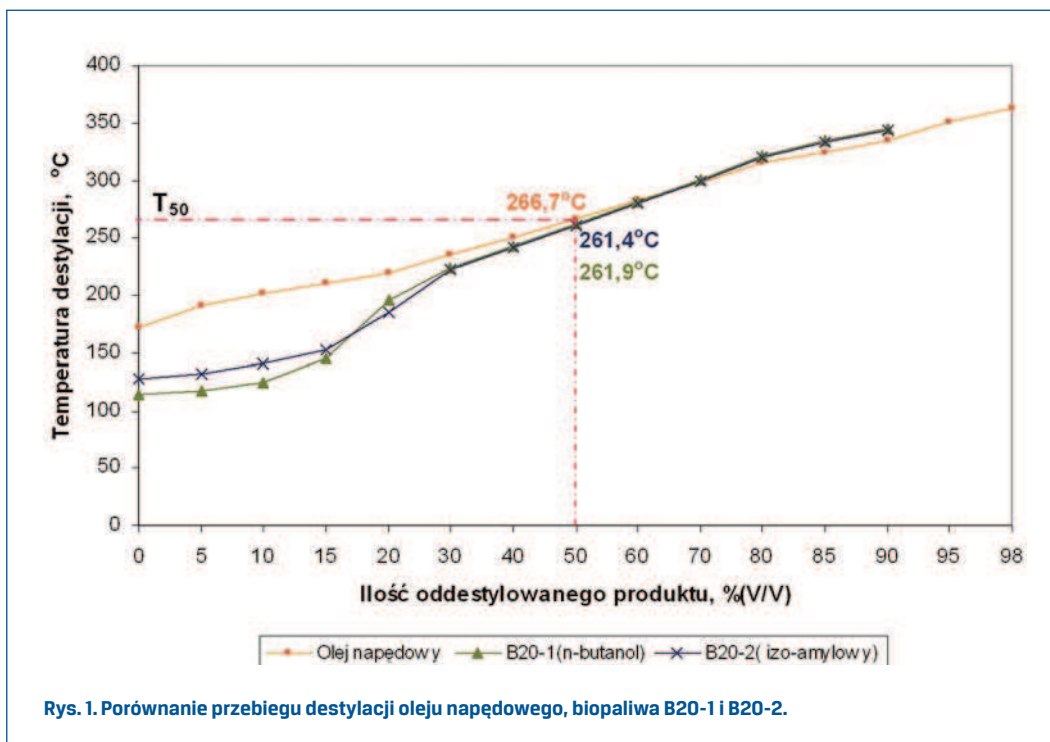
3. Rezultaty badań

Przygotowane próbki biopaliwa zostały przebadane w zakresie wymagań normatywnych określonych normą PN-EN 590 [8]. Otrzymane wyniki pomiarów zostały przedstawione w tabeli nr 3 i tabeli nr 4.

Porównując otrzymane wyniki badań biopaliwa B20-1 i B20-2 do wymagań jakościowych stawianych olejom napędowym należy stwierdzić, że większość badanych właściwości spełnia te wymagania, jednak kilka parametrów odbiega od wymagań normatywnych.

Liczba cetanowa obu biopaliw jest zbliżona i wynosi 44,4 (B20-1) lub 45 jednostek (B20-2) i jest niższa od wymaganej normą czyli minimum 51 jednostek. Spowodowane jest to 20% udziałem bioskładników. Olej rzepakowy ma liczbę cetanową rzędu 40-50 jednostek [2] i niewielki jego dodatek do oleju napędowego nie powinien radykalnie obniżyć liczby cetanowej. Natomiast alkohole charakteryzujące się zwykle bardzo wysoką liczbą oktanową, korzystną w przypadku komponowania benzyn, dodane do oleju napędowego pogarszają parametry rozruchu silnika wysokoprężnego.

Na proces uruchomienia i pracy silnika ma wpływ również skład frakcyjny paliwa, a w szczególności temperatura oddestylowania 50% objętościowych paliwa, T_{50} . Im niższa temperatura T_{50} tym łatwiejszy jest rozruch silnika, jednak przy zbyt niskiej temperaturze pogarszają się właściwości zapłonowe paliwa - maleje liczba cetanowa.



Rys. 1. Porównanie przebiegu destylacji oleju napędowego, biopaliwa B20-1 i B20-2.

Dla badanych próbek biopaliwa B20-1 i B20-2 temperatura T_{50} jest zbliżona (261,9 i 261,4°C) i nieznacznie różni się od T_{50} oleju napędowego – 266,7°C. W zakresie temperatury od ok. 250°C do ok. 340°C przebieg destylacji biopaliwa i oleju napędowego jest podobny. Natomiast początek destylacji jest nietypowy, próbka B20-1 zaczyna wrzeć w temp. 114°C, a B20-2 w temp. 127°C. Na rysunku nr 1 przedstawiono przebieg destylacji skomponowanych biopaliw w porównaniu do oleju napędowego. W początkowym etapie destylacji oddestylowuje przede wszystkim alkohol, dopiero później olej napędowy i olej rzepakowy. Przebieg destylacji wskazuje, że proces spalania biopaliwa w silniku może być nierównomierny.

Udział alkoholu w biopaliwie powoduje też obniżenie temperatury zapłonu. Temperatura zapłonu mieszanki biopaliwowej jest uwarunkowana temperaturą zapłonu najlżejszego jej składnika, czyli w tym przypadku alkoholu n-butyłowego i/ lub alkoholu izo-amyłowego (tabela nr 2). Dla badanego biopaliwa B20-1 temperatura zapłonu wynosi 37°C, a dla B20-2 45°C. Bezpieczeństwo transportu i przechowywania oleju napędowego wymaga, aby temperatura zapłonu była wyższa niż 55°C. Zatem paliwo o niższej temperaturze zapłonu nie może być wprowadzone do obrotu i sprzedaży, może ewentualnie znaleźć zastosowanie jako paliwo do wybranych flot pojazdów.

Badane biopaliwo charakteryzuje się wysoką skłonnością do tworzenia osadów i nagarów, która określana jest pozostałością po koksowaniu. W przypadku próbki B20-1 wartość pozostałości po koksowaniu przekracza wymagania normatywne o 60%, dla B20-2 zbliża się do wartości granicznej. Biopaliwo o tak wysokiej pozostałości po koksowaniu będzie powodować tworzenie się osadów w komorze spalania silnika, na zaworach, pierścieniach tłokowych i elementach wtryskiwaczy. Osady i nagary zmieniają warunki procesu wymiany ciepła, pogorszą jakość rozpylenia paliwa, a w efekcie końcowym mogą doprowadzić do unieruchomienia pojazdu.

Obie próbki biopaliwa mają dobre właściwości niskotemperaturowe (tabela nr 4). Oznaczona temperatura zablokowania zimnego filtra obu próbek wynosi -21°C, a temperatura mętnienia -6°C i nieznacznie różni się od analogicznych parametrów oleju napędowego. Badania stabilności niskotemperaturowej wykazały, że biopaliwo przechowywane przez kilka dni w temperaturze ok. -10°C mętnieje, ale nie rozwarstwia się i zachowuje płynność. Lepkość kinematyczna biopaliw jest prawidłowa i wynosi dla B20-1 2,710 mm²/s, a dla B20-2 2,827 mm²/s. Prawidłowa lepkość paliwa jest bardzo ważnym parametrem, wpływa bowiem na stopień jego rozpylenia i jakość spalania.

Pozostałe badane parametry jakościowe biopaliw nie odbiegają od wymagań normatywnych. Zawartość siarki, wody, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, zanieczyszczeń stałych, pozostałość po spopieleniu, gęstość i smarność są prawidłowe. Należy pamiętać, że tego typu biopaliwa nie mogą być przeznaczone do długoterminowego magazynowania, bowiem niezadowolająca jest ich odporność na utlenianie. Ilość osadów oznaczonych po przeprowadzonym procesie przyspieszonego starzenia jest duża, ok. 2 krotnie przekracza wymagania normy. Zaleca się zatem wytwarzać produkt w niewielkich ilościach, z przeznaczeniem do szybkiego zużycia.

4. Podsumowanie

Testowane biopaliwa BIO-1 i BIO-2 zostały ocenione pod względem normatywnych wymagań jakościowych. Trudno jest jednoznacznie określić, która ze skomponowanych mieszanek jest lepsza. Cechy takie jak niska liczba cetanowa, niska temperatura zapłonu, nietypowy przebieg destylacji ograniczają przydatności obu biopaliw do zasilania silników z zapłonem samoczynnym. Należałoby kontynuować badania nad doskonaleniem składu biopaliwa i przeprowadzić procedurę doboru dodatków uszlachetniających. Konieczne jest podniesienie liczby cetanowej. Ze względu na obecność w biopaliwie alkoholu należy również zastosować odpowiednią ochronę przeciwkorozyjną. Wprowadzenie nowego biopaliwa wymaga jeszcze przeprowadzenia wielu badań i udoskonalenia jego formuły.

Literatura

- [1] LAZA T., BERECZKY A.: *Basic fuel properties of rapeseed oil-higher alcohols blends*. Fuel 90 (2011) 803-810
- [2] Praca zbiorowa, *Raport z badań nad zastosowaniem czystego oleju rzepakowego jako paliwa w maszynach rolniczych*, 2008.
- [3] SINHA S., MISRA NC.: *Diesel fuel alternative from vegetable oil*. Chem Eng World 1997; 32(10):77-80
- [4] SITNIK L.: *New ecofuel for diesel engines*, Journal of POLISH CIMAC, Science publication of Editorial Advisory Board of POLISH CIMAC, ISSN 1231-3998, pp 155-159, Gdansk 2009.
- [5] *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2003/30/WE* z 8.05.2003r, Dz. U. UE L123 z 17.05.2003r.
- [6] *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE* z 23.04.2009r, Dz. U. UE L140 z 05.06.2009r.
- [7] PN-EN 228 *Paliwa do pojazdów samochodowych. Benzyna bezołowiowa. Wymagania i metody badań*.
- [8] PN-EN 590 *Paliwa do pojazdów samochodowych. Olej napędowy. Wymagania i metody badań*.