

Tomasz Łaczek
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Filtracja jako metoda oceny jakości FAME

Wstęp

Wprowadzenie oraz zwiększający się udział estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) jako komponentów paliw spowodował, że producenci silników oraz konstruktorzy elementów silników samochodowych rozpoczęli kampanię mającą na celu podniesienie międzynarodowych wymagań jakości dla produkowanych bioestrów i biopaliw.

W Stanach Zjednoczonych i Kanadzie prowadzono prace nad wprowadzeniem nowych wymogów jakości i czystości dla bioestrów produkowanych z przeznaczeniem na rynek paliw [2, 4]. Amerykańskie Towarzystwo ds. Badań i Materiałów (ASTM) jako pierwsze wprowadziło w 2008 r. normę ASTM D 6751:08 – *Wymagania dla Biopaliwa B100 stosowanego jako komponent mieszanek z olejem napędowym* [1].

W normie tej przedstawiono nowy test i nazwano go *cold soak filtration test* (CSFT) – filtracja po sezonowaniu w niskiej temperaturze. Test ten jednoznacznie określa wymogi jakościowe dla biopaliwa B100 produkowanego w celu sprzedaży i powszechnej dystrybucji. Bioestry, które nie spełnią wymagań normy ASTM D 6751, nie powinny być przedmiotem handlu i sprzedaży na rynku biopaliw.

Opracowana metoda oceny przydatności estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME do komponowania biopaliw w oparciu o test filtracji po sezonowaniu w niskiej temperaturze ma pozwolić na eliminację estrów złej jakości, a tym samym zapobiegać powstawaniu problemów eksploatacyjnych u użytkowników stosujących te paliwa w sezonie zimowym.

Wprowadzenie tego testu do oceny jakości biopaliwa B100 (o zawartości siarki 15÷500 mg/kg) uznano za konieczne, ponieważ wcześniejsze badania wykazały, że w bioestrach, podczas ich długotrwałego przechowywania w temperaturze 4,4°C (40°F) lub niższej, następuje wytrą-

canie się zanieczyszczeń, które opadają na dno zbiorników [2, 5]. Wyniki przeprowadzonych badań pokazały również, że im niższa temperatura przechowywania i dłuższy czas magazynowania tym większa ilość osadów opada na dno zbiornika [5]. Opadające w czasie sedimentacji z biopaliwa cząstki zanieczyszczeń, powstające w trakcie produkcji biopaliw, mogą przybierać różne formy – w zależności od użytego surowca oraz źródła jego pochodzenia (np. z olejów roślinnych, podczas tłoczenia ziaren na zimno, z olejów odpadowych, tłuszczów zwierzęcych itp.). Czynnikiem powstawania zanieczyszczeń mogą być również związki chemiczne występujące w biopaliwie, jak np. krzemionka, związki magnezu, sterole lub gliceryny (niecałkowite usunięcie cząsteczek gliceryny lub mydeł z produktu finalnego). Oprócz zanieczyszczeń powstałych w procesie produkcji i generowanych ze związków chemicznych występujących w biopaliwach, można jeszcze wyszczególnić zanieczyszczenia będące wynikiem transportu i magazynowania bioestrów (woda, brud i rdza) [2, 6].

W badaniach bioestrów, prowadzonych pod kątem ich stosowania w mieszankach paliwowych, coraz większą uwagę poświęca się glikozydom sterolu oraz mono-glicerydom [5, 7]. Obecność w FAME glikozydów sterolowych (GS), mono-glicerydów (MG), wody i nierozpuszczalnych mydeł jest przyczyną częstego zatykania się filtrów paliwowych.

Glikozydy steroli, będące naturalnymi składnikami olejów roślinnych i tłuszczu, występują w postaci rozpuszczalnej, jednak podczas produkcji FAME zmieniają swoją strukturę na nierozpuszczalną. Ze względu na wyższą temperaturę topnienia i nierozpuszczalność w B100 oraz oleju napędowym, cząsteczki glikozydów steroli można traktować jako rozproszone cząstki stałe zawieszone w strukturze FAME. Cząsteczki te mogą inicjować

krystalizację i wytrącanie się innych związków. Niska temperatura otoczenia/przechowywania może przyspieszyć ten proces i zwiększyć prawdopodobieństwo, że glikozydy steroli zadziałają jako zarodki krystalizacji większych skupisk osadów [7].

Drugim czynnikiem negatywnie wpływającym na zachowanie się w niskich temperaturach mieszanek FAME z olejem napędowym są mono-glicerydy. Nasycone mono-glicerydy są nieprzereagowanym produktem w procesie produkcji bioestrów. Zawartość mono-glicerydów w bioestrze jest uzależniona od zastosowanych w jego produkcji metod i środków obniżających ich stężenie. Efektem tego może być odmienna zawartość tych związków u różnych producentów. Ten rodzaj zanieczyszczenia posiada stosunkowo niską rozpuszczalność w oleju napędowym, która jest wprost proporcjonalna do temperatury otoczenia/

magazynowania. Stosowanie w mieszankach z olejem napędowym bioestrów zawierających znaczne ilości steroli oraz mono-glikozydów, powyżej temperatury mętnienia może powodować w samochodach oraz dystrybutorach paliw blokadę filtra, a podczas magazynowania w niskiej temperaturze – powstawanie znacznych ilości osadów (zatykanie oprzyrządowania zbiornika) [3].

Przedstawione powyżej problemy oraz udokumentowane przypadki awarii spowodowanych przez nieodpowiedniej jakości bioestry i biopaliwa (przechowywane w warunkach zimowych) były głównymi czynnikami, które doprowadziły do implementacji testu filtracji według metody ASTM D 6751 oraz wymusiły na producentach bioestrów i biopaliw wdrożenie nowych procesów technologicznych, które zapewniają głębsze i dokładniejsze oczyszczenie tych produktów z zanieczyszczeń.

Stanowisko badawcze

Stanowisko do filtracji po sezonowaniu w niskiej temperaturze dla bioestrów zostało przygotowane w oparciu o zalecenia normy ASTM D 6751:09a (rysunek 1).

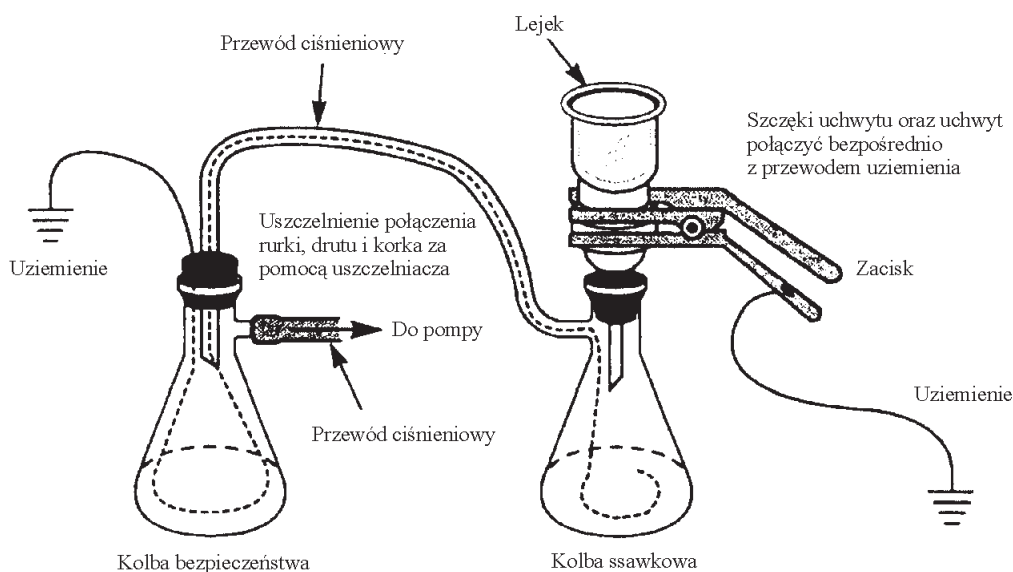
W teście filtracji po sezonowaniu w niskiej temperaturze głównym badanym parametrem jest czas filtracji bioestru, przepuszczanego przez filtr z włókna szklanego [1, 2, 5].

Próbkę bioestru (FAME) o objętości 300 ml, umieszczoną w szklanej butelce o pojemności 500 ml, należy wstawić do łaźni wodnej lub do komory niskotemperaturowej o temperaturze $4,4 \pm 1,1^\circ\text{C}$ na $16 \pm 0,5$ h. Po 16 godzinach zimne sezonowanie jest zakończone i próbkę przenosi się do pomieszczenia o temperaturze pokojowej,

tj. $20 \div 22^\circ\text{C}$. Przed przystąpieniem do testu filtracji próbka powinna być całkowicie płynna.

Badaną próbkę FAME, znajdującą się w pojemniku, należy energicznie zamieszać przez 2-3 sekundy, w celu usunięcia zanieczyszczeń znajdujących się na ściankach pojemnika. Niezwłocznie po zmieszaniu próbkę należy przelać do górnej części układu filtracyjnego (powyżej filtra) i rozpocząć filtrację. Wraz z rozpoczęciem tego procesu należy pamiętać o równoczesnym włączeniu pomiaru czasu filtracji.

Próbka odpowiadająca wymaganiom powinna zostać przefiltrowana nie później niż po 1 godzinie od momentu



Rys. 1. Schemat zestawu do filtracji według ASTM D 6751

uzyskania przez nią temperatury otoczenia (tzn. $20 \pm 22^\circ\text{C}$), a czas filtracji nie powinien przekroczyć: 200 sekund dla

biopaliw stosowanych w okresie zimowym oraz 360 sekund dla biopaliw stosowanych poza tym okresem.

Przebieg badań

Celem podjętych badań było wdrożenie i adaptacja metody oznaczania czasu filtracji po sezonowaniu w niskiej temperaturze, według normy ASTM D 6751.

Przedmiotem badań były próbki bioestrów dostępne na polskim rynku paliw, pochodzące zarówno z produkcji krajowej, jak i z importu. Próbkę bioestru pobierane były z autocystem lub cystern kolejowych, w wybranych bazach magazynowych, bazach paliw oraz ze zbiorników stacji paliw (próbki pobrano w okresie zimowym i letnim). W badaniach wykorzystano 9 próbek estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME.

Norma ASTM D 6751 jednoznacznie określa sposób pobierania próbek biopaliw B100 do badań w teście filtracji po sezonowaniu w niskiej temperaturze.

Pojemniki na paliwo powinny mieć objętość 500 ± 15 ml, posiadać zakręcany nakrętką otwór wlewowy oraz podziałkę liniową na bocznej ścianie. Preferowane są pojemniki

szklane, gdyż umożliwiają one kontrolę czystości pojemnika. Dopuszcza się także stosowanie pojemników plastikowych, bądź butelek z politetrafluoroetylenem (PTFE) lub polietylenem o wysokiej gęstości (PE-HD), jednak wówczas kontrola ich czystości jest utrudniona. Zawsze należy używać czystych pojemników oraz utrzymywać w czystości zarówno otwór wlewowy pojemnika, jak i stosowane nakrętki, a w trakcie poboru próbek należy starać się unikać wprowadzenia do pojemnika zanieczyszczeń zewnętrznych.

Pojemnik lub butelkę należy napełnić próbką produktu do objętości 300 ml. Pobraną próbkę paliwa należy zabezpieczyć przed działaniem światła, poprzez owinięcie pojemnika folią aluminiową lub umieszczenie go w ciemnym miejscu.

Analizę próbek paliw należy wykonać tak szybko jak tylko jest to możliwe. Biopaliwa B100 przechowywane w zbiorniku w temperaturze niższej niż 20°C wymagają wymazania ich historii termicznej i rozpuszczenia substan-

Tablica 1. Wyniki testu filtracji dla próbek badawczych bioestrów, po sezonowaniu w niskiej temperaturze

Kod próbki	Oznaczany parametr/próba	Wynik badań					
		Pomiar I	Pomiar II	Pomiar III	Pomiar IV	Pomiar V	Pomiar VI
Bioester 1	Czas filtracji [s]	222	235	243	230	238	236
	Przefiltrowana objętość [ml]	300	300	300	300	300	300
Bioester 2	Czas filtracji [s]	272	244	254	249	244	253
	Przefiltrowana objętość [ml]	300	300	300	300	300	300
Bioester 3	Czas filtracji [s]	278	266	254	279	265	249
	Przefiltrowana objętość [ml]	300	300	300	300	300	300
Bioester 4	Czas filtracji [s]	720	720	720	720	720	720
	Przefiltrowana objętość [ml]	210	215	209	205	195	211
Bioester 5	Czas filtracji [s]	720	720	720	720	720	720
	Przefiltrowana objętość [ml]	175	195	170	175	189	185
Bioester 6	Czas filtracji [s]	511	449	470	489	501	504
	Przefiltrowana objętość [ml]	300	300	300	300	300	300
Bioester 7	Czas filtracji [s]	236	238	263	263	248	232
	Przefiltrowana objętość [ml]	300	300	300	300	300	300
Bioester 8	Czas filtracji [s]	226	220	223	233	225	227
	Przefiltrowana objętość [ml]	300	300	300	300	300	300
Bioester 9	Czas filtracji [s]	313	321	323	303	325	327
	Przefiltrowana objętość [ml]	300	300	300	300	300	300

cji stałych, które mogły się wytrącić podczas transportu. Realizowane jest to poprzez ogrzewanie próbki w temperaturze 40°C przez 3 godziny. Jeśli wiadomo, że biopaliwo B100 nie było wcześniej przechowywane w temperaturze niższej niż 20°C, wówczas proces ten można pominąć i niezwłocznie przystąpić do wykonania oznaczenia.

W tabelicy 1 przedstawiono wyniki testów filtracji dla przygotowanych próbek badawczych bioestrów, według metody ASTM D 6751.

Zamieszczone w tabelicy 1 wyniki przeprowadzonych badań w teście filtracji po sezonowaniu w niskiej tempe-

raturze, w odniesieniu do wymagań testu ASTM D 6751, wskazują, że żaden z przebadanych bioestrów nie powinien być stosowany do komponowania biopaliw przeznaczonych do eksploatacji i przechowywania w warunkach zimowych (poniżej -12°C), ze względu na czas filtracji przekraczający 200 sekund.

W przypadku trzech badanych bioestrów (bioestru 4, bioestru 5 i bioestru 6) czas filtracji przekroczył 360 sekund, co wskazuje, że produkty te nie spełniły wymagań testu według metody ASTM D 6751 odnośnie czystości biopaliwa i nie powinny być przedmiotem handlu na rynku paliw.

Ocena precyzji metody

Precyzja oraz powtarzalność metody w normie ASTM D 6751 nie została jeszcze ustalona, natomiast określono tzw. „precyzję tymczasową”, „powtarzalność tymczasową” oraz „odtwarzalność tymczasową”, które wyznaczono przy użyciu danych zespołu ASTM badającego właściwości niskotemperaturowe biopaliw. Zespół ten przyjął, że różnica pomiędzy wynikami testów – otrzymanych przez tego samego operatora, przy użyciu tej samej aparatury, tych samych materiałów i odczynników oraz w tych samych warunkach prowadzenia testu filtracji biopaliwa B100 – nie

powinna być większa niż wartość określona wzorem (przy założeniu, że tylko jeden wynik na dwadzieścia może się różnić od wartości obliczonej z jego pomocą):

$$0,1689 (X + 1,2018)$$

Wynik filtracji	200 s	360 s
Powtarzalność	34,0	61,0
Odtwarzalność	115,9	208,1

Raport z przeprowadzonych badań

W raporcie z badań należy podać czas filtracji próbki biopaliwa B100 o objętości 300 ml (objętość ta powinna zostać w całości przefiltrowana przez układ filtracyjny). Czas filtracji należy podać w sekundach. Jeżeli filtracja nie jest zakończona po upływie 720 sekund (12 minut),

wówczas pomiar należy przerwać, wyłączyć pompę oraz zanotować czas trwania filtracji. Należy również zapisać ciśnienie w układzie filtracyjnym oraz objętość próbki, jaka została przefiltrowana przez układ filtracyjny przed zakończeniem tego procesu.

Weryfikacja wyników testu

Ocenę uzyskanych wyników z testów filtracji po sezonowaniu w niskiej temperaturze zweryfikowano za pomocą stosowanej w Instytucie Nafty i Gazu metody oceny przydatności paliw i biopaliw do stosowania w warunkach zimowych, w krótkim teście sedymentacyjnym firmy ARAL (według metody QSAA FKL 027). Do testu sedymentacyjnego przygotowano 9 próbek skomponowanych biopaliw, zawierających w swym składzie stosowane w badaniach bioestry. Wyniki tych badań przedstawiono w tabelicy 2.

Na podstawie przeprowadzonych badań właściwości niskotemperaturowych biopaliw, a także wyników ich obserwacji (tablica 2) można jednoznacznie stwierdzić, że biopaliwa 4 i 5 nie spełniły wymagań stawianych w teście

firmy ARAL oraz w teście CSFT. Zastosowane w mieszanekach FAME z olejem napędowym bioestry 4 i 5, w trakcie przechowywania w niskiej temperaturze powodują zmętnienie biopaliwa oraz wytrącanie się osadów.

W przypadku pozostałych skomponowanych biopaliw wymagania dla testu firmy ARAL zostały spełnione, jednak test sedymentacyjny nie zweryfikował w pełni wyników uzyskanych w metodzie filtracji po sezonowaniu w niskiej temperaturze według ASTM D 6751. Wyniki badań bioestrów w teście filtracji po sezonowaniu w niskiej temperaturze wskazują, że żaden z nich nie powinien być stosowany jako komponent paliw w warunkach zimowych, natomiast test sedymentacyjny firmy ARAL wykazał, że tylko dwie próbki biopaliw (4 i 5) nie spełniły wymagań tego testu.

Tablica 2. Stabilność właściwości niskotemperaturowych biopaliw podczas testu QSAA FKL.027 w temperaturze -13°C

Próbka	Biopaliwo 1	Biopaliwo 2	Biopaliwo 3	Biopaliwo 4	Biopaliwo 5	Biopaliwo 6	Biopaliwo 7	Biopaliwo 8	Biopaliwo 9
Temperatura mętnienia próbki wyjściowej CP [$^{\circ}\text{C}$]	-9,5	-9,6	-9,5	-9,6	-9,5	-9,6	-9,6	-9,5	-9,6
Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP [$^{\circ}\text{C}$]	-26	-23	-25	-24	-26	-26	-24	-24	-27
Temperatura mętnienia CP [$^{\circ}\text{C}$]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-9,0	-9,6	-8,9	-5,9	-8,1	-8,1	-9,3	-9,1	-8,2
ΔCP (różnica pomiędzy temperaturą mętnienia próbki wyjściowej i próbki z dna cylindra)	0,5	0,1	0,7	3,6	1,3	1,5	0,3	0,4	1,4
	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP [$^{\circ}\text{C}$]	-26	-25	-25	-20	-21	-23	-22	-22	-24
	0	2	0	4	5	3	2	2	3

Przyjmuje się, że paliwa spełniają warunki testu QSAA FKL.027 dla gatunku zimowego, gdy różnica temperatur mętnienia (ΔCP) pomiędzy temperaturą mętnienia próbki wyjściowej i temperaturą mętnienia próbki po testie (pobranej z dna cylindra) jest nie większa niż $2,0^{\circ}\text{C}$, a analogiczna różnica temperatur zablokowania zimnego filtra (ΔCFPP) nie przekracza $4,0^{\circ}\text{C}$.

Przyczyną zaistniałej sytuacji może być zbyt mała różnica pomiędzy temperaturą mętnienia stosowanych w badaniach bioestrów a temperaturą prowadzenia testu (-13°C) oraz zbyt krótki czas przechowywania skomponowanych próbek biopaliw w komorze zimna.

Aby przeprowadzić pełną weryfikację uzyskanych wy-

ników podczas filtracji po sezonowaniu próbek bioestrów w niskiej temperaturze konieczna jest kontynuacja badań i przeprowadzenie większej ilości testów firmy ARAL (w różnych warunkach temperaturowych oraz przy różnych okresach przechowywania) dla skomponowanych biopaliw.

Podsumowanie

W ramach adaptacji metody przeprowadzono badania dla wytypowanych bioestrów oraz zaadaptowano i wdrożono metodę oceny przydatności estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) do komponowania biopaliw w oparciu o test filtracji po sezonowaniu w niskiej temperaturze, według metody ASTM D 6751.

Przeprowadzona w ramach badań podstawowa analiza statystyczna (poza harmonogramem badań) potwierdziła dużą precyzję metody badawczej według ASTM D 6751

oraz uzyskanie przez laboratorium Instytutu Nafty i Gazu wymaganej normą powtarzalności (wyznaczona „powtarzalność tymczasowa”). Uzyskane wyniki analizy statystycznej zostaną wykorzystane w kolejnym etapie badań do przeprowadzenia walidacji metody ASTM D 6751.

Otrzymane wyniki badań próbek bioestrów potwierdziły dużą przydatność testu filtracji po sezonowaniu w niskiej temperaturze według metody ASTM D 6751 do celów szybkiej i łatwej oceny jakości sprzedawanych na rynku biopaliw.

Artykuł nadesłano do Redakcji 21.01.2011 r. Przyjęto do druku 6.09.2011 r.

Recenzent: dr Michał Krasodomski, prof. INiG

Literatura

- [1] ASTM D 6751-09a *Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock Fuels*.
- [2] Davis B.: *Effective biofuel filtration*. Biofuels International, s. 48-51, styczeń 2010.
- [3] Dunn R.O.: *Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel*. Progress in Energy and Combustion Science, vol. 35, issue 6, December 2009.
- [4] http://EzineArticles.com/?expert=Andrew_Stratton
- [5] <http://fuelschool.blogspot.com/2009/03/biodiesel-cold-soak-filterability-astm.html>
- [6] <http://news.thomasnet.com/companystory/532119>
- [7] Pfalzgraf L., Inmok Lee, Foster J., Poppe G.: *Effect of minor*

components in soy biodiesel on cloud point and filterability. Biorenewable Resources No. 4, s. 17-21, 2007, <http://www.aocs.org/files/inform/September/202007.pdf>



Mgr inż. Tomasz ŁACZEK – pracownik Zakładu Paliw i Procesów Katalitycznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Zajmuje się tematyką olejów napędowych i opałowych.