

Article citation info:

Bukrejewski P, Wardzińska P. The influence of copper on the oxidation stability of commercial diesel oil. The Archives of automotive Engineering – Archiwum Motoryzacji. 2016; 72(2): 5-14, <http://dx.doi.org/10.14669/AM.VOL72.ART7>

Wpływ miedzi na stabilność oksydacyjną handlowego oleju napędowego

Paweł Bukrejewski¹, Dorota Wardzińska²

Przemysłowy Instytut Motoryzacji

Streszczenie

Olej napędowy jako paliwo stosowane do zasilania silników z zapłonem samoczynnym powinien spełniać wymagania rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 9 października 2015 r. w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych (Dz.U. 2015 poz. 1680). Z raportów Urzędu Ochrony Konkurencji i Konsumentów wynika, że pobierane na stacjach próbki oleju napędowego w znacznej mierze nie spełniają wymagania dotyczącego parametru odporności na utlenianie. Producenci zobowiązani są sprzedawać paliwo spełniające wymagania normatywne, zatem najprawdopodobniej w łańcuchu dystrybucji występują czynniki powodujące pogorszenie właściwości paliwa. Może to być spowodowane oddziaływaniem paliwa z materiałami stosowanymi w konstrukcji zbiorników magazynowych i armatury dystrybucyjnej. W pracy badano wpływ miedzi na stabilność oksydacyjną handlowego oleju napędowego.

Słowa kluczowe: olej napędowy, miedź, stabilność oksydacyjna

¹ Przemysłowy Instytut Motoryzacji, Laboratorium Analityczne, ul. Jagiellońska 55, 01-301 Warszawa, Polska; e-mail: p.bukrejewski@pimot.eu

² Przemysłowy Instytut Motoryzacji, Laboratorium Analityczne, ul. Jagiellońska 55, 01-301 Warszawa, Polska; e-mail: d.wardzinska@pimot.eu

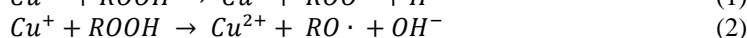
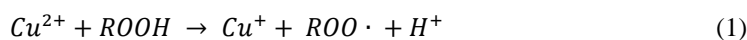
1. Wprowadzenie

Stabilność oksydacyjna, czyli odporność paliwa na procesy degradacji i utratę właściwości, jest jedną z podstawowych właściwości eksploatacyjnych oznaczanych dla paliwa do silników wysokoprężnych z zapłonem samoczynnym [13]. W przypadku handlowych olejów napędowych na ich stabilność w trakcie magazynowania wpływa m. in. zawartość biokomponentu - estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME). Estry te mają odmienny charakter chemiczny, niż węglowodory będące podstawowym składnikiem obecnie produkowanych olejów napędowych [6]. Udział 7% (V/V) FAME w oleju napędowym o bardzo niskiej zawartości siarki zmniejsza stabilność oksydacyjną paliwa i powoduje przyspieszoną degradację paliwa w czasie jego magazynowania, dystrybucji i eksploatacji [14].

Utlenianie olejów napędowych z udziałem FAME to złożony proces, który prawdopodobnie przebiega według mechanizmu rodnikowego. Proces utleniania rozpoczyna się od powstawania nadtlenków i wodoronadtlenków, które uczestniczą w mechanizmie powstawania wtórnych produktów utleniania takich jak aldehydy, niskocząsteczkowe kwasy organiczne i wysokocząsteczkowe oligomery kwasów tłuszczowych, blokujących filtry paliwowe [2]. Termiczna, oksydacyjna i termooksydacyjna stabilność oleju napędowego oraz jego chemiczna reaktywność zależy od składu chemicznego i frakcyjnego oleju napędowego, jakości i udziału FAME jako biokomponentu w mieszance [14].

Na procesy utleniania paliw wpływ mogą mieć jony metali, w tym jony miedzi, które ze składnikami paliwa tworzą organiczne sole miedzi [7].

W literaturze przedmiotu dostępne są prace, które dowodzą wpływu obecności jonów miedzi na szybkość procesu utleniania paliw w podwyższonej temperaturze [3, 5, 11]. Grupa badawcza Walling'a w pracy [15], wysnuwa teorię, że kationy miedzi obecne w paliwie reagują bezpośrednio z wodoronadtlenkami powstałymi w wyniku utleniania składników paliwa i tworzą bardzo reaktywne rodniki $ROO\cdot$, $RO\cdot$, które są odpowiedzialne za dalszą degradację paliwa:



Z drugiej strony jony miedzi obecne w paliwie mogą działać jak inhibitor i hamować procesy utleniania, poprzez przekształcanie reaktywnych rodników w jony, które nie biorą udziału w reakcjach utleniania. To czy miedź wykaże działanie przyspieszające, czy inhibitujące zależy od jej stężenia w paliwie. Przyjmuje się, że jony miedzi działają inhibitująco, gdy ich stężenie jest niższe niż 250 ppm [4].

Miedź jest składnikiem materiałów stosowanych do budowy rurociągów w instalacjach technologicznych stacji paliw. Z rur miedzianych są wykonane m.in. rurociągi ssawne, rurociągi tłoczne, rurociągi zlewowe, czy rurociągi odpowietrzające. Znajdujący się na stacjach paliwowych olej napędowy narażony jest więc na kontakt z tym materiałem konstrukcyjnym. Biorąc pod uwagę sygnalizowane przez UOKiK problemy z jakością paliwa przeprowadzono badania mające na celu określenie wpływu miedzi na stabilność oksydacyjną handlowego oleju napędowego zawierającego FAME w temperaturach odpowiadających warunkom rzeczywistym panującym na stacjach paliw.

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

W badaniach wykorzystano płytki z blachy miedzianej o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny blachy miedzianej

Rodzaj materiału	Nr normy	Skład chemiczny, % masowy (max)			
		Cu	Bi	Pb	O
Blacha miedziana CuETP	EN 13559	Min 99,90	Max 0,0005	Max 0,0005	Max 0,04

Płytki oszlifowano papierem ściernym o różnym stopniu granulacji. Następnie w celu odłuszczenia powierzchni przemywano je acetonem.

Do badań użyto handlowy olej napędowy zakupiony na losowo wybranej stacji paliw. Olej ten charakteryzował się właściwościami fizykochemicznymi podanymi w tabeli 2.

Tabela 2. Wybrane właściwości fizykochemiczne oleju napędowego użytego do badań

Rodzaj badania	Metoda badania	Jednostka	Wynik
Gęstość w temp. 15°C	PN-EN ISO 12185:2002	kg/m ³	834,8
Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP)	PN-EN 116	°C	-18
Skład frakcyjny:			
Temperatura początku destylacji	PN-EN ISO 3405 2012	°C	174,4
10% (V/V) destyluje do temperatury		°C	206,7
50% (V/V) destyluje do temperatury		°C	275,7
90% (V/V) destyluje do temperatury		°C	341
95% (V/V) destyluje do temperatury		°C	356,9
Do 180°C destyluje		% (V/V)	0,7
Do 250°C destyluje		% (V/V)	35,3
Do 340°C destyluje		% (V/V)	89,6
Do 350°C destyluje		% (V/V)	93,4
Do 360°C destyluje		% (V/V)	95,7
Procent całkowitej ilości destylatu		% (V/V)	96,7
Temperatura końca destylacji		°C	361,9

2.2. Układ badawczy

W celu zbadania wpływu miedzi na stabilność oksydacyjną oleju napędowego przygotowano układy badawcze składające się z butelek ze szkła borokrzemowego o pojemności 1 litra (16 butelek). Do każdej ze szklanych butelek odmierzano 1 litr oleju napędowego, tak aby ograniczyć ilość powietrza znajdującego się nad lustrem cieczy. W połowie przygotowanych butelek umieszczano po pięć płytek miedzi, a w pozostałych pozostawiono jedynie badany olej napędowy, który stanowił tzw. próbę odniesienia. Przygotowane układy podzielono na dwie

grupy. W każdej z grup znajdowały się 4 układy zawierające ON i płytki miedzi oraz 4 układy będące próbą odniesienia.

Badania wpływu miedzi na stabilność oksydacyjną oleju napędowego zawierającego FAME prowadzono w dwóch seriach. W pierwszej serii pierwszą grupę układów przechowywano do 4 tygodni w temperaturze 12°C. W drugiej serii temperaturę podwyższono do 30°C zachowując te same czasy ekspozycji. Temperatury dobrano tak aby uwzględnić zmienność warunków które mogą występować np. na stacjach paliw w zależności od pory roku. Podczas przechowywania próbki codziennie mieszano. Co 7 dni z magazynu usuwano dwa układy: jeden zawierający ON i płytki miedzi oraz drugi będący próbą odniesienia. Pobrane z układów olej napędowy poddawano badaniom zgodnie z metodyką opisaną w dalszej części.

2.3. Wykorzystane metody analityczne

2.3.1. Oznaczanie stabilności oksydacyjnej

W badaniach wykorzystano trzy normatywne metody oznaczania stabilności oksydacyjnej: metodę konduktometryczną, metodę szybkiego utleniania w małej skali oraz metodę grawimetryczną.

Oznaczanie stabilności oksydacyjnej metodą konduktometryczną wykonano zgodnie z normą PN-EN 15751 z wykorzystaniem aparatu Rancimat 873 firmy Metrohm [9]. W oznaczeniu tym przez próbkę oleju napędowego przepuszczano strumień oczyszczonego i osuszonego powietrza (przepływ – 10 l/h) przy jednoczesnym ogrzaniu próbki do temperatury 110°C. W trakcie procesu utleniania zachodzącego w paliwie powstają lotne związki (kwasy karboksylowe), które przechodzą wraz z powietrzem do naczynia pomiarowego zawierającego wodę destylowaną oraz zaopatrzonego w elektrodę do pomiaru przewodności właściwej. Powstające związki zostają zaabsorbowane w wodzie, gdzie ulegają dysocjacji powodując wzrost rejestrowanej przez urządzenie przewodności właściwej. Na podstawie czasu jaki upłynął do momentu odnotowania gwałtownego wzrostu przewodności określano okres indukcyjny (h) [9, 14].

Oznaczanie stabilności oksydacyjnej metodą szybkiego utleniania w małej skali przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu PetroOXY firmy Petrotest zgodnie z normą PN-EN 16091 [10]. Badaną próbkę oleju napędowego umieszczano w ciśnieniowym naczyniu pomiarowym i szczelnie zamykano. Naczynie pomiarowe następnie napełniano tlenem do uzyskania ciśnienia $700 \text{ kPa} \pm 5 \text{ kPa}$ i podgrzewano do temperatury 140°C. Od momentu osiągnięcia żądanej temperatury aparat co 1s rejestrował ciśnienie w naczyniu pomiarowym. Za wynik badania przyjmowano czas, jaki upłynął od początku testu, tj. od momentu osiągnięcia przez próbkę temperatury 140°C, do chwili spadku ciśnienia wewnątrz naczynia testowego o 10% [10, 13].

Oznaczanie odporności na utlenianie metodą grawimetryczną wykonano według normy PN-ISO 12205 [8]. Zgodnie z procedurą próbkę paliwa poddawano starzeniu w temperaturze 95°C przez 16 h przy jednoczesnym przepływie tlenu przez próbkę. Po starzeniu próbkę sączono w celu oznaczenia zawartości osadów nierozpuszczalnych filtrowalnych. Dodatkowo z pomocą rozpuszczalnika trójskładnikowego usuwano z próbek testowych osady przylegające. Wynik oznaczenia stanowi wyrażona w g/m^3 zawartość całkowitych osadów nierozpuszczalnych, która jest sumą osadów nierozpuszczalnych przylegających oraz nierozpuszczalnych osadów filtrowalnych [8,13].

2.3.2. Oznaczanie zawartości miedzi w paliwie

W celu określenia wpływu oddziaływania materiał – paliwo dla części próbek oleju napędowego na początku i końcu badań wykonywano oznaczenie zawartości pierwiastkowej miedzi. Oznaczenie przeprowadzono zgodnie z normą ASTM D 5185-09 z wykorzystaniem optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej ICP – OES [1].

W tabeli 3 przedstawiono wykorzystane metody badań i harmonogram wykonywania oznaczeń.

Tabela 3. Zastosowane metody badawcze

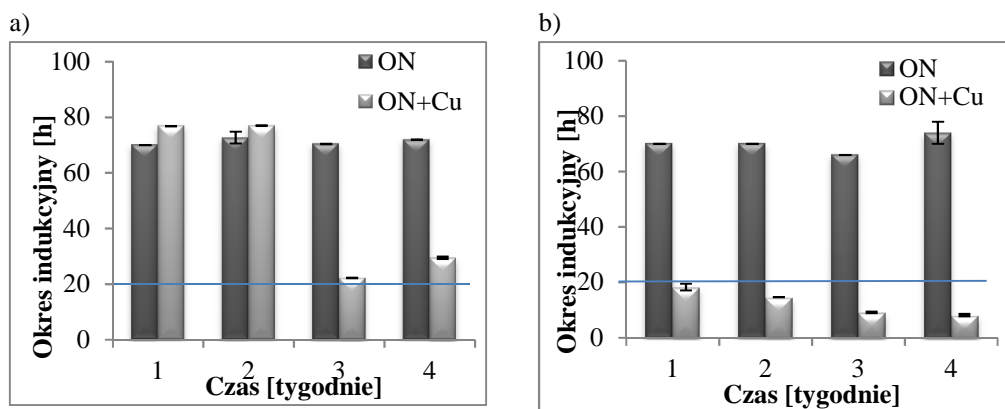
Badany parametr	Metoda badań	Tydzień				
		0	1	2	3	4
Stabilność oksydacyjna metodą konduktometryczną (Rancimat)	PN-EN 15751	+	+	+	+	+
Stabilność oksydacyjna metodą szybkiego utleniania w małej skali (PetroOxy)	PN-EN 16091	+	+	+	+	+
Stabilność oksydacyjna metodą grawimetryczną	PN-EN ISO 12205	+				+
Zawartość miedzi	ASTM D 5185-09	+				+

Dodatkowo prowadzono obserwacje makroskopowe stanu powierzchni płytek miedzi po badaniach.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Zmiany stabilności oksydacyjnej w teście Rancimat

Wyniki oznaczeń odporności na utlenianie (test Rancimat) olejów napędowych będących i niebędących w kontakcie z płytkami miedzianymi przechowywanych w dwóch różnych temperaturach przedstawiono na rys.1.



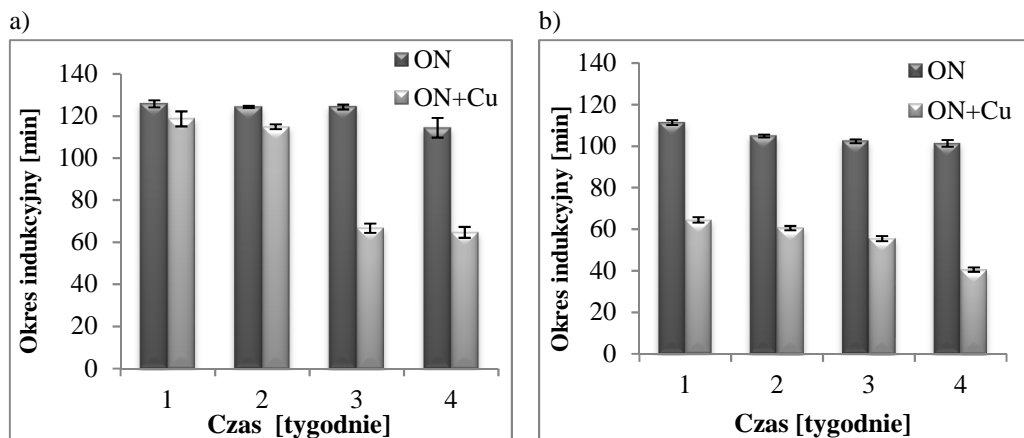
Rys. 1 Zmiany okresu indukcyjnego (metoda Rancimat) oleju napędowego narażonego i nienarażonego na kontakt z płytką miedzianą przechowywanego w temperaturze: a) 12°C, b) 30°C

W temperaturze 12°C przez pierwsze dwa tygodnie nie odnotowano znacznego wpływu miedzi na oznaczany parametr (rys. 1a). Wyznaczony okres indukcyjny dla układów ON-Cu był porównywalnym z okresem indukcyjnym próby odniesienia. Dopiero po 3 tygodniach przechowywania nastąpił spadek stabilności oksydacyjnej w układzie, gdzie olej napędowy narażony był na kontakt z miedzią, podczas gdy stabilność oksydacyjna układu, w którym znajdował się jedynie olej napędowy nie uległa obniżeniu. Pomimo, iż skrócenie okresu indukcyjnego było znaczące (spadek o ok. 42 h) badane próby w dalszym ciągu spełniały wymagania jakościowe dla tego parametru ujęte w rozporządzeniu Ministra Gospodarki [12].

W temperaturze 30°C w układach zawierających płytki miedzi już w pierwszym tygodniu odporność na utlenianie oleju napędowego spadła poniżej 20h wymaganych w normie PN-EN 590 i Rozporządzeniu Ministra w sprawie wymagań jakościowych dla paliw płynnych (rys. 1b). W kolejnych tygodniach w układach ON-Cu odnotowano kolejne, już nie tak znaczące, spadki wartości okresu indukcyjnego, podczas gdy zmian takich nie zaobserwowano dla prób odniesienia.

3.2. Zmiany odporności na utlenianie – metoda przyspieszonego utleniania w małej skali PetroOxy

Wyniki oznaczeń odporności na utlenianie metodą przyspieszonego utleniania w małej skali (PetroOxy) dla badanych układów przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2 Zmiany okresu indukcyjnego (metoda PetroOxy) oleju napędowego narażonego i nienarażonego na kontakt z płytką miedzianą przechowywanego w temperaturze: a) 12°C, b) 30°C

Otrzymane wyniki są zbliżone z wynikami oznaczania okresu indukcyjnego metodą Rancimat. W przypadku testu PetroOxy dla układów zawierających płytki miedziane przechowywanych w 12°C odnotowano spadek okresu indukcyjnego ze 120 minut do 65 minut w 3 tygodniu eksperymentu. Nie zaobserwowano znaczących zmian w przypadku prób odniesienia. Podwyższenie temperatury do 30°C w układach zawierających miedź skutkowało spadkiem okresu indukcyjnego o ok. 50%, w porównaniu do układów bez miedzi, już po pierwszym tygodniu przechowywania. W kolejnych tygodniach odnotowano dalsze, już nie tak znaczące, spadki badanego parametru w układach ON-Cu.

3.3. Zawartość całkowitych osadów nierozpuszczalnych

Zawartość całkowitych osadów nierozpuszczalnych w próbkach oleju napędowego oraz układów ON-Cu, zbadanych po czterech tygodniach magazynowania w temperaturach 12°C i 30°C, oznaczono zgodnie z metodyką opisaną w punkcie 2.3, a wyniki badań przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Zawartość całkowitych osadów nierozpuszczalnych

Tydzień	Temperatura magazynowania, [°C]	Zawartość całkowitych osadów nierozpuszczalnych, [g/m ³]	
		ON	ON - Cu
0	-	8	-
4	12	9	24
4	30	11	18

W przypadku czystego oleju napędowego zawartość całkowitych osadów nierozpuszczalnych po 4 tygodniach magazynowania była nieznacznie większa jedynie w temperaturze 30°C (wzrost o 3 g/m³). Zaobserwowano wzrost zawartości całkowitych osadów nierozpuszczalnych w przypadku próbek oleju napędowego będących w kontakcie miedzią zarówno w temperaturze 12°C, jak i 30°C. Przy czym w temperaturze 30°C oznaczona wartość była nieznacznie niższa niż w 12°C pomimo, że większe spadki okresu indukcyjnego odnotowano dla wyższej temperatury. Różnica ta może świadczyć o zmianie charakteru powstających związków. Być może w wyższej temperaturze powstają osady, które są wymywane rozpuszczalnikiem stosowanym w oznaczeniu. Potwierdzenie tej tezy wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań. Zgodnie z wymaganiami zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki [12] stabilność oksydacyjna handlowego oleju napędowego powinna wynosić max. 25 g/m³. Badane układy spełniają te wymaganie, jednak należy mieć na uwadze, że uzyskane wyniki są bliskie wartości maksymalnej.

3.4. Zawartość miedzi w paliwie

Oznaczenie zawartości pierwiastkowej miedzi w oleju napędowym przeprowadzono z wykorzystaniem optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej ICP – OES. W badaniach wykorzystano próbki oleju napędowego poddanego magazynowaniu przez okres 4 tygodni. Wyniki oznaczeń zebrano w tabeli 5.

Tabela 5 Zawartość miedzi w badanym paliwie po 4 tygodniach przechowywania

Próbka	ON	ON + Cu w 12 °C	ON + Cu w 30 °C
Zawartość miedzi [mg/kg]	<0,1	0,2	0,4

W badanych układach ON-Cu odnotowano wzrost zawartości miedzi w oleju napędowym, co potwierdza wystąpienie oddziaływań miedź – olej napędowy. Wraz ze wzrostem temperatury przy zachowaniu tego samego czasu ekspozycji zawartość miedzi w paliwie wzrosła. Działanie przyspieszające lub inhibitujące zależy od stężenia jonów miedzi w paliwie. W przypadku gdy wynosi ono mniej niż 250 ppm, przyjmuje się, że jony miedzi wykazują działanie inhibitujące.

3.5. Ocena makroskopowa płytek miedzianych

Wygląd płytek miedzi po czterech tygodniach przechowywania w oleju napędowym w temperaturach 12°C i 30°C przedstawiono na rys.3.

Na powierzchni miedzi zaobserwowano zmiany w postaci wybarwień i stałych produktów reakcji. Większe zmiany obserwuje się dla płytek przechowywanych w wyższych temperaturach. Obserwacje wizualne są zgodne i potwierdzają uzyskane wyniki badań stabilności oksydacyjnej.



Rys. 3 Wygląd płytek miedzianych przed i po ekspozycji w oleju napędowym

4. Wnioski

Przeprowadzone badania dowodzą, że miedź oddziałuje z handlowym olejem napędowym i niekorzystnie wpływa na jego stabilność oksydacyjną, co potwierdza doniesienia literaturowe o katalitycznym wpływie związków miedzi na procesy utleniania zachodzące w paliwie. Biorąc pod uwagę fakt, że miedź jest składnikiem materiałów wykorzystywanych w budowie rurociągów w instalacjach technologicznych stacji paliw, jej interakcja z olejem napędowym może być przyczyną pogorszenia jego jakości, a co za tym idzie niespełnienia wymogów normatywnych w zakresie odporności na utlenianie. Należy jednak pamiętać, że czas po którym nastąpił znaczący spadek okresu indukcyjnego, szczególnie w niższych temperaturach, jest stosunkowo długi (3 tygodnie) w porównaniu do statystycznego czasu narażenia danej partii paliwa na kontakt z elementami miedzianymi. Z drugiej strony badania dowiodły, że wzrost temperatury o kilkanaście stopni spowodował o wiele szybszy spadek wartości okresu indukcyjnego dla oleju napędowego będącego w kontakcie z miedzią, co świadczy o tym, że istotny wpływ na stabilność oksydacyjną ma nie tylko obecność miedzi, ale również czas przechowywania.

Literatura

- [1] ASTM D 5185-09 Standard Test Method for Determination of Additive Elements, Wear Metals, and Contaminants in Used Lubricating Oils and Determination of Selected Elements in Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES).
- [2] Biernat K i inni, Storage Stability of Fuels, InTech; 2015.
- [3] Clark, R.H. In Proceedings of the 3rd International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels, London, UK, 13-16 Sept. 1988. 283.
- [4] Fuels and Lubricants Handbook, ASTM, 2003.
- [5] Groysman A. Corrosion for Everybody, Springer, 2010.
- [6] Jakóbiec J, Ambrozik A. Procesy starzenia estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego, Inżynieria Rolnicza 5(114)/2009.
- [7] Marek A, Hefczyc B, Stec Z. Badania szybkości inicjowania procesów wolnorodnikowych wybranymi inicjatorami – Materiały Politechniki Śląskiej, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Chemicznej, Organicznej i Petrochemii.
- [8] Norma PN-ISO 12205: Oznaczanie odporności na utlenianie średnich destylatów paliwowych.
- [9] Norma PN-EN 15751: Paliwa do pojazdów samochodowych – Estrы metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) jako samoistne paliwo i ich mieszaniny z olejem napędowym – Oznaczanie stabilności oksydacyjnej metodą przyspieszonego utleniania.
- [10] Norma PN-EN 16091: Ciekłe 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] Pande S G, D R Hardy. The effect of copper, MDA and accelerated aging jet fuel thermal stability as measured by the gravimetric JFTOT, 5th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels Rotterdam; the Netherlands; October 3-7, 1994.
- [12] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 9 października 2015 r. w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych (Dz.U. 2015 poz. 1680).
- [13] Sacha D. Ocena stabilności oksydacyjnej paliw do silników o zapłonie samoczynnym według projektowanych wymagań CEN, Nafta i Gaz, Nr 11/2013.
- [14] Stanik W, Mazanek A, Jakóbiec J. Study of diesel oil containing 7% (v/v) of FAME and cetane boost additive for the assessment its utility and purity of injectors Combustion Engines. 2015, 162(3). 933-943.
- [15] Walling C. Free Radicals in Solution, John Wiley and Sons, NY; 1957. 427.