

Aleksander Kopydłowski  
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

## Wpływ dodatku biokomponentów do paliw grzewczych na trwałość ich znakowania i barwienia

### Wstęp

Od kilku lat obserwuje się na rynku wzrost sprzedaży paliwa grzewczego z dodatkiem biokomponentów. Konieczność jego znakowania i barwienia powoduje, że zasadnym wydaje się pytanie o trwałość takiego wyrobu. Jeżeli biokomponenty miałyby wpływ na trwałość jego znakowania i barwienia, produkt po pewnym czasie przestawałby być zgodny z rozporządzeniem w sprawie znakowania i barwienia wyrobów energetycznych, co powodowałoby straty i konsekwencje prawne zarówno u dystrybutora, jak i odbiorcy paliwa. Jest to istotne zagadnienie, jako że w ramach przeprowadzanych w INiG badań zaobserwowano wpływ dodatku estrów metylowych kwasów tłuszczowych (EMKT) na przyspieszenie zanikania barwnika i znacznika w przypadku ekspozycji produktu na światło słoneczne [7].

Zgodnie z *Rozporządzeniem Ministra Finansów z dnia 20 sierpnia 2010 r. w sprawie znakowania i barwienia wyrobów energetycznych* (Dz.U. Nr 157, poz. 1054) [4] znakowaniu i barwieniu podlegają oleje opałowe (paliwa pozostałościowe) o kodach CN od 2710 19 51 do 2710 19 69, z których 30% lub więcej objętościowo destyluje przy 350°C oraz których gęstość w temperaturze 15°C jest niższa od 890 kg/m<sup>3</sup>. Rozporządzenie precyzuje, że za prawidłowo oznakowany i zabarwiony produkt przyjmuje się wyrób zawierający znacznik (Solvent Yellow 124 w ilości od 6,0 do 9,0 mg/l) oraz barwnik (Solvent Red 164 w ilości od 6,6 mg/l, Solvent Red 19 w ilości od 6,3 mg/l).

W celu określenia wpływu biokomponentów paliw

grzewczych na trwałość ich znakowania i barwienia wybrano z biokomponentów wymienionych w ustawie o biokomponentach i paliwach ciekłych [6] te najczęściej spotykane na rynku:

- estry metylowe kwasów tłuszczowych – obecne w handlowym oleju napędowym (do 7% (V/V)), jak również w postaci B-100, B-80, B-20, używane także jako paliwo grzewcze lub dodatek do paliw grzewczych (biologiczny lekki olej opałowy [3]),
- olej rzepakowy, olej słonecznikowy – czysty lub odpadowy (posmażalniczy), używany do celów grzewczych [2, 5],
- bioetanol – niestosowany jako dodatek do olejów opałowych, jednak ze względu na spory udział tego biopaliwa na rynku również wytypowany do badań.

W dalszym etapie przygotowań sporządzono mieszaniny wybranych biokomponentów z lekkim olejem opałowym (LOO), a następnie mieszaniny te zabarwiono i oznakowano dostępnymi na rynku polskim barwnikami (Solvent Red 19, typu Solvent Red 19 oraz Solvent Red 164) oraz znacznikiem (Solvent Yellow 124). Dodatkowo oznakowano i zabarwiono same biokomponenty.

Pomiary przeprowadzono w odstępach czasowych jednego miesiąca, przez okres 4 miesięcy. Jako kryterium oceny trwałości barwników przyjęto absorbancję ich pasm charakterystycznych w świetle widzialnym. Jako kryterium oceny trwałości znacznika fiskalnego Solvent Yellow 124 przyjęto metodę oznaczenia opartą na DIN 51426 [1].

### Przygotowanie mieszanin

W celu przygotowania próbek badawczych dokonano doboru odpowiedniego LOO, niezawierającego estrów

metylowych kwasów tłuszczowych ani olejów roślinnych oraz pasm charakterystycznych dla stosowanych barwni-

ków. Dodatkowo, w celu wykluczenia występowania pasm charakterystycznych, dokonano rejestracji widma VIS dla wszystkich użytych biokomponentów.

Do badań sporządzono 20-proc. (V/V) mieszaniny biokomponentów (EMKT, oleju słonecznikowego oraz oleju rzepakowego) oraz 5-proc. (V/V) bioetanolu z lekkim olejem opałowym. Przyjęta zawartość bioetanolu zapewniała brak rozdziału faz w trakcie trwania okresu badawczego.

### Wykonanie oznaczeń wartości absorpcji roztworów doświadczalnych

Dla wszystkich sporządzonych roztworów wykonywano widma VIS na spektrofotometrze Hitachi, w kuwecie o grubości 1 cm, w zakresie 400÷700 nm. Podstawą określania trwałości barwników był pomiar absorpcji dla tych samych długości fal ( $A_{max}$ ,  $A_{min}$ ). Wyniki badań przedstawiono w tabelicy 1.

W całym okresie badawczym nie zaobserwowano różnic w absorpcji dla pasma charakterystycznego świadczącego o obecności barwników.

Do tak przygotowanych mieszanin, biokomponentów oraz LOO zadozowano znacznik SY124 oraz zabarwiono je barwnikami w ilości około 6 mg/kg.

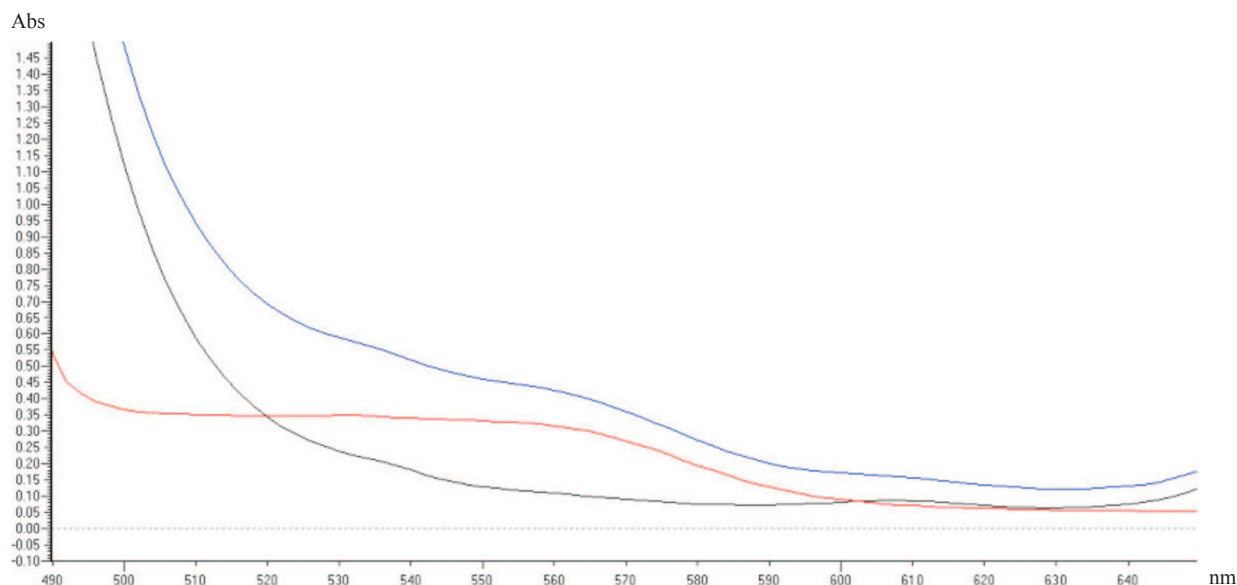
Roztwory przechowywano w butelkach wykonanych z ciemnego szkła w warunkach braku dostępu światła słonecznego i systematycznie monitorowano zmiany zawartości zastosowanych barwników oraz znacznika Solvent Yellow 124.

Ze względu na wysokie wartości absorpcji dla EMKT w zakresie występowania pasma charakterystycznego dla barwnika typu Solvent Red 19 do odczytu absorpcji wykorzystano widmo różnicowe (rysunek 1).

W ramach badań dokonano także oceny wizualnej roztworów badawczych przechowywanych bez dostępu światła słonecznego. W tabelicy 2 przedstawiono wybrane roztwory z domieszką różnych biokomponentów oraz barwione różnymi barwnikami.

Tablica 1. Otrzymane wartości absorpcji w okresie badawczym

Próbka	Zastosowany barwnik	Miesiąc			
		I	II	III	IV
LOO	typu Solvent Red 19	0,343	0,344	0,346	0,345
LOO + 20% (V/V) EMKT		0,288	0,289	0,289	0,289
LOO + 5% (V/V) bioetanol		0,261	0,257	0,258	0,257
LOO + 20% (V/V) olej rzepakowy		0,299	0,300	0,303	0,299
LOO + 20% (V/V) olej słonecznikowy		0,267	0,269	0,266	0,267
EMKT		0,452	0,454	0,454	0,451
Bioetanol		0,241	0,243	0,239	0,241
Olej rzepakowy		0,301	0,301	0,300	0,304
Olej słonecznikowy		0,294	0,296	0,296	0,300
LOO + 20% (V/V) EMKT		Solvent Red 19	0,426	0,426	0,431
LOO + 5% (V/V) bioetanol	0,392		0,394	0,396	0,397
LOO + 20% (V/V) olej rzepakowy	0,405		0,406	0,410	0,412
LOO + 20% (V/V) olej słonecznikowy	0,408		0,408	0,409	0,410
LOO + 20% (V/V) EMKT	Solvent Red 164	0,292	0,296	0,290	0,296
LOO + 5% (V/V) bioetanol		0,284	0,281	0,281	0,284
LOO + 20% (V/V) olej rzepakowy		0,291	0,291	0,291	0,292
LOO + 20% (V/V) olej słonecznikowy		0,283	0,284	0,284	0,285



Rys. 1. Widmo VIS: czarny – EMKT przed zadozowaniem barwnika; niebieski – EMKT po zadozowaniu barwnika typu Solvent Red 19; czerwony – widmo różnicowe z pasmem charakterystycznym dla barwnika (~532 nm)

Tablica 2. Ocena wizualna przykładowych roztworów badawczych

Roztwór	Miesiąc			
	I	II	III	IV
LOO + 20% (V/V) olej słonecznikowy + barwnik typu Solvent Red 19				
LOO + 5% (V/V) bioetanol + barwnik Solvent Red 19				
LOO + 20% (V/V) EMKT + barwnik Solvent Red 164				

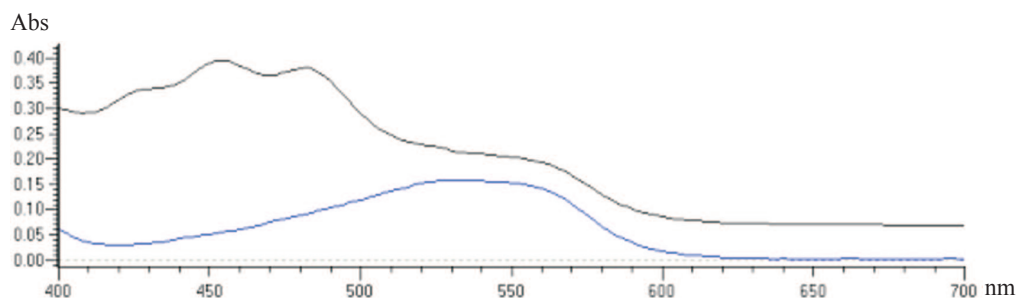
### Wykonanie oznaczeń zawartości barwnika i znacznika

W celu potwierdzenia lub wykluczenia działania wybranych biokomponentów na prawidłowość otrzymywanych wyników badań wykonano oznaczenie barwnika i znacznika (według DIN 51426-2b, 3b [1]) w barwionych i znakowanych biokomponentach oraz mieszaninach biokomponentów z LOO.

Metoda ta polega na wprowadzeniu badanej próbki na kolumnę wypełnioną aktywowanym żelazem krzemionkowym, a następnie elucji barwnika mieszaniną cykloheksan + toluen. Eluat przenoszony jest do kolby pomiarowej, po czym wykonuje się rejestrację widma VIS względem mie-

szaniny rozpuszczalników. Zawartość barwnika odczytuje się z krzywej wzorcowej.

By eluować znacznik Solvent Yellow 124, na kolumnę po elucji barwnika wprowadza się mieszaninę cykloheksan + octan etylu. Do odebranego eluatu dodaje się roztworu kwasu chlorowodorowego, a następnie wytrząsa w celu wywołania reakcji barwnej. Po rozdzieleniu warstw fazę wodną przesącza się i wprowadza się do kuwety pomiarowej. Wykonuje się rejestrację widma VIS względem roztworu kwasu chlorowodorowego, a zawartość znacznika odczytuje się z krzywej wzorcowej.



Rys. 2. Widmo VIS otrzymane przy oznaczaniu zawartości barwnika typu Solvent Red 19 według DIN 51426-2b w: kolor czarny – 100-proc. EMKT; kolor niebieski – lekkim oleju opałowym

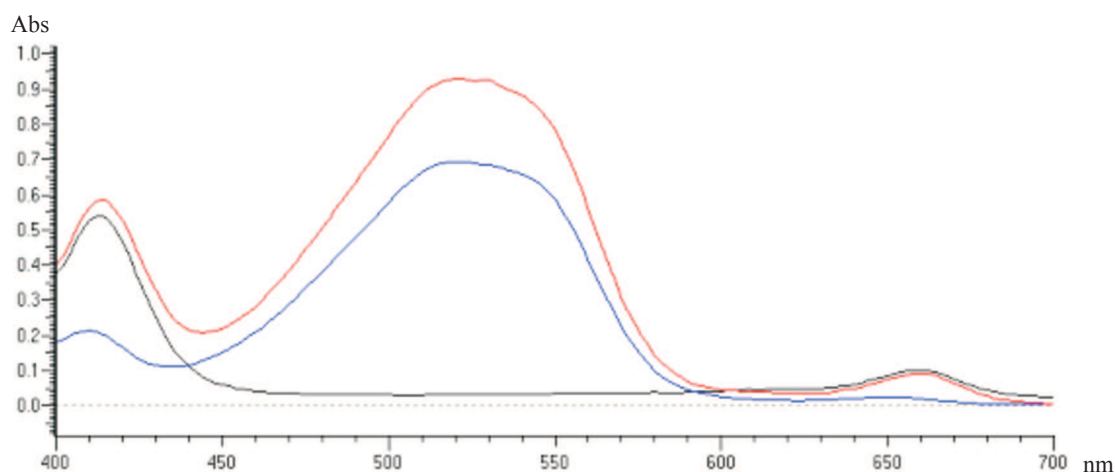
Oznaczenie zawartości barwnika według DIN 51426-2b potwierdziło brak wpływu badanych biokomponentów na trwałość barwienia wyrobu. Problematicznym okazało się jedynie oznaczenie barwnika w 100-proc. EMKT, ponieważ matryca próbki powodowała znaczące podwyższenie tła, a w konsekwencji brak możliwości odczytu wartości w maksimum absorbancji pasma charakterystycznego dla barwnika (rysunek 2).

Podczas analizy zawartości znacznika fiskalnego Solvent Yellow 124 według DIN 51426-3b stwierdzono, iż metoda ta może powodować zaniżanie wyników oznaczeń dla próbek zawierających biokomponenty (EMKT, olej roślinny) oraz dla samych biokomponentów średnio o 1 mg/kg. Jest to spowodowane elucją części znacznika z kolumny chromatograficznej na wcześniejszym etapie oznaczenia (zjawisko to nie występuje, gdy badany jest lekki olej opałowy bez dodatku biokomponentów). Stwierdzono również brak możliwości analizy zawartości znacznika w bioetanolu, jak i w roztworze zawierającym bioetanol (następowało wymycie barwnika i znacznika na początkowym etapie oznaczenia, a ze względu na przechodzenie bioetanolu do warstwy kwasowej wyniki były niemiernodajne).

W celu wyeliminowania strat Solvent Yellow 124, mogących mieć wpływ na różnice w wynikach przy kolejnych oznaczeniach tego samego roztworu badawczego, do celów przeprowadzanych badań zastosowano metodę bez rozdzielania na mikrokolumnie. Uniknięto w ten sposób sytuacji, w której znacznik, pod wpływem zastosowanych biokomponentów, mógł eluować na wcześniejszym etapie oznaczenia.

Oznaczenie ograniczono do wytrząsania 5 ml próbki, rozcieńczonej mieszaniną cykloheksan + octan etylu (40 ml), z 10 ml roztworu kwasu chlorowodorowego (w stosunku objętościowym 1:2). Następnie w rozdzielaczu oddzielano warstwę kwasową i przesączano ją do kuwety pomiarowej o grubości 1 cm. Rejestrowano widmo VIS na aparacie Hitachi przy długości fal 400÷700 nm względem roztworu kwasu chlorowodorowego. Odczytywano wartości w maksimum oraz minimum absorbancji, jak również przy długości fali 600 nm, po czym odczytywano zawartość znacznika SY124 z krzywej kalibracyjnej dla DIN 51426-3b.

Wyniki otrzymane metodą uproszczoną, w porównaniu z metodą DIN 51426-3b, były wyższe i bardziej zbliżone do zawartości znacznika określonej wagowo (rysunek 3).



Rys. 3. Widmo VIS dla oznaczenia zawartości znacznika Solvent Yellow 124: kolor niebieski – 100-proc. EMKT z dodatkiem znacznika (oznaczenie według DIN 51426-3b); kolor czerwony – 100-proc. EMKT z dodatkiem znacznika (oznaczenie metodą uproszczoną, bez mikrokolumny); kolor czarny – 100-proc. EMKT (oznaczenie metodą uproszczoną, bez mikrokolumny)

Oczywiście, nie można tych wyników traktować jako wykonanych zgodnie z normą, jednak do oceny trwałości znacznika są one wystarczające.

Przeprowadzona analiza wyników badań roztworów

badawczych wykazała, że zawartość znacznika w całym okresie badawczym nie zmieniała się, otrzymane wyniki różniły się nieznacznie i mieściły w odtwarzalności oznaczenia próbek wyjściowych (tablica 3).

Tablica 3. Wyniki oznaczenia zawartości znacznika fiskalnego Solvent Yellow 124 w okresie badawczym

Roztwór badawczy	Metoda	Zawartość znacznika Solvent Yellow 124 określona wagowo [mg/kg]	Zawartość znacznika Solvent Yellow 124 oznaczona w próbce [mg/kg]	
			oznaczenie początkowe	oznaczenie końcowe (po 4 miesiącach)
LOO	według DIN 51426-3b	5,2	5,2	5,3
LOO + 20% (V/V) EMKT	bez zastosowania mikrokolumn	4,4	4,3	4,3
LOO + 20% (V/V) olej rzepakowy		4,7	4,6	4,6
LOO + 20% (V/V) olej słonecznikowy		4,4	4,5	4,4
EMKT		4,6	4,6	4,6
Olej rzepakowy		5,2	5,3	5,4
Olej słonecznikowy		5,1	4,9	4,9

### Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonych w okresie 4 miesięcy badań przygotowanych roztworów wzorcowych, przechowywanych w warunkach braku ekspozycji na światło:

- stwierdzono brak zauważalnego wpływu biokomponentów stosowanych jako dodatków do lekkiego oleju opałowego na trwałość ich znakowania (Solvent Yellow 124) i barwienia (Solvent Red 19, typu Solvent Red 19, Solvent Red 164),
- stwierdzono brak zauważalnego wpływu obecności wybranych biokomponentów (FAME, olej rzepakowy, olej słonecznikowy, bioetanol) w mieszaninach z lekkim olejem opałowym na trwałość ich znakowania (Solvent

Yellow 124) i barwienia (Solvent Red 19, typu Solvent Red 19, Solvent Red 164) w okresie 4 miesięcy,

- stwierdzono wpływ wybranych biokomponentów na zaniżanie wyników oznaczenia zawartości znacznika Solvent Yellow 124 podczas analizy według DIN 51426-3b, zarówno w przypadku znakowania mieszanin biokomponentów, jak i samych biokomponentów; stwierdzono także brak możliwości oznaczania SY124 w lekkim oleju opałowym zawierającym dodatek 5% (m/m) bioetanolu. Ocena wizualna potwierdza brak tendencji do zanikania barwy czerwonej w zabarwionych i oznakowanych mieszaninach.

### Literatura

- [1] DIN 51426 *Spektralphotometrische Bestimmung des Rotfarbstoff- und des Markierstoff-2-Gehaltes im leichten Heizöl*; Marz 2002.
- [2] Józwiak D., Szlęk A.: *Ocena oleju rzepakowego jako paliwa kotłowego*. „Energetyka” 2006, nr 6.
- [3] Kotowski W., Soliński B.: *Biologiczny lekki olej opałowy*. „Czysta Energia” 2009, nr 2, s. 88.
- [4] *Rozporządzenie Ministra Finansów z dnia 20 sierpnia 2010 r. w sprawie znakowania i barwienia wyrobów energetycznych* (Dz.U. Nr 157, poz. 1054).
- [5] Sacha D.: *Wpływ FAME pochodzenia zwierzęcego na stabilność oksydacyjną olejów napędowych*. „Nafta-Gaz” 2011, nr 9.
- [6] *Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o biokomponentach i biopaliwach ciekłych* (Dz.U. 2006 Nr 169, poz. 1199).
- [7] Wieczorek A., Kopydłowski A.: *Działanie produktu BIO HEATING OIL, będącego mieszaniną wyrobów ropopochodnych I estrów wyższych kwasów tłuszczowych, jako środka odbarwiającego lekkie oleje opałowe*. Dok. INiG, nr arch. DK-5121-56/08.



Mgr inż. Aleksander KOPYDŁOWSKI – ukończył studia na wydziale Paliw i Energii Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Specjalista inżynierjno-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych Pionu Technologii Nafty Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Specjalność: analityka spektralna produktów naftowych.