

Wykorzystanie analizatora Irox Diesel do szacowania liczby cetanowej oleju napędowego

W publikacji zaprezentowano nową metodę szacowania liczby cetanowej (LC) paliw do silników z zapłonem samoczynnym. Wyznaczanie LC odbywa się dzięki wykorzystaniu analizy widm w spektrofotometrze oraz obliczeń według modeli matematycznych. Badania weryfikujące sprawdzające przeprowadzono na kilkunastu rodzajach olejów napędowych. Uzyskane wielkości LC porównano z wynikami oznaczeń tego parametru, uzyskanymi zgodnie z normą PN-EN ISO 5165 w akredytowanych laboratoriach. Następnie wyciągnięto wnioski, co do możliwości stosowania analizatora do oznaczeń tego parametru.

Słowa kluczowe: liczba cetanowa, olej napędowy

Using Irox Diesel analyser to estimate cetane number of diesel fuel

Publication presents the new method of determining the cetane number of fuels used for feed-ing compression ignition engines. CN determination is done by spectrum analysis in spectro-photometer and by calculations of mathematical models. The check tests were carried out on more than ten deriv samples. The obtained CN values were compared with the values of this parameter obtained according to norm PN-EN ISO 5165 in trustworthy laboratories. Subse-quentially the conclusions were drawn on the possibilities of applying the analyzer for determi-nation of this parameter.

Key words: cetane number, diesel fuel

Wstęp

Jednym z głównych parametrów decydujących o przydatności paliwa do zasilania silnika z zapłonem samoczynnym (ZS) jest liczba cetanowa. W Europie od 1998 roku obowiązuje nowa norma na oznaczanie właściwości zapłonowych olejów napędowych, która określa sposób wyznaczania liczby cetanowej oleju napędowego. Oznaczenie LC odbywa się na zasadzie porównania właściwości zapłonowych badanego paliwa z analogicznymi właściwościami mieszanek paliw wzorcowych o znanych liczbach cetanowych. W Polsce, europejskie normy mają status normy obowiązującej. Paliwa do zasilania silników wysokoprężnych muszą spełnić stosowne jakościowe normy [3, 4].

Od listopada 2003 roku obowiązuje norma PN-EN ISO 5165: wprowadza ona dwa rodzaje paliw wzorcowych, tzw. wzorce pierwotne i wtórne. Zmieniła się m.in. skala LC, która w poprzedniej normie została zdefiniowana jako procent objętościowej zawartości cetanu w mieszaneczce z 1-metylnaftalenem (AMN). Cetan miał przypisaną wartość LC równą 100, natomiast AMN przypisano LC równą 0. Począwszy od roku 1962 można zamienić składnik o niskiej wartości LC 1-metylnaftalenem na heptametylonon HMN. Wartość LC dla HMN wynosi 15. Obecnie zgodnie z normą PN-EN ISO 5165 wartość liczby cetanowej oblicza się z wzoru $LC = \% \text{ cetanu (heksadekan) } + 0,15 (\% \text{ HMN})$. Drugą grupę stanowią paliwa wzorcowe wtórne są to mieszanki sporządzone w proporcjach objętościowych dwóch wybranych mieszanin węglowodorowych oznaczonych jako „paliwo T” o dużej LC oraz „paliwo U” o małej LC.

Introduction

One of the main parameters determining fuel usefulness for a self-ignition engine is the cetane number. In Europe, a new standard for an assessment of diesel oil ignition properties has been observed since 1998. The cetane number is assessed in a similar way as before, i.e. on a one-cylinder test engine. The CN determination is carried out by comparison of ignition properties of the tested fuel with the analogous properties of standard fuel mixtures with known cetane numbers. Fuels which are used for feeding compression – diesel engines have got to fulfill specific quality norms [3, 4].

In Poland European standard PN-EN ISO 5165 has been in force since November 2003. The standard introduces two kinds of standard fuels, so called primary and secondary standards. The CN scale has changed, which was defined by the previous standard as the percent of volumetric content of cetane in a mixture with 1-methylnaphthalene (AMN). The value of CN = 100 was ascribed to cetane, whereas CN = 0 to AMN. A possibility of replacing fuel standard with low CN was also introduced. Heptamethylnonane HMN may be applied instead of 1-methylnaphthalene. In that case CN value for HMN is 15. Currently, in accordance with the standard PN-EN ISO 5165, value of the cetane number is computed according to the formula: $CN = \% \text{ of cetane (hexadecane) } + 0.15 (\% \text{ HMN})$. The second group consists of secondary standard fuels which are mixtures prepared in volumetric proportion of two selected hydrocarbon mixtures determined as “fuel T” with high CN and “fuel U” with low CN, but each fuel set must be standardized by ASTM Diesel National Exchange Group.

Przy czym każdy zestaw paliw musi być wzorcowany przez ASTM Diesel National Exchange Grup.

Przeprowadzenie zgodnie z PN-EN ISO 5165 oznaczeń wartości liczby cetanowej jest bardzo żmudne oraz kosztowne. Dlatego poszukuje się alternatywnych metod, które pozwoliłyby na uzyskanie powtarzalnych i wiarygodnych wyników oznaczeń liczby cetanowej paliw. Poszukuje się również nowych metod ponieważ, szczególnie przy oznaczaniu LC paliw syntetycznych i biopaliw, których liczby cetanowe często są bardzo wysokie (paliw syntetycznych nawet ponad 70), otrzymuje się duży rozrzut wyników i małą powtarzalność. Wiąże się to m.in. z tym, że paliwa takie charakteryzują się innymi własnościami fizykochemicznymi oraz różnym składem frakcyjnym. Bardziej zintensyfikowane prace nad nowymi metodami oznaczania liczby cetanowej obserwuje się poza Europą głównie w Stanach Zjednoczonych. Natomiast w Europie jest jedna firma, która oferuje alternatywną metodę szacowania LC. Tą firmą jest Grabner Instruments, który jest producentem analizatora paliwowego typu Irox Diesel. Urządzeniem tym można wyznaczyć kilka parametrów, wśród których do najważniejszych należą liczba cetanowa oraz temperatura destylacji 90% (T90) i 95% (T95) paliwa. Aparat umożliwia wyznaczenie LC przy jednoczesnym zastosowaniu dwóch metod: pomiarze absorpcji charakterystycznego promieniowania i szacowaniu na podstawie spektrum oraz obliczeń z wykorzystaniem modeli matematycznych. Wyniki badań otrzymane przez autora publikacji dla kilku olejów napędowych są porównywalne z otrzymanymi metodą silnikową i mieszczą się w polu tolerancji błędów z jakim liczba ta jest oznaczana na silniku badawczym.

W normie PN-EN ISO 5165 podano, że oznaczenie LC uznaje się za poprawne, jeżeli podczas powtórzeń badań, różnica dla liczby cetanowej od 48 do 55 wynosi mniej niż 0,9. Z powyższego wynika, że po przeprowadzeniu poprawnie oznaczeń uzyskuje się wynik, który obarczony jest maksymalnym błędem wynoszącym 3,6%.

Cel i zakres badań

Celem badań było określenie przydatności analizatora typu Irox Diesel do wyznaczania liczby cetanowej olejów napędowych. Szacowanie LC przeprowadzono na stanowisku badawczym pokazanym na rysunku 1.

Badaniom poddano jedenaście olejów napędowych niezawierających dodatków w postaci biokomponentów; paliwa pochodziły z polskich rafinerii. Liczby cetanowe wszystkich badanych paliw zostały wyznaczone w laboratorium należącym do PKN ORLEN SA oraz Instytutu Technologii Nafty w Krakowie. Oznaczenie liczb cetanowych odbyło się zgodnie z wymogami PN-EN ISO 5165.

Metodyka zastosowana w analizatorze Irox do szacowania LC

Zasada pomiaru w analizatorze Iron Diesel wynika z metodologii pomiaru absorpcji podczerwieni w zakresie od 2,7 do 15,4 μm , przy użyciu spektrometru Fourierowskiego (wykorzystującego analizę transformatą Fouriera). Otrzymany spektrogram tego charakterystycznego, „daktyloskopo-

Assessments of the cetane number conducted in accordance with PN-EN ISO5165 are very tedious and expensive. Therefore alternative methods are sought which would allow to obtain repeatable and reliable results of assessments of the cetane number for fuels. Modern methods are also searched for because of considerable dispersion and small repeatability of results obtained especially at the CN assessment for synthetic fuels and biofuels, whose cetane numbers are often very high (even over 70 for synthetic fuels). It is among others due to the fact that such fuels are characterized by different physicochemical properties and fractional composition. More intensified works on new methods of the cetane number assessment have been observed outside Europe, mainly in the US. On the other hand in Europe there is generally one enterprise which offers alternative method for CN assessment. This firm is Grabner Instruments who manufactured Irox Diesel fuel analyzer. The device is able to determine several parameters, the most important of which comprise the cetane number and fuel distillation temperature 90% (T90) and 95% (T95). The analyzer determines CN using jointly two methods involving the measurement of characteristic radiation absorption and estimation on the basis of the spectrum, and computation using mathematical models. As has been demonstrated by the Author's research, CN results obtained for several diesel oils are comparable with the results obtained by engine method and stay within the error tolerance with which the above mentioned number is determined on a test engine.

The norm PN-EN ISO 5165 says that CN determination is correct if the difference in result between the first and the repeated test for the cetane numbers from 48 to 55 is 0.9. Which means that the result obtained in repeated tests is different from the previous one less than ± 0.9 . This indicates that when the LC determination is done correctly the maximum mistake in result is 3.6%.

Aim and scope of research

The purpose of research was to establish whether analyzer type Irox Diesel can be useful for determination of derives' cetane number. Estimation was carried out on the research stand depicted in the Fig. 1.



Rys. 1. Stanowisko badawcze z analizatorem paliw i biopaliw Irox Diesel
Fig. 1. Experimental stand with fuel and biofuel Irox Diesel analyzer

wego” obszaru jest korelowany z tablicą widma dla różnych koncentracji analizowanych substancji.

Komora pomiarowa mająca małą szerokość w kierunku transmisji (dla Irox Diesel wynosi 0,1 mm) jest umieszczona na drodze promieni podczerwonych; mierzy się intensywność promieniowania po przejściu przez tę komorę z badaną próbką i bez niej. Zmierzona wartość adsorpcji dla danej długości fali jest miarą koncentracji badanego składnika.

Związki zwiększające liczbę cetanową mają dwa charakterystyczne maksima adsorpcyjne 1275 cm^{-1} i 1635 cm^{-1} (odpowiednio $7,8\text{ }\mu\text{m}$ i $6,11\text{ }\mu\text{m}$).

Wyznaczenie w sposób dokładny liczby cetanowej, indeksu cetanowego i własności destylacyjnych nie jest możliwe z takiego pomiaru. Jednakże dzięki użyciu złożonych modeli matematycznych (inaczej niż w przypadku samego pomiaru) można oszacować te wartości. Dlatego metoda wyznaczenia podanych parametrów polega na ich szacowaniu w oparciu o spektrum oraz obliczenia według modeli matematycznych. Zwykle w tym celu używa się metod analizy współczynników lub regresji wieloliniowej, tak by skorelować otrzymane spektrum z liczbą cetanową, indeksem cetanowym i własnościami destylacyjnymi. Wprowadzenie dodatkowych wielkości do metody analizy współczynników jest utrudnione, a korelacja składników i stężenia nie jest zupełnie przejrzysta. W Irox Diesel wykorzystuje się analizę grupową (ang. *cluster analysis*) razem z metodą regresji wieloliniowej. W takim modelu łatwo jest również włączyć inne wielkości wprowadzane w celu lepszego określenia związków rozpuszczonych (saturantów).

Wyniki badań i ich analiza

W tablicy 1 zaprezentowano wyniki badań oznaczeń liczb cetanowych uzyskanych przy użyciu analizatora Irox Diesel oraz dla porównania wyznaczone zgodnie z PN-EN ISO 5165 na silniku badawczym. W celu lepszego oceny uzyskanych wyników w tablicy podano (w procentach) różnicę w wynikach otrzymanych przy użyciu z analizatora paliwowego w stosunku do badań silnikowych.

Wartości LC wyznaczone w akredytowanych laboratoriach należących do koncernu PKN ORLEN SA oraz ITN zawierały się przedziale od 51,5 do 53,9. Wszystkie badane paliwa spełniają wymogi normy dotyczące oleju napędowego [2]. Wspomniana norma podaje, że liczba cetanowa paliw do silników wysokoprężnych powinna być nie mniejsza niż 51. Wartości LC uzyskane metodą alternatywną 51,9 – 54,2 mają zbliżone wartości do otrzymanych na silniku badawczym.

Wyniki LC uzyskane z zastosowaniem alternatywnej metody mieszczą się w granicy błędu metody silnikowej. Maksymalna odchyłka wyników badań uzyskanych z użyciem analizatora w stosunku do wyników uzyskanych w badaniach silnikowych wynosi 2,47%. (zgodnie z PN-EN ISO 5165 wartość LC wyznacza się z błędem wynoszącym 3,6%). W związku z tym, na podstawie przeprowadzonych badań na próbkach jedenastu paliw można stwierdzić, że analizator Irox Diesel jest urządzeniem wiarygodnym. Okazuje się, że liczbę cetanową można z bardzo dużą dokładnością oszacować przy użyciu spektrometru analizując spektrum i stosując modele matematyczne.

Tested were 11 diesel oils without any supplements in the form of biocomponent. Eleven of them were fuel samples originating from refineries in Poland, whereas five were diesel oils from European companies soil in the European Union. The cetane numbers of all analyzed fuels were determined in the laboratories of PKN ORLEN and the Institute of Petroleum Processing in Krakow. The assessment of the cetane numbers in the above mentioned laboratories was conducted in accordance with PN-EN ISO 5165 requirements.

Methodology used in Irox analyzer for CN determination

Menstruation in fuel analyzer Irox Diesel is based on methodology of menstruation of infrared absorption in infrared scope from 2.7 to 15.4 mm, in a Fourier spectrometer (based on Fourier transform analysis). The obtained spectrogram of this characteristic – dactyloscopic area is correlated with spectrum table for different concentration of analyzed substances.

Menstruation chamber possessing small width in direction of transmission (for Irox Diesel is 0.1 mm), is situated in front of infrared rays beam. Intensity of rays is measured after they pass the chamber with the tested sample inside it and without the sample. Measured absorption for the given wave length tells about the concentration of a tested component. Compounds that raise the cetane number possess two distinctive absorbent maxima 1275 cm^{-1} and 1635 cm^{-1} (accordingly $7.8\text{ }\mu\text{m}$ i $6.11\text{ }\mu\text{m}$). To determine cetane number, cetane index, distillatory characteristics exactly is not possible out of spectrum. However with the use of complicated mathematical models (differently from what it was in the case of a menstruation) we can anticipate those values. Method to determine those parameters is based on estimation on the basis of spectrum and on calculation of mathematical models. Usually the method of coefficients analysis or multilinker regression is applied to correlate the obtained spectrum or absorption straight with cetane number, cetane index, distillatory characteristics. It is difficult to introduce additional volumes into the coefficients analysis method and the correlation of components and concentrations is not completely clear. Irox Diesel is using cluster analysis together with the method of multilinker regression. Into such a model other volumes can be easily introduced, in order to determine better dissolved compounds – saturates.

Results of tests and their analysis

Table 1 presents comparative research results of cetane number estimation, obtained by the use of Irox Diesel analyzer and estimation obtained according to PN-EN ISO 5165 by the use of research engine. For better comparison, the table indicates in percentage the difference between the results obtained with the use of analyzer and the results obtained with the use of engine.

As table 1 indicates the CN results determined in trustworthy laboratories of PKN ORLEN SA and ITN were in the range of 51.5 to 53.9. All the above facts indicate that all the tested fuels fulfill requirements of norm on derives

Tablica 1. Wyniki oznaczeń liczby cetanowej olejów napędowych

Table 1. The results of derives' CN determination

Olej napędowy/Diesel fuel	Zgodnie/facilely PN-EN ISO 5165	Analizator/analyser Irox Diesel	Różnica/difference [%]
paliwo „A”	51,5	51,9	0,77
paliwo „B”	52,3	53,1	1,53
paliwo „C”	52,8	52,3	0,95
paliwo „D”	52,5	53,6	2,09
paliwo „E”	53,8	53,6	0,37
paliwo „F”	52,7	54,2	2,47
paliwo „G”	52,2	52,2	0,00
paliwo „H”	53,9	53,7	0,37
paliwo „I”	52,6	51,8	1,52
paliwo „J”	52,9	52,8	0,18
paliwo „K”	52,6	53,6	1,90

Z przeprowadzonych badań wynika praktyczny wniosek: analizator Irox Diesel może być wykorzystywany do oznaczenia LC w badaniach sprawdzających lub gdy zachodzi potrzeba szybkiego wykonania pomiarów. Analizator taki może stanowić wyposażenie mobilnych laboratoriów, które weryfikują jakość paliw w małych wytwórniach (np. agrorafineriach), magazynach paliwowych lub na stacjach paliw.

Dotychczas LC oznaczano na silniku badawczym; jest to metoda referencyjna i jedyna dopuszczona do tego typu badań. Jednak dostęp do badań nad wpływem składu frakcyjnego, chemicznego czy własności fizykochemicznych na LC paliw do silników z zapłonem samoczynnym był ograniczony. Głównym ograniczeniem był koszt zakupu stanowiska badawczego, jak również metodyka badań była skomplikowana i czasochłonna. Dlatego poszukuje się nowych metod, które po odpowiednim zweryfikowaniu mogłyby uzupełnić istniejącą metodę, a w przyszłości może nawet ją zastąpić. Wymagane są w tym celu badania porównawcze międzylaboratoryjne, w których uczestniczą cyklicznie wszystkie akredytowane laboratoria. Dopiero zweryfikowanie na bardzo dużej liczbie próbek oraz przez wiele laboratoriów mogłoby skutkować tym, że została stworzona stosowna norma, która określiła by metodykę badań z użyciem urządzeń, które LC szacują na podstawie analiz widm i na podstawie nowoczesnych technik obliczeniowych. Niewątpliwie takim urządzeniem może być analizator paliwowy firmy Grabner Instruments.

Skróty i oznaczenia/Nomenclature

LC liczba cetanowa/CN cetane number

Literatura/Bibliography

- [1] PN-EN ISO 5165
- [2] PN-EN ISO 590
- [3] PN-92/C-96051
- [4] PN-EN-590

cetane number [2]. This norm says that the cetane number of compression – Diesel engines' fuels should be not less than 51. Table 1 also indicates that the CN values obtained with the use of alternative method are close to the values obtained with the use of research engine. LC values are in the range of 51.9 to 54.2.

As the table indicates the CN results obtained by the use of alternative method are in the limit of error of the engine method. The maximum difference between the results obtained by the use of alternative method and those obtained with the use of research engine is 2.47%. (according to PN-EN ISO 5165 CN value is determined with the error 3.6%). This proves that on the basis of the tests on eleven different fuels samples we can acknowledge Irox Diesel analyzer as absolutely credible device. Cetane number can be very precisely determined with the use of spectrometer, by analyzing spectrum and applying mathematical models.

The practical conclusion of the tests is that Irox Diesel analyzer can be used for determining cetane number in double check tests or when the tests need to be done quickly. This kind of analyzer can be useful as a part of equipment of mobile laboratories, verifying the fuel quality in small refineries (ex. Agro-refineries), in fuel warehouses or gas stations.

So far LC has been determined by the use of research engine.

It is a safe method and the only admitted one for this type of research. However access to this type of research: on the influence of physical and chemical characteristics, chemical and fraction composition, on the cetane number of fuels used for feeding self ignition engines was limited.

The main limitation was the price of buying the research stand, but also methodology is very complicated and takes a lot of time. That is why new methods are being looked for that could after verifying complete or even replace the currently existing method. This calls for comparative tests among many different research laboratories, carried out on cyclical basis in all accredited labs. Verifying the large amount of samples and done by many laboratories, could result in writing appropriate norm that would determine research methodology with the use of appliances that estimate the cetane number on the basis of spectrum analysis and with the support of modern computational techniques. As the results of my research indicate such an appliance can be fuel analyzer produced by Grabner Instruments. The analyzer needs only a few minutes to determine CN very accurately.

Artykuł recenzowany

Dr inż. Grzegorz Wcisło – adiunkt na Wydziale Agrotechnologii Akademii Rolniczej w Krakowie.

Mr Grzegorz Wcisło, DEng. MSc. – assistant professor, Department of Agricultural Energetics, Agricultural University of Cracow.

