

refining & marketing



Stabilità del biodiesel e delle miscele  
gasolio/biodiesel: CEN TC19/TC307 JWG, Oxidation  
stability subgroup: stato lavori e programmi futuri

S. Guanzioli, M.Vignati

Prove Interlaboratorio Prodotti Petroliferi  
San Donato Milanese, 18 marzo 2010

eni

## Contenuto presentazione

---

- Questo lavoro riporta una sintesi delle attività condotte in ambito del **sottogruppo** di lavoro sulla stabilità ossidativa dei gasoli del JWG CEN TC19/TC 307
- Si riportano inoltre alcune indicazioni preliminari del nuovo RR effettuato a fine 2009 e condotto come **gruppo di lavoro** direttamente in CEN TC19/TC 307



eni

refining & marketing

- Mandato: studio di metodi alternativi o complementari al EN15751 Rancimat per B0, B10 e B100 (il sottogruppo si occupa della elaborazione di metodi di prova, non di specifiche)
- Tre metodi a confronto:
  - prEN 15751 (attualmente EN15751:2009)
  - invecchiamento tipo EN12205, T= 115°C, determinazione  $\Delta$ AN
  - test Petroxy



## Cronologia e principali azioni

---

- Meeting 20/03/08:
  - **studio comparativo** dei tre metodi in **un solo laboratorio** (ASG), 10 campioni: 2B0, 2B5, 2B7, 2 B10 e 2 B30

---

- Meeting 10/07/08:
  - Analisi **risultati studio comparativo**
  - **RR con i tre metodi** e 23 campioni (4 B100, 3 B0, 6 B5, 6 B10 e 4 B30)

---

- Meeting 14/01/09:
  - Analisi **risultati RR**
  - Proposta **nuovo RR su  $\Delta$ AN**
  - Studio **effetto additivi (EHN)**

---

- Meeting 09/07/09:
  - Riunione interlocutoria
  - Presentazione **nuovo  $\Delta$ AN**
  - **Modifiche Rancimat** (T più alte)



eni

refining & marketing

# Sintesi principali risultati pregressi

---

- Studio comparativo:
  - Stessa tendenza tra PetroOxy e EN15751
  - Origine e contenuto di FAME condizionano il risultato dei tre metodi
  - Individuate criticità per la determinazione degli insolubili e la loro correlazione con altri parametri
  
- RR:
  - riproducibilità molto soddisfacenti per **PetroOxy** (R/mean IP tra 5 e 15% per B5, B10, B30 e FAME; per 2 B0 R/mean IP circa 25%)
  - buona correlazione Rancimat–Petroxy ad eccezione di 2 campioni (1 B0 e 1 B10)
  - per B100 e B30 riproducibilità **Rancimat** migliori di EN15751; superiori per 8 campioni tra B5 e B10
  - dispersioni elevate per **insolubili e ΔAN**: sospensione della determinazione degli insolubili e proposte di miglioramento al metodo per determinazione di ΔAN



eni

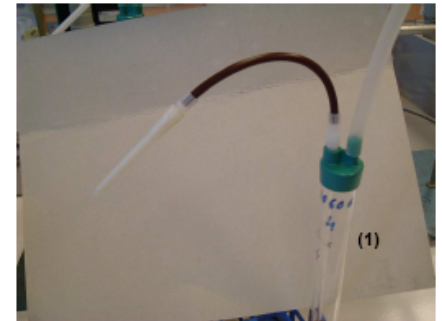
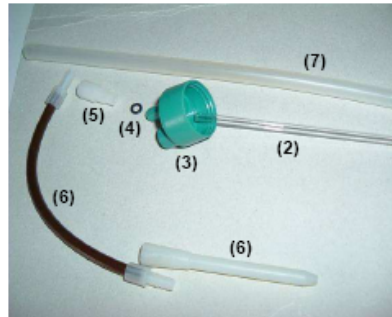
refining & marketing

# Proposta nuovo metodo delta AN

- **Eliminare gli step di filtrazione**
- **Usare cella Rancimat** con conseguente diminuzione quantità campione a 25 g e flusso ossigeno a 1L/h
- Misurare la sola **acidità dopo invecchiamento**
- Controllare accuratamente **l'omogeneità e la costanza nel tempo della temperatura del bagno ad olio**

## ► Oxidation cell (equivalent to that of method EN15751):

- *Glass tube L = 300mm, external diameter = 24mm (1)*
- *Oxygen delivery tube (2)*
- *Tube cap (3)*
- *O-ring (4)*
- *Connectors (5)*
- *Main oxygen delivery tube (6)*
- *Exhaust gas tube (7)*

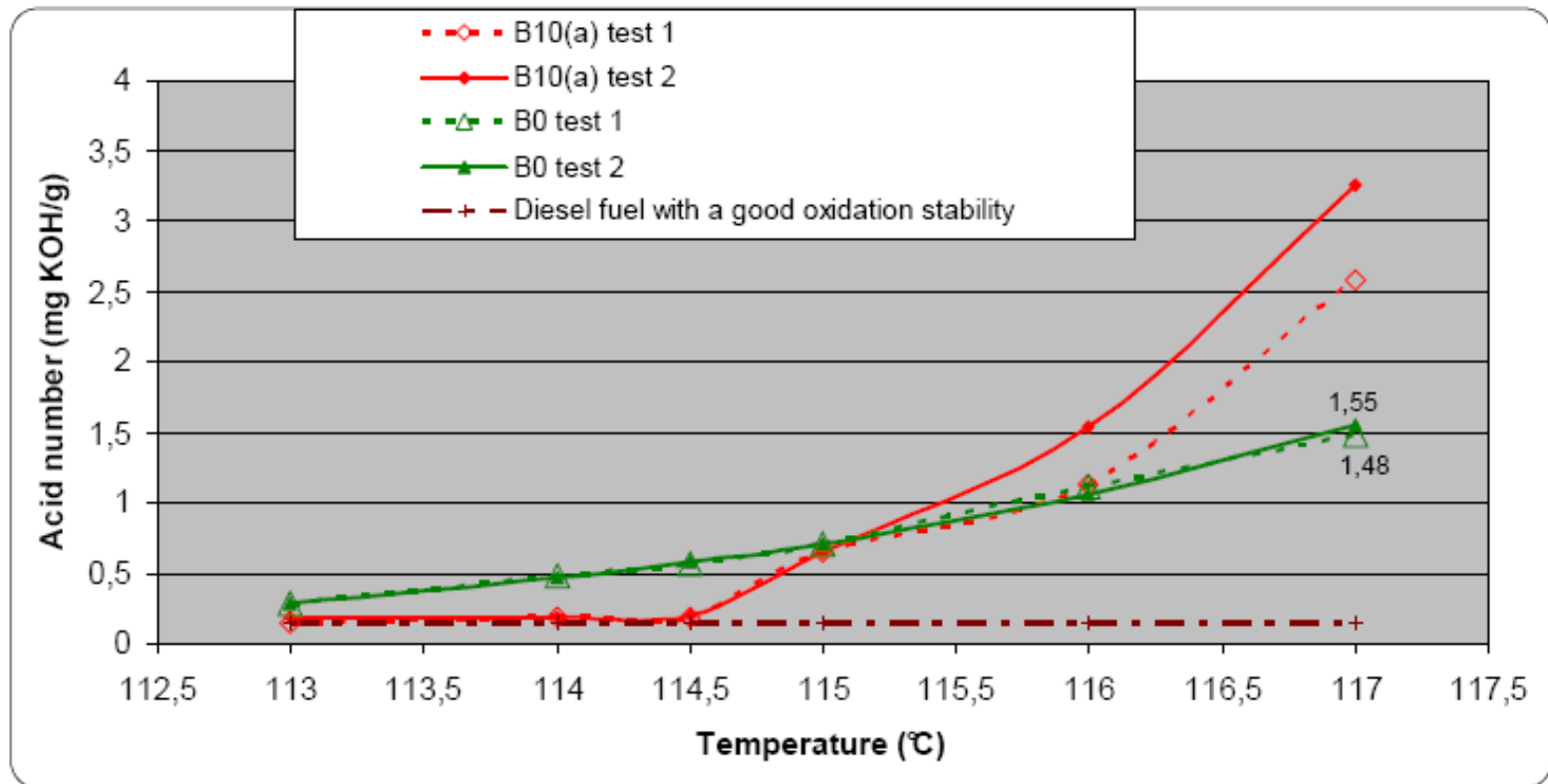


eni

refining & marketing

# Proposta nuovo metodo $\Delta$ AN

- Studio effetto temperatura bagno

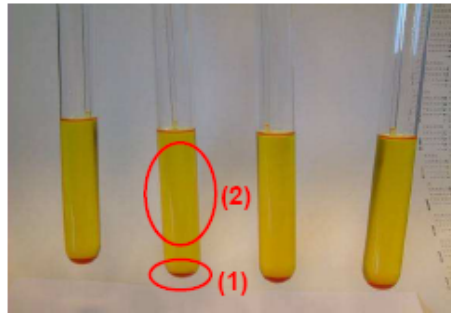


eni

refining & marketing

## Formation of a red phase

- On « bad » Bx (AN > 1 mg KOH /g): **formation of a red phase (1)** with a very high AN (>25 mg KOH / g), whereas the upper phase (2) has an AN lower than that of the blend.



- This confirms the importance of homogenizing the sample after ageing and before measuring the AN (the lower phase is the main contributor to the overall blend acidity).
- Observation of a red phase** within the aged sample should be sufficient to exclude this sample.





# Proposta nuovo metodo delta AN

---

- Risultati mini RR francese sul nuovo metodo
- Valori in buon accordo per campioni "buoni" e ancora dispersione per campioni "cattivi".
- Decisione di proseguire con eventuale RR demandata al WG 24
- Richiesta adesioni per nuovo gruppo di progetto con Chairman TOTAL France (17/02)



eni

refining & marketing

- Ricordiamo i principali parametri dei due metodi attualmente esistenti

## **Oxidation stability** **Existing standards for the Rancimat method**

### **EN 14112**

#### ***Parameters***

- 110 °C
- Short reaction vessels
- 3 g sample
- 50 mL water

#### ***Induction times***

- 3 ... 15 h
- Required: min. 6 h

### **EN 15751**

#### ***Parameters***

- 110 °C
- Long reaction vessels
- 7.5 g sample
- 60 mL water

#### ***Induction times***

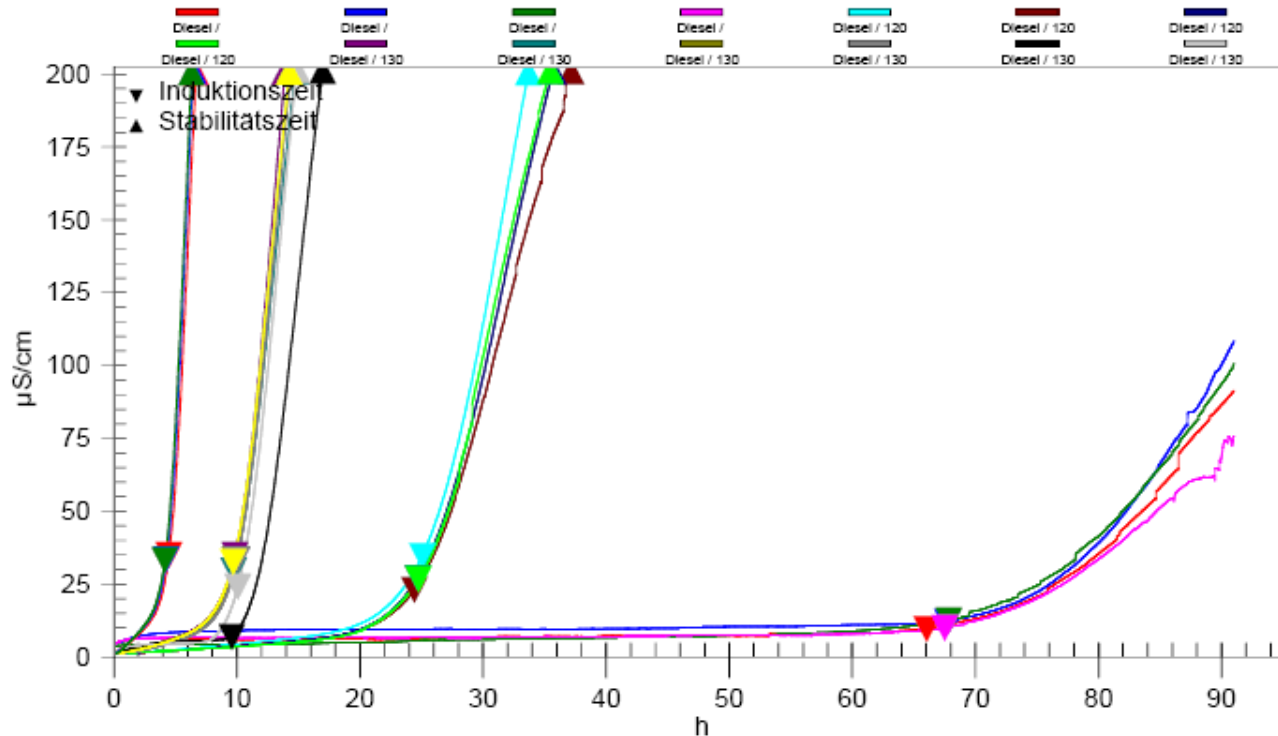
- 3 ... >80 h
- Required: min. 20 h



- Effettuati test a diverse temperature su B0

## Temperature dependency diesel B0

4 temperatures: 110°C ... 140°C



eni

refining & marketing

# Proposta variazioni T Rancimat

---

- Proposta variazione di  $T = 130^{\circ}\text{C}$ :
  - Migliori parametri statistici
  - Migliori andamenti curve
  - Riduzione tempi di analisi
  - Possibile variazione del max 20 ore per blend a max 5 ore (da valutare)
  
- Ma i  $110^{\circ}\text{C}$  non erano già il risultato di una ottimizzazione delle T?



eni

refining & marketing

# Proposta nuovo studio Petroxy

---

- Nuovo CEN /WI 019370
- Pubblicati i seguenti standard ASTM:
  - D 7525 test Method for Oxidation Stability of Spark Ignition fuels
  - D 7545 test Method for Oxidation Stability of Middle Distillate Fuel
- Metodi senza dati di precisione (interim  $r=3,2$  min, dato preliminare ASTM)
- I metodi CEN/WI e ASTM D7545 sostanzialmente equivalenti:
  - WI019370, indicato l'uso del fuel di riferimento per la verifica dello strumento: il valore deve rientrare in 1h 57 min +/- 6 minuti altrimenti riferirsi alle istruzioni del costruttore
  - ASTM D7545, indicata procedura di calibrazione per temperatura e pressione; citato il fuel di riferimento
  - differenze nell'espressione dei risultati dei due metodi

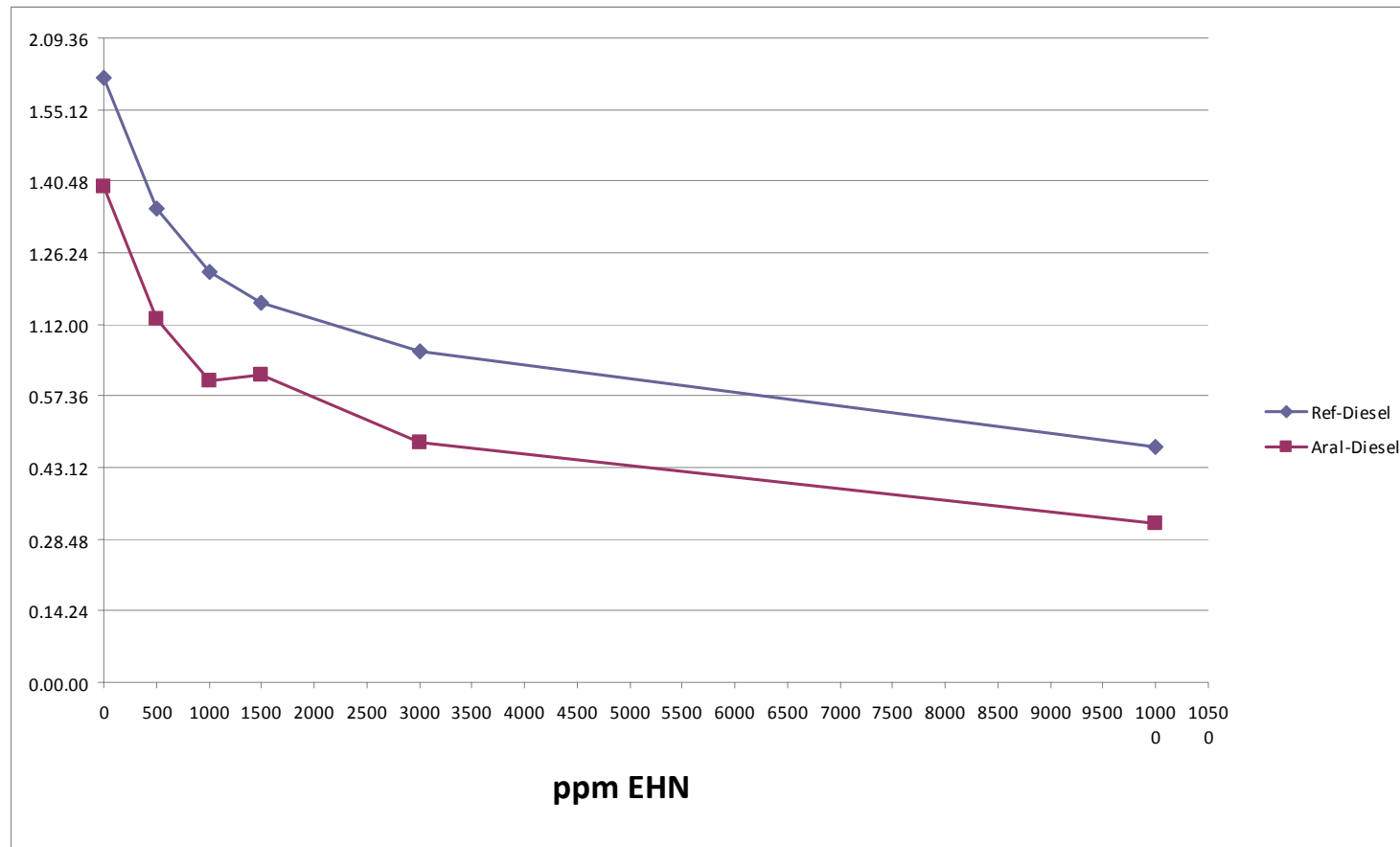


eni

refining & marketing

# Proposta nuovo studio Petroxy

- Lavoro presentato da Petrotest mostra effetto EHN su IP



eni

refining & marketing

# Proposta nuovo studio Petroxy

---

- Proposto nuovo RR
  - 19 campioni da eseguire in doppio per Petroxy(WI 019370) e Rancimat (EN15751)
  - 5 B0, alcuni B7 con e senza EHN (500 e 1000 mg/kg)
  - Campioni inviati nella settimana dal 2 al 6 novembre 09
- Scopo RR:
  - determinare la precisione del metodo Petroxy per campioni B0 e B7
  - Verificare applicabilità delle due procedure a campioni contenenti Ignition Improver 2-EHN (2- EthylhexylNitrate)
- ENI ha partecipato al RR



eni

refining & marketing

## Proposta nuovo studio Petroxy: risultati preliminari

---

- Risultati sui differenti laboratori più omogenei per il Petroxy che per il Rancimat
- No differenze tra Rancimat manuale e automatico eccetto che per alcuni outlier
- Riportato che EHN sembra avere effetto sia su Petroxy che su Rancimat:
  - Più visibile su Petroxy, meno su Rancimat
  - L'effetto può dipendere anche dalla natura del campione
- Eventuale proposta di limiti di misura a causa del peggioramento della precisione al crescere del valore misurato



eni

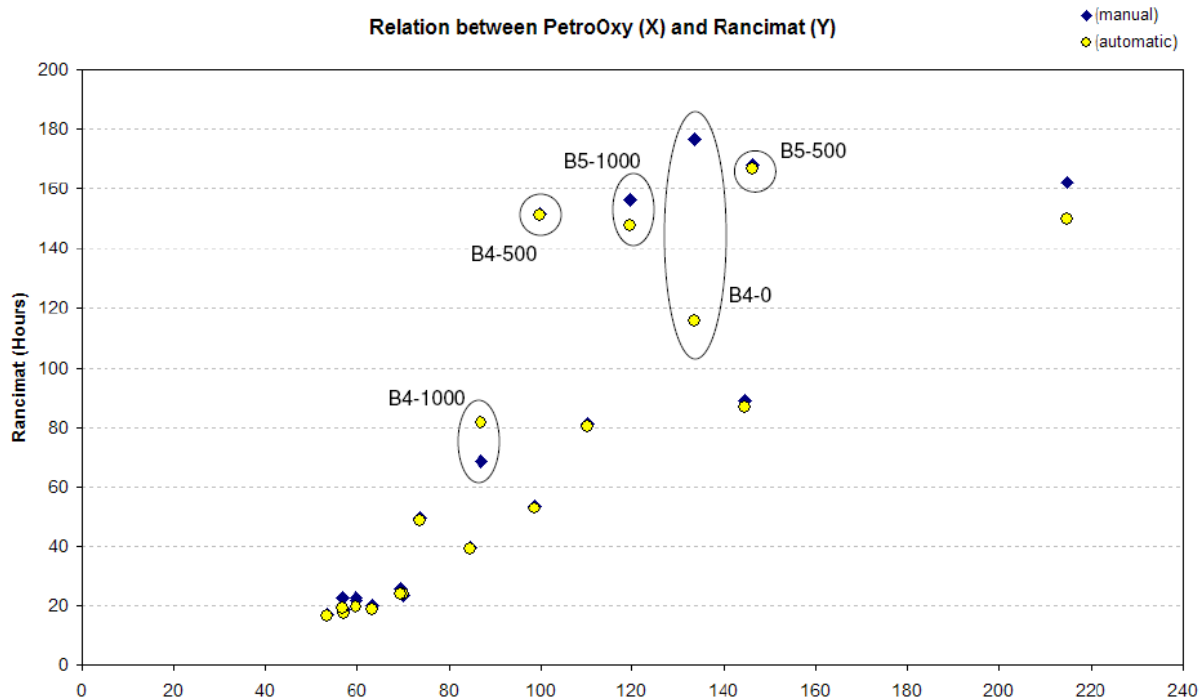
refining & marketing



# Proposta nuovo studio Petroxy: risultati preliminari

- Correlazione tra Rancimat e Petroxy:
  - Alcuni campioni "sospetti": sembrano supportare una migliore stabilità rispetto a quanto stimabile dalla correlazione

## Compare PetroOxy & Rancimat



eni

refining & marketing

## Proposta nuovo studio Petroxy: risultati preliminari

---

- L'effetto di EHN non quantificabile---→ concordata la seguente nota generale:
  - *"the presence of ignition improvers may lead to lower oxidation stability by this method. In practise it has been observed that the addition of EHN can reduce the measured oxidation stability values"*



eni

refining & marketing

## Attività in corso JWG/Sottogruppo Ossidazioni

---

- Sospensione di ogni ulteriore sviluppo del metodo  $\Delta$ AN; eliminata la determinazione degli insolubili non giudicata sufficientemente precisa e proposto nuovo metodo dai francesi, nuovo possibile RR
- Possibili ulteriori studi di ottimizzazione T Rancimat in particolare per B0
- Ancora in fase di analisi i dati del RR 2009 su Petroxy



eni

refining & marketing