

Ludwig Völkel, Harald Schwahn, Peter Schreyer

ISSN 0350-350X

GOMABN 46, 4, 307-334

Stručni rad/Professional paper

UDK 621.434-632.5.022.3.002.64 : 665.733.5.035

ISKUSTVO S BIOETANOLSKIM SMJESAMA BENZINA

Sažetak

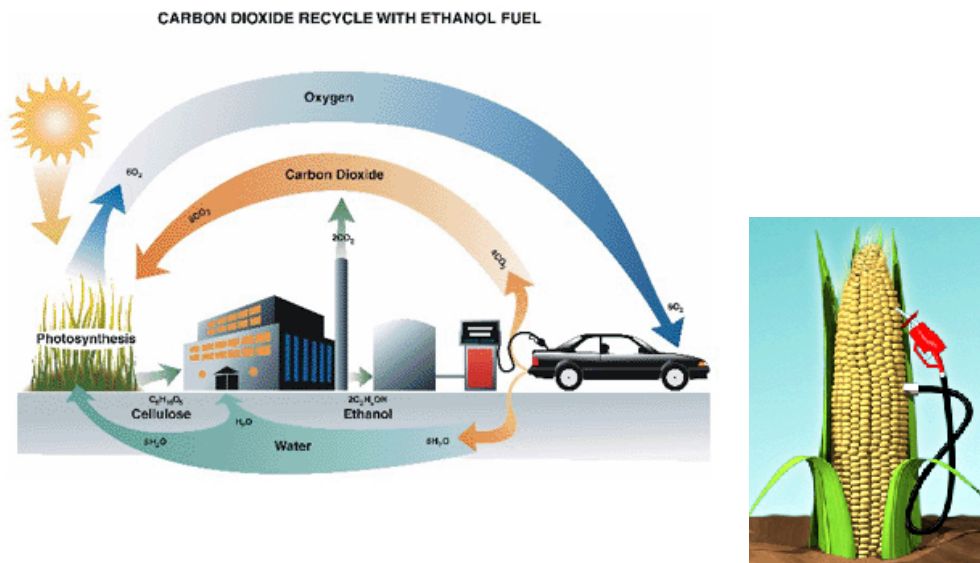
Etanol, osobito onaj iz biogenih izvora, sve se više koristi kao komponenta u gorivima za vozila diljem svijeta. Njegovo rasprostranjeno korištenje može uzrokovati probleme proizvođačima goriva, opskrbnom lancu, prodavačima goriva te, konačno, korisnicima automobila. Navedene teškoće podrazumijevaju koroziju uzrokovanu upijanjem vode i povećanje taloga u motoru, kao posljedicu nečistoća koje sadrži etanol. Svaki je partner u toj grani industrije suočen s izazovom minimalizacije rizika u svom segmentu, istodobno ubirući najveću moguću korist uporabom etanola.

Razvoj promatramo kao priliku za daljnje poboljšanje kvalitete goriva u smislu štedljivosti, nadziranja emisija i svojstva vozivosti. Ovaj prikaz, na temelju rezultata postignutih laboratorijskim i primjenskim ispitivanjima na motorima, te rezultata primjene naših aditiva na etanolska goriva u SAD-u, Brazilu, Tajlandu, Kini, Švedskoj, kao i na drugim tržištima, otkriva kako suvremeni sintetički aditivi usmjereni na performance donose vrhunske rezultate kod većine etanolskih goriva diljem svijeta. Goriva dostupna na određenim tržištima mogu zahtijevati povećanje sveukupne doze aditiva ili pak povećanje razine inhibitora korozije. Poseban problem s povećanom sklonošću zaglavlivanja ventila u Skandinaviji stvorio je potrebu za razvijanjem novog paketa aditiva.

Uvod

Ideja dodavanja bioetanola benzinu je vrlo poznata: Sunčeva energija potiče rast biljaka koje sadrže šećer, na primjer, šećerne trske ili kukuruza. Fermentacija i još nekoliko procesa proizvode etanol koji se zatim miješa s benzinom (slika 1).

Slika 1: Recikliranje ugljičnog dioksida s etanolnim gorivom (izvor: CANEMET Tehnološki centar-Ottawa)



kisik, ugljični dioksid, celuloza, etanol, voda, fotosinteza

Naravno, u stvarnosti nije sve tako jednostavno kao na crtežu. Potrebno je mnogo znanja da bi se proizveo benzin visoke kvalitete, a budući da se radi o uporabi etanola još je teže jamčiti tu kvalitetu.

Globalni problem

Bioetanol je globalni problem; naime, gotovo sve zemlje već koriste ili su na putu da u bliskoj budućnosti počnu koristiti etanol (slika 2).

Međutim, motivacija za uporabom obnovljivih goriva razlikuje se od zemlje do zemlje. Neke vlade inzistiraju na biogorivima kako bi ispunjavale uvjete Kyoto protokola. Uporaba biogoriva smanjuje ovisnost o uvozu sirove nafte te može potaknuti razvoj poljoprivrede i ruralnih područja u tim zemljama.

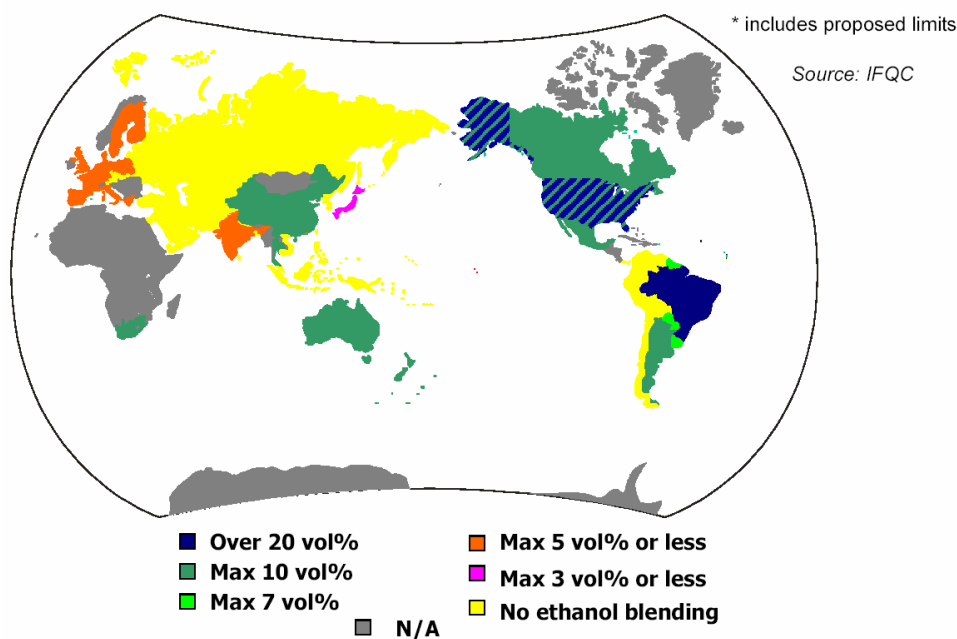
Uvjeti kvalitete

Bioetanol se dobiva fermentacijom, primjerice, šećerne trske ili kukuruza. Voda i ostali kritični nusproizvodi poput kiselina i sulfata mogu uzrokovati mnogobrojne probleme. ASTM D4806 je samo primjer važne specifikacije etanola za motorna goriva.

Tablica 1: Specifikacija etanola za motorna goriva

Svojstva	SAD ASTM D 4806-04a Specifikacija	ASTM metoda testiranja
Etanol, vol %, min.	92,1	ASTM D 5501
Količina postojeće smole, maks. mg/100 ml	5	ASTM D 381
Voda (udio), vol %, maks.	1	ASTM E 203
Sredstvo za denaturiranje (udio)		
Vol %, min	1,96	
Vol %, maks.	4,76	
Anorganski klorid (mg/l), maks.	40 (32)	ASTM D 512
Bakar, ppm, maks.	0,1	ASTM D 1688
Octena kiselina, (g/l) maks.	0,056	
pH	6,5-9,0	ASTM D 6423
Sumpor, (mg/kg) maks.	30	ASTM D 2622, 3120, 5453, 6428

Slika 2: Ograničenja dopuštenih smjesa etanola 2005. godine (Prikazano na sastanku SAE Fuels & Lubes, 13. svibnja 2005. izvor: IFQC)



preko 20 vol %, maks. 5 vol % ili manje, nema smjesa etanola, N/A=nije navedeno

Međutim, veliko je pitanje jesu li ovi parametri dovoljni da bi se izbjegli problemi vezani za goriva. Specifikacije drugih zemalja poput Poljske, Ukrajine i Švedske još su strože, ali mnoge druge zemlje uopće nemaju standard.

Poboljšanje kvalitete

Poznato je da se kod motora s paljenjem iskrom, i kod uobičajenih sustava portalnog ubrizgavanja (PFI) i kod sustava s izravnim ubrizgavanjem (DISI), na kritičnim mjestima mogu nakupljati značajne količine taloga. Ti talozi povećavaju potrošnju goriva i uzrokuju veću emisiju ispuha. Nadalje, oni su uzrokom slabijih svojstava vozivosti te smanjuju prosječni vijek trajanja benzinskih motora (slika 3).

Slika 3: Kritični talozi kod PFI i DISI motora

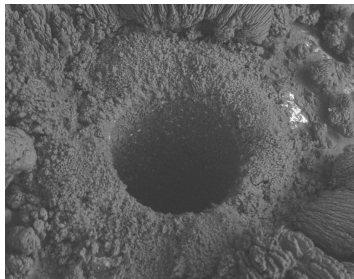
Intake Valve Deposits (IVD)



Cylinder head & intake port



Injection Nozzle of DISI engine

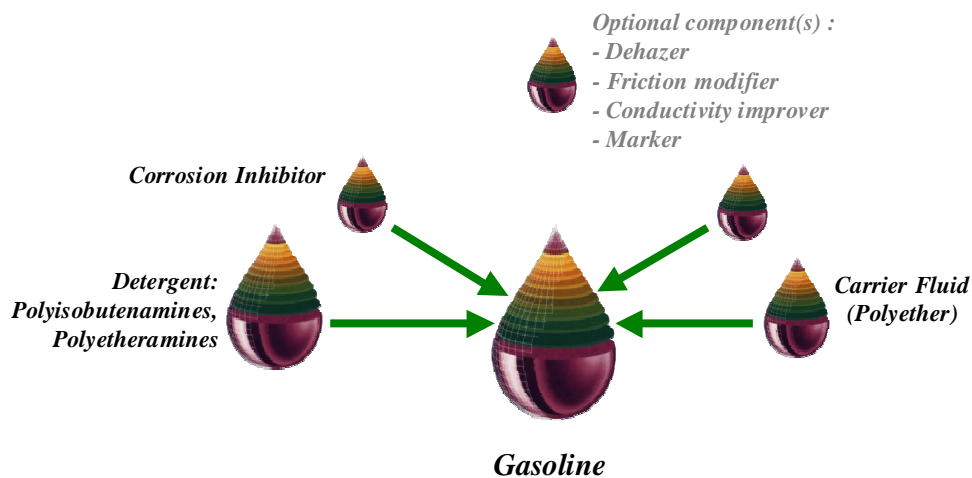


FotoID: 309P0546 AufnahmeVergr: 60 Bemerkung: Lupo Duese 10
410V3/29 200 µm

Talag usisnog ventila, Glava cilindra i usisni otvor, Brizgaljka za ubrizgavanje kod DISI motora

Stoga, u cilju poboljšanja kvalitete motornih benzina, proizvođači automobila, putem povelje WWFC (World Wide Fuel Charter), preporučuju uporabu benzinskih aditiva. Danas na tržištu postoje brojne tehnologije benzinskih aditiva. Međutim, suvremeni benzinski aditivi namijenjeni očuvanju projektiranih performanci motora (GPA), trebaju sadržavati značajnu količinu detergenta većinom u kombinaciji sa sintetičkim nositeljem. Također, prijeko su potrebni i inhibitori korozije kao i otapala radi postizanja određenih uvjeta viskoznosti (slika 4).

Slika 4: Benzinski aditivi za performance

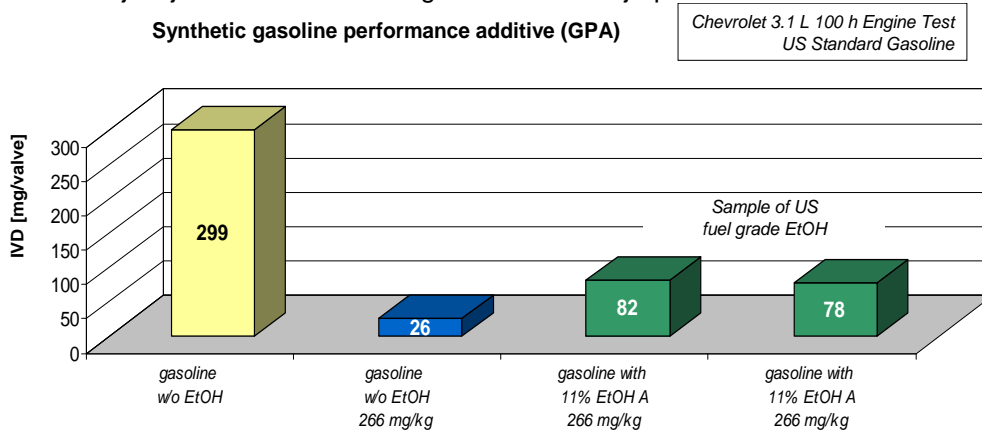


detergenti (polizobutenamini, polieteramini); inhibitori korozije; neobavezne komponente: dodaci za razdvajanje faza, modifikatori trenja, sredstva za poboljšanje vodljivosti i markeri; nositelj (polieteri)

Iskustva s testovima

Iznošenje podataka započeli smo starim rezultatima iz SAD-a gdje je etanol uveden početkom 90-ih. Test na motoru Chevrolet 3.1 L u trajanju od 100 sati pokazao je razliku između korištenja benzina bez i benzina s etanolom za motorna goriva.

Slika 5: Utjecaj etanola za motorna goriva na taloženje-prva iskustva



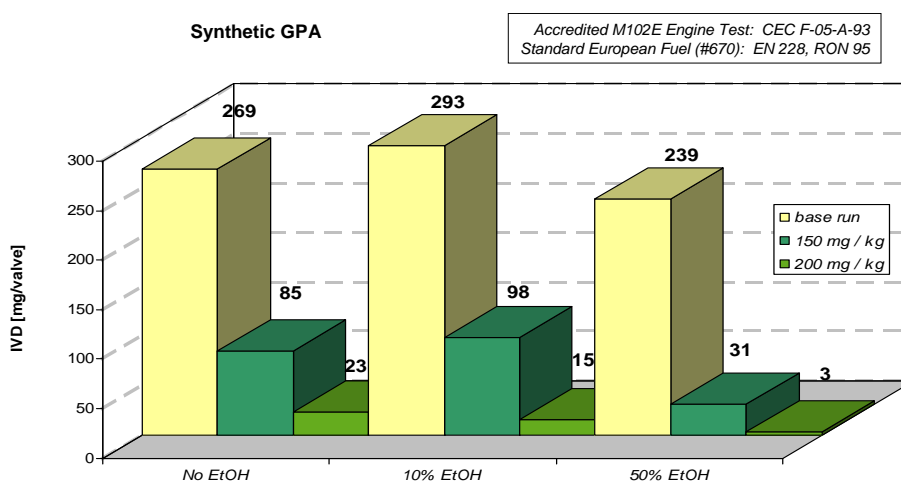
Sintetički benzinski aditivi za performance, 100 h test motora Chevroleta 3.1 L (stand. američki benzin)

Ispitivanjem uz procjenjivanje taloga na usisnim ventilima (IVD–IntakeValve Deposites) ocjenjuje se čistoća usisnog sustava PFI motora (slika 5).

Osnovni benzin bez etanola uzrokuje 299 mg IVD-a po ventilu. Korištenje samo 266 mg/kg sintetičkog GPA gotovo je potpuno spriječilo nastajanje taloga. Međutim, kada je 11 vol % etanola prisutno u benzinu, korist je manje značajna. Konkretno, pronašli smo oko 80 mg IVD-a umjesto 26 mg IVD-a iz čega proizlazi da su se talozi značajno povećali korištenjem američkog etanola za motorna goriva.

Vrijedilo je ispitati uzrokuje li kemijski sastav etanola ovo opterećenje ili je ono samo posljedica nekih kvaliteta etanola za motorna goriva. Stoga smo proveli seriju testova CEC F05-A-93 IVD na motoru Mercedes M102E 2.3L sa smjesama europskog RON 95 benzina i kemijski čistog etanola (99.9 %) (slika 6).

Slika 6: Utjecaj čistog etanola na taloženje

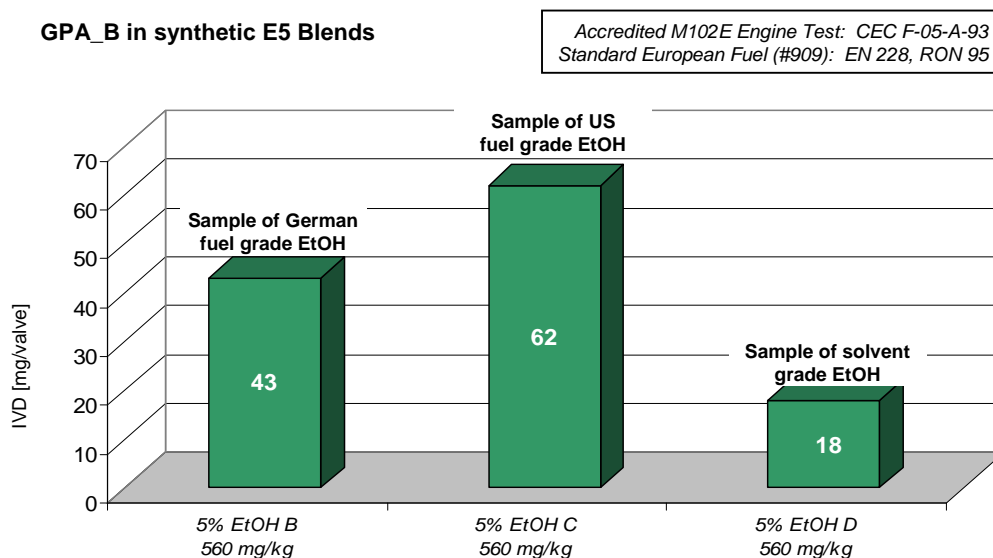


Propisani M102E test motora: CEC F-05-A-93, Standardno europsko gorivo (#670): EN 228, RON 95

Za razliku od slučaja kada je korišteno 50 vol % bioetanola i kada se IVD smanjio, serija uzoraka bez aditiva nije pokazala negativan utjecaj etanola. Ta je tendencija potvrđena testiranjem istih smjesa sa 150 mg/kg i 200 mg/kg. Pri niskim koncentracijama čisti etanol ne utječe na IVD. Smjese bogate etanolom mogu čak smanjiti taloženje.

Nedavno smo testirali tri različite vrste etanola u smjesama europskog RON 95 benzina s 5 vol % etanola (slika 7).

Slika 7: Utjecaj gorivog etanola na taloženje-testirano na E5 benzinu



GPA_B u sintetičkim E5 smjesama

Propisani M102E test motora: CEC F-05-A-93

Standardno europsko gorivo (#909): EN 228, RON 95

Uzorak njemačkog EtOH za motorna goriva

Uzorak američkog EtOH za motorna goriva, Uzorak EtOH otapala

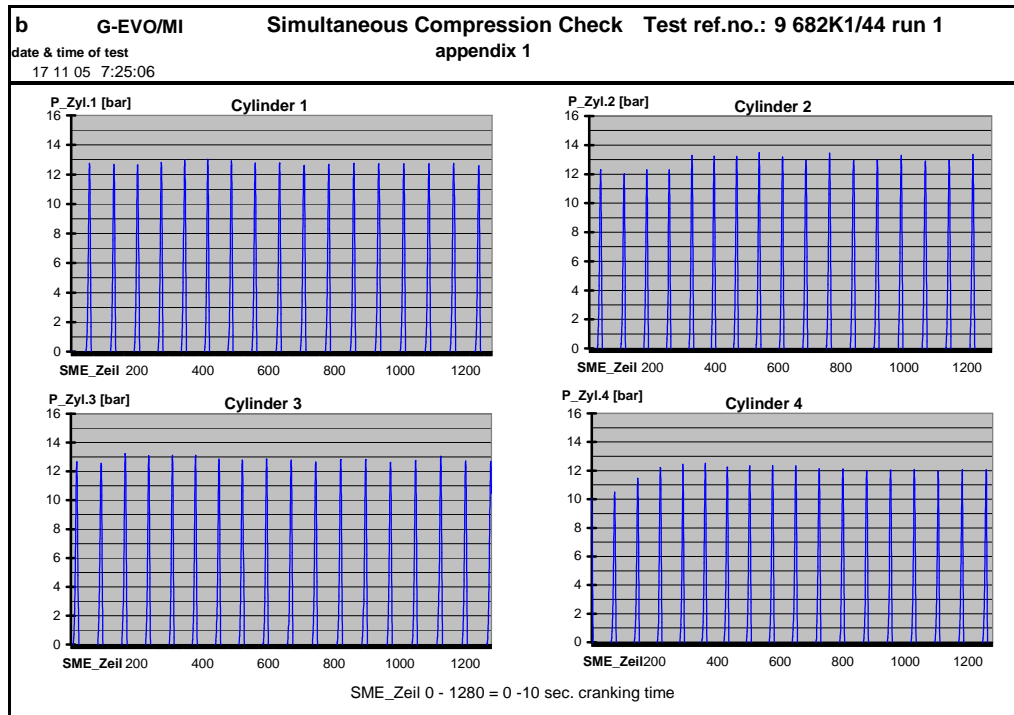
Nakon primjene istog GPA i iste vrste testiranja u svim slučajevima, razlika u IVD-u je očito uzrokovana različitim kvalitetama etanola. Stoga je pretpostavka da će različita obilježja komercijalnog etanola za motorna goriva rezultirati različitim razinama IVD-a.

Možemo zaključiti da neke kvalitete etanola za motorna goriva mogu uzrokovati povećano taloženje. Stoga bi prerađivači mineralnih ulja trebali povećati razinu udjela detergenata. Međutim, intenzivnija obrada dobrog GPA bi trebala nadoknaditi razlike uzrokovane gorivim etanolom.

Ovim smo došli do problema kojim se prerađivači mineralnih ulja ne bave prvenstveno, ali bi ih opskrbljivači aditivima trebali ozbiljno razmotriti. CEC F-16-T-96 test je neštetni test kojim se dokazuje uzrokuju li aditivi zaglavlivanje ventila. Jedan krug ispitivanja uključuje rad motora u trajanju od 2.5 sata uz testirani benzin i hlađenje motora na +5° C tijekom noći. Sljedećeg jutra elektropokretač pokreće motor. U slučaju kada se ventili lagano otvaraju i zatvaraju vidljiva je potpuna

kompresija svih četiriju cilindara. Prolaz testa se smatra uspješnim kada se nakon tri kruga ovakvog ispitivanja ne zaglavi nijedan ventil. U nekim je dijelovima preporučljivo provesti ovakvo ispitivanje na nižim temperaturama, čak i ako to nije prema CEC proceduri. Na primjer, Skandinavija zahtijeva prolaz pri temperaturi od -18°C . Slika 8 je samo primjer kako izgleda prolazni i rezultat. Jasno se vidi da je do kompresije došlo kod svih četiriju cilindara. Nijedan ventil nije zaglavljen. Kompresija kod svih cilindara znači da se ventili otvaraju i zatvaraju bez ikakvih problema.

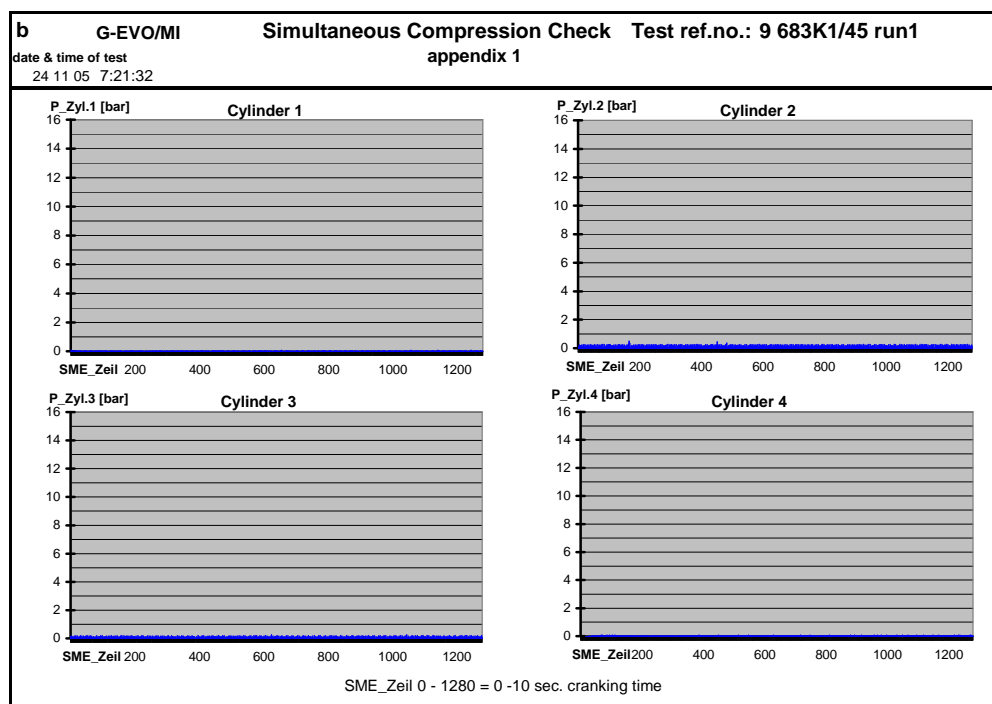
Slika 8: Prolazni rezultat CEC F-16-T-96 testa



Provjera simulirane kompresije

Slika 9 je tipični prikaz neprolaznog rezultata. Svi ventili su se otvorili, ali se nisu zatvorili. Stoga nije moguće izmjeriti kompresiju.

Slika 9: Neprolazni rezultat CEC F-16-T-96 testa



Testirajući GPA_A udvostručivši preporučenu dozu u europskom RON 95 pri -18°C dobili smo čisti prolazni rezultat. Začudo isti aditiv nije prošao test kada je bio ispitivan u smjesi iste serije benzina, ali pomiješan s 5 vol % etanola za motorna goriva. To je bio prvi znak da odobreni aditivi mogu podbaciti zbog loših uvjeta smjesa etanola (tablica 2).

Tablica 2: Utjecaj etanola na zaglavljivanje usisnog ventila, test CEC F-16-T-96 pri -18°C

GPA_A na 800 mg/kg (udvostručena preporučena doza)	Rezultat
njemački Eurosuper bez etanola	ZADOVOLJAVA
švedski Eurosuper s 5 % etanola za motorna goriva	NE ZADOVOLJAVA

Naravno, nadalje nas je zanimalo je li posrijedi učinak kvalitete etanola ili je sve povezano s kemijskim sastavom etanola. Stoga smo proveli CEC F-16-T-96 test na zaglavljivanje usisnog ventila pri -18°C u tri različite E5 smjese koristeći njemački etanol za motorna goriva, američki etanol za motorna goriva i ponovno etanol

otapalo. Kako GPA A nije prošao niti u jednoj od tri smjese, možemo zaključiti da etanol čini test na zaglavljivanje usisnog ventila mnogo težim za prolaz. (tablica 3).

Tablica 3: Utjecaj etanola na zaglavljivanje usisnog ventila, test CEC F-16-T-96 pri -18°C

GPA_A na 800 mg/kg (udvostručena preporučena doza)	Rezultat
njemački Eurosuper s 5% američkog etanola za motorna goriva	NE ZADOVOLJAVA
njemački Eurosuper s 5% njemačkog etanola za motorna goriva	NE ZADOVOLJAVA
njemački Eurosupers 5% etanola otapala	NE ZADOVOLJAVA

Upravo zbog ovih rezultata razvili smo nove benzinske aditive za skandinavsko tržište. Nova formula omogućuje bolju zaštitu od zaglavljivanja ventila i korozije. GPA_B je ponovno ispitan pri -18°C uz udvostručenu preporučenu dozu (tablica 4). Sve E5 smjese su prošle test. Budući da smo svjesni povećanog rizika zaglavljivanja ventila kod smjesa etanola, danas formulu aditiva možemo prilagoditi novim uvjetima.

Tablica 4: Utjecaj etanola na zaglavljivanje usisnog ventila, test CEC F-16-T-96 pri -18°C

GPA_A na 800 mg/kg (udvostručena preporučena doza)	Rezultat
njemački Eurosuper s 5% američkog etanola za motorna goriva	ZADOVOLJAVA
njemački Eurosuper s 5% njemačkog etanola za motorna goriva	ZADOVOLJAVA
njemački Eurosuper s 5% etanola otapala	ZADOVOLJAVA
švedski Eurosuper s 5% etanola za motorna goriva	ZADOVOLJAVA

Poznata je činjenica da etanol za motorna goriva može imati negativan utjecaj na koroziju. Za ocjenu ovog utjecaja obično se koristi protokol ASTM D665 A. Ispitivanje po tom protokolu provodi se pri sobnoj temperaturi (otprilike 20 °C) u trajanju od 5 sati (slika 10).

U seriji testova koja slijedi vidljiva je jaka korozija na uzorku američkog etanola za motorna goriva. Na ovom testu etanol otapalo je neutralno. Iznenaduje činjenica da je njemački uzorak bioetanola poboljšao rezultat. Vjerojatno je ovaj etanol za motorna goriva već aditiviran inhibitorom korozije. Slika 11 pokazuje da 280 mg/kg GPA_B-a omogućuje savršenu zaštitu od korozije kod svih ispitanih benzina osim smjese s američkim etanolom za motorna goriva. Međutim, DIN ocjena ovog uzorka iznosi 2, odnosno B+ prema NACE procjeni, što ide u prilog značajnom poboljšanju.

Povećanjem udjela aditiva na 560 mg/kg rezultati su savršeni (slika 12), napose DIN ocjena koja iznosi 0, odnosno A prema NACE procjeni.

Stoga čak i ako neke kvalitete etanola za motorna goriva povećavaju rizik od korozije, nju je moguće kontrolirati dobrim benzinskim aditivom. Prilagođavanje aditiva omogućuje savršenu zaštitu od korozije.

Slika 10: Utjecaj različitih kvaliteta etanola na koroziju čelika

5 % vol. ethanol - no additive

without EtOH Sample of US fuel grade EtOH Sample of German fuel grade EtOH Sample of solvent grade EtOH



ASTM D665 mod., method A, 5 h,
RT, German Euro-Super &
different ethanol grades

DIN-Rating {BASF-Rating}

3 {3}

3 {7}

0 {1}

3 {3}

5 % vol. etanol-bez aditiva

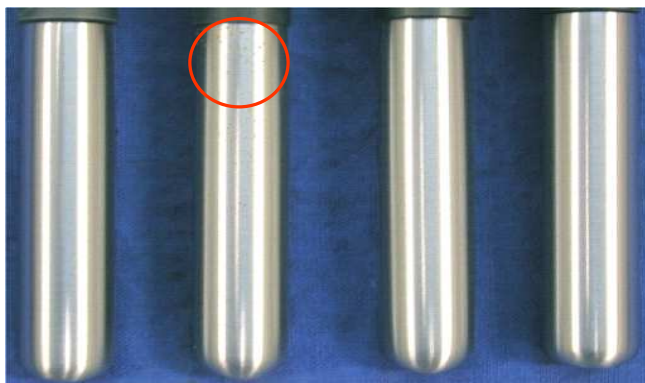
Bez EtOH; Uzorak američkog EtOH za motorna goriva; Uzorak njemačkog EtOH; Uzorak EtOH otapala
ASTM D665 mod., metoda A, 5h, RT, njemački Eurosuper i različite vrste etanola

DIN procjena {BASF-procjena}

Slika 11: Utjecaj različitih kvaliteta etanola na koroziju čelika

**5 % vol. ethanol
280 mg/kg GPA_B**

without EtOH Sample of US fuel grade EtOH Sample of German fuel grade EtOH Sample of solvent grade EtOH



ASTM D665 mod., method A, 5 h,
RT, German Euro-Super & different
ethanol grades

DIN-Rating {BASF-Rating}

0 {1}

2 {2}

0 {1}

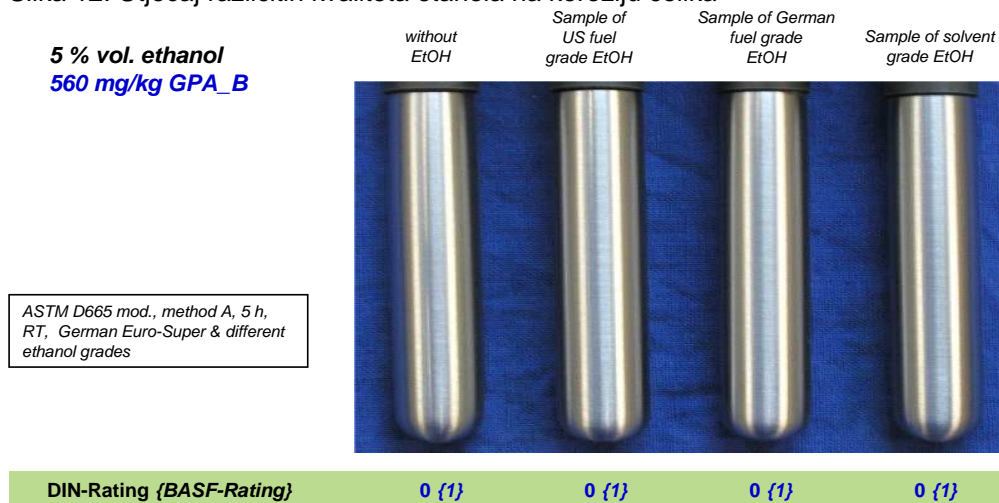
0 {1}

5 % vol. etanol-280 mg/kg GPA_B

Bez EtOH; Uzorak američkog EtOH za motorna goriva; Uzorak njemačkog EtOH, Uzorak EtOH otapala
ASTM D665 mod., metoda A, 5h, RT, njemački Eurosuper i različite vrste etanola

DIN procjena {BASF-procjena}

Slika 12: Utjecaj različitih kvaliteta etanola na koroziju čelika



5 % vol. ethanol-560 mg/kg GPA_B

Bez EtOH; Uzorak američkog EtOH za motorna goriva; Uzorak njemačkog EtOH; Uzorak EtOH otapala
ASTM D665 mod., metoda A, 5h, RT, njemački Eurosuper i različite vrste etanola
DIN procjena (BASF-procjena)

Vrlo ozbiljan problem predstavlja prijenos sulfata na etanol za motorna goriva. Sulfati su nečistoće nastale u procesu fermentacije bioetanola u količini koja iznosi do, na primjer, 10 ppm. Pri tim su koncentracijama sulfati topljivi u etanolu, ali se mogu taložiti kod smjese etanola i benzina. Zbog tog se razloga na američkom tržištu pojavljuju mnogi problemi poput začepjenja filtra na agregatima za prodaju goriva te začepjenja sustava za ubrizgavanje goriva kod automobila (slika 13). Nadalje, raspolažemo dokazima da neke tehnologije aditiva povremeno utječu na začepljenje filtra: amini niske molekularne mase, prisutni kod nekih konvencionalnih aditiva za goriva, potiču nastanak ovog problema. Aditivi koji uopće ne sadrže te amine nemaju negativan, ali ni pozitivan učinak.

Naposlijetku, ali nije zato manje važno, želimo istaknuti probleme vezane za vodu kod smjese etanola. Etanol mijenja polaritet benzina i može ekstrahirati u fazu vode. Rezultat toga je povećana tendencija stvaranja emulzija. Voda ulazi u benzin, a etanol u fazu vode. Ukoliko se koncentracija etanola značajno promijeni, oktanski broj će se smanjiti, a tlak para porasti. U nekim slučajevima to može dovesti do ispadanja fizikalno kemijskih značajki goriva iz propisanih specifikacija! Dakle, kako nam u tome mogu pomoći aditivi? Preporuča se dodavanje aditiva koji poboljšavaju razdvajanje faza. No čak ni savršeno razdvajanje faza neće spriječiti ulazak vode u gorivo, a etanola u vodu. Ovi procesi se kontroliraju termodinamički, a razdvajanje stanja kinetički.

Slika 13: Začepljenje filtra uzrokovano sulfatima



Sulfates in fuel ethanol

create major field problems in U.S.

By Ronald Tharby



op U.S. fuel suppliers and light-duty vehicle original equipment manufacturers (OEMs) gathered for the 2005 Summer ASTM D-02 Meetings in Pittsburgh, Penn., in June. Among the issues tackled at the meeting were major field problems in various U.S. cities (Chicago, St. Louis, Minneapolis and Phoenix) with unleaded gasoline blended with ethanol over the past two years or so.

Some of the problems were described

is understood to have had only a low level of field problems.

The financial impact on motorists was severe. Many of the vehicles involved had V6 engines with Multec M1 (1990-2000) and M2 injectors (2001 to present) in 2000 and 2001 model year vehicles, which were well out of OEM warranty. To restore their vehicles to normal operation, servicing bills ranging from US\$800 to US\$1,000 were incurred. In some cases, a light tap on the side of the injector was enough to free up the ball right away but

Zašto ne dodati emulgatore radi uklanjanja vode iz spremnika i cijevi stvaranjem stabilnih emulzija kod benzina? Osim činjenice da to zahtijeva značajnu količinu dodatnih kemikalija, ovo rješenje može dovesti do ozbiljnih rizika: voda bi dolazila do motora automobila te bi uzrokovala brojne probleme poput korozije sustava za ubrizgavanje goriva. Moguće je da će spremnici biti pročišćeni, a talog će začepliti filtre i sustave za ubrizgavanje goriva. Budući da se spomenuti problemi s vodom ne mogu kontrolirati aditivima, preporučujemo kvalitetno održavanje.

Zaključak

Iskustvo nam govori da neke kvalitete etanola za motorna goriva imaju negativan utjecaj na stvaranje taloga i koroziju čelika. Međutim, ovi se problemi mogu savršeno kontrolirati suvremenim sintetičkim benzinskim aditivima za performance (GPA). Opskrbljivači aditivima trebaju voditi računa o utjecaju etanola na zaglavljivanje ventila, a proizvođači mineralnih ulja trebaju biti svjesni toga. Prijenos vode u benzin i obrnuto treba kontrolirati kvalitetnim rukovanjem i čuvanjem goriva; aditivi samo pospješuju razdvajanje faza. Proizvođači benzina se trebaju pobrinuti za problem začepljenja filtra sulfatima. Pritom opskrbljivači aditivima ne smiju poticati nastanak ovog problema aminskim nečistoćama u svojim proizvodima.

Dakle, možemo zaključiti da ukoliko odaberemo pravi benzinski aditiv za performance, možemo značajno poboljšati primjenska svojstva smjese benzina i etanola.

Literatura/References:

1. ASTM D-4806 "Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasoline for Use as Automotive Spark-Ignition Fuel"
2. "Carbon dioxide recycling with ethanol fuel", CANAMET Technology Centre, Ottawa
3. IFQC, "Legal blending limits of Ethanol in 2005", SAE Fuels & Lubes Meeting, May 13, 2005
4. M.Kiefer, H.Schmidt, H.Schwahn, M.Bergemann, "The Effect of Different Additive Technologies on the Performance of Direct-Injection Engines", 9th Annual Fuels & Lubes Conference, Singapore, Jan 21-24, 2003
5. L.Yang, L.Voelkel, "Recent Experience of Additisation in Biofuels in Europe", 6th Clean Fuels Conference, Beijing, Nov 7-8, 2005
6. Test procedure CEC F-05-A-93, Inlet System Cleanliness with Mercedes Benz M 102 E Engine
7. Test procedure CEC F-16-T-96, Assessment of the Inlet Valve Sticking Tendency of Gasoline Fuels
8. Test procedure ASTM D-665, Rust-Preventing Characteristics of Inhibited Mineral Oil in the Presence of Water
9. R.Tharby, "Sulfates in fuel ethanol create major field problems in U.S.", Fuels & Lubes International, quarter three 2005, p 31-35
10. WWFC (WorldWide Fuel Charter of ACEA, Alliance, EMA and JAMA), Fourth Edition, Sept. 2006

UDK	ključne riječi	key words
621.434-632.5	benzinsko/etanolno mješano motorno gorivo	gasoline/ethanol mixed engine fuel
66.022.3	obrada dodavanjem aditiva	treatment by additives
.002.64	gledište svojstava produkta	product properties viewpoint
665.733.5.035	primjenska svojstva benzina	gasoline application properties

Autori / Authors:

Dr. Ludwig Völkel,
 Dr. Harald Schwahn, harald.schwahn@basf.com,
 Dr. Peter Schreyer,
 Marketing Performance Chemicals for the Automotive and Oil Industry, BASF AG

Primljeno / Received:

07.02.2007.