

Milan Pospíšil, Zlata Mužíková, Gustav Šebor

ISSN 0350-350X

GOMABN 46, 4, 335-3531

Stručni rad / Professional Paper

UDK 621.434-632.5 : 665.733.5.038.3 : 536.423.16 : 536.423.1

SVOJSTVA SMJESA ETANOLA I MOTORNOG BENZINA VEZANA UZ ISPARIVOST I DESTILACIJU

Sažetak

Ova eksperimentalna studija bavi se utjecajem oksidantne smjese (etanol, MTBE, ETBE) na tlak para (RVP) te na destilacijska svojstva (ASTM D86) mješavina benzina.

Ispitan je i učinak sastava ugljikovodika benzinskih mješavina na njihova svojstva vezana uz isparivost i destilaciju.

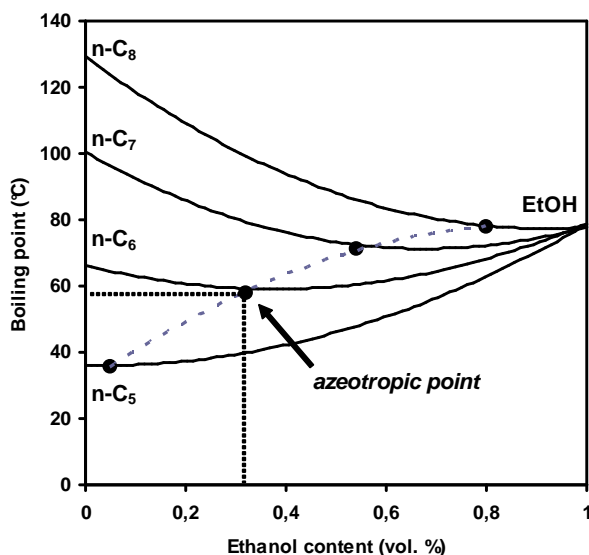
Uz proizvodnju, pohranu, distribuciju i korištenje motornog goriva vezani su brojni tehnički problemi osobito u slučajevima kada goriva sadrže neke biokomponente. Biogoriva pomiješana s benzinom i/ili s dizelskim gorivom mogu utjecati na njihovu kvalitetu, a posljedica toga može biti smanjenje njihove potražnje na tržištu. Miješanjem benzina i etanola može doći do ozbiljnih problema koje je moguće riješiti, poput postojanosti tih mješavina, osjetljivosti na vlažnost zraka te njihove povećane isparivosti.

1. Tlak para smjesa etanola i motornog benzina

Tlak para prema Reidu (RVP) jest osnovni standardizirani parametar vezan za isparivost goriva. Ovaj parametar određuje tlak para nad razinom tekućine pri temperaturi od 100°F (37.8°C) prilikom kojeg omjer volumena para i tekućine iznosi 4:1 (ASTM D 323). RVP vrijednost bi trebala biti dovoljno visoka za pokretanje hladnih motora. Istovremeno bi trebala biti dovoljno niska kako bi jamčila minimalne gubitke prilikom isparavanja u procesu distribucije goriva i u korištenju vozila. Motorni benzin koji se trenutačno koristi u Republici Češkoj zadovoljava EN 228 standard, odnosno RVP u rasponu od 45-60 kPa ljeti i 60-90 kPa zimi. RVP odgovara udjelu benzinskih komponenti s najvećom isparivošću [1], tj. n-butana (350 kPa), izobutana (390 kPa), izopentana (115 kPa) i MTBE (55 kPa). Tijekom proizvodnje RVP se može dobro regulirati količinom udjela C₄ koji se dodaje smjesi benzina.

Dodavanjem alkohola [2] bitno se utječe na tlak para motornog benzina. Tekuće smjese ugljikovodika i polarne smjese (poput alkohola C_1 - C_3) slične isparivosti mogu činiti azeotrope s vrlo niskim vrelištem. U tim je slučajevima tlak para viši nego što bi to bilo prema Raoultovu zakonu. Etanol može stvarati azeotrope s ugljikovodicima vrijući pri temperaturi u rasponu od 30°C do 120°C , tj. o ko 42 - 47°C ispod i/ili iznad vrelišta etanola. Ovaj raspon odgovara vrelištima ugljikovodika oko C_5 - C_8 uz veliku raznolikost izomera i značajki (alkani, olefini, aromatici). Slika 1 prikazuje primjer nastanka azeotropa. Što je više vrelište ugljikovodika, više je i vrelište azeotropa, a udio ugljikovodika u azeotropu je niži. Alkani imaju veći učinak na smanjenje vrelišta azeotropa nego je to slučaj kod aromata slične isparivosti. Vrelišta cikloalkanskih azeotropa se nalaze između alkanskih i aromatskih azeotropa. Stvaranjem tlaka iz oba smjera može se utjecati na nastanak azeotropa. Eteri kao jedni od benzinskih komponenata su relativno nepolarni u usporedbi s alkoholima te stoga oni ne tvore azeotrope [2].

Slika 1: Učinak udjela etanola u smjesi s alkanima na nastanak azeotropa [2].

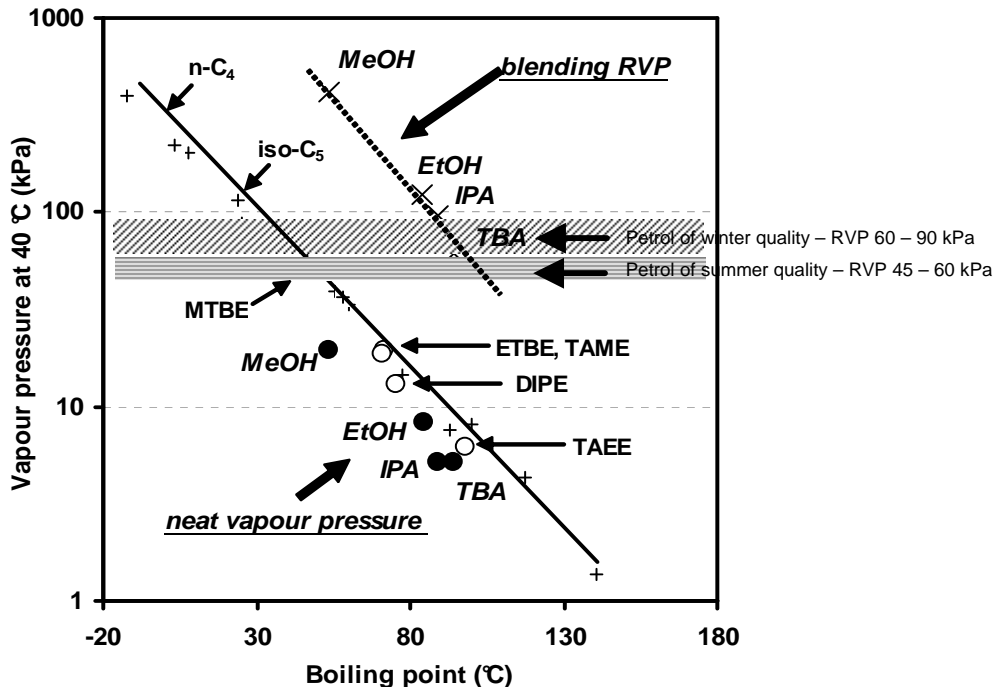


Vrelišta ($^\circ\text{C}$) / Udio etanola (vol. %) /azeotropna točka

Nastanak azeotropa i njegovo niže vrelište se posljedično odražavaju na višu isparivost smjesa etanola i benzina te na njihov viši tlak para. Dok je tlak para određenih alkohola nizak, nastanak azeotropa ima ključni utjecaj na konačnu isparivost smjesa etanola i benzina. Tlakovi para smjese mogli bi stoga biti oko 15-20 puta viši nego kod čistih alkohola [3] čime bi utjecali na isparivost goriva (slika 2).

Stoga bi trebalo izbjegavati spajanje udjela C₄ sa smjesama etanola i benzina, a to se osobito odnosi na kvalitetu goriva ljeti kada je veći utjecaj tlaka para.

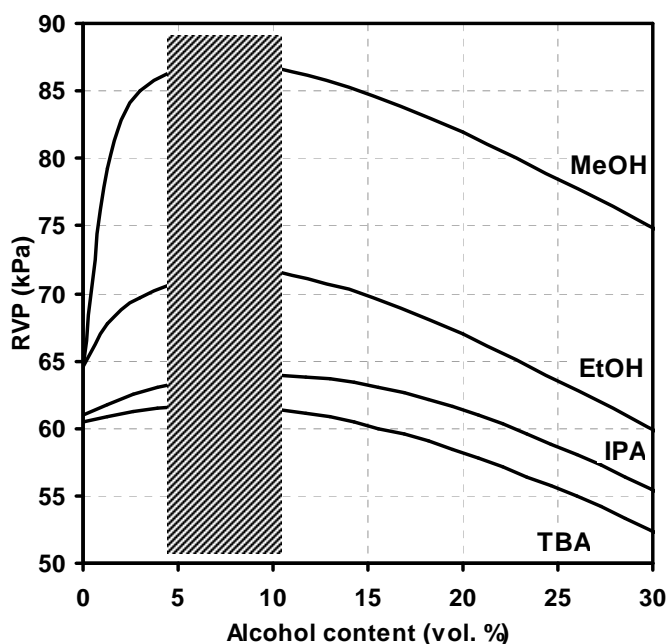
Slika 2: Odnos vrelišta ugljikovodika, etera i alkohola i njihovog tlaka para [1,3]



Najveći porast tlaka para u smjesama etanola i benzina bilježi se pri alkoholnom udjelu od 5-10 vol % (slika 3) [4]. Viši alkoholni udio u smjesama smanjuje RVP vrijednosti. Tlak para od 20-25 vol % smjesa etanola je gotovo isti kao početni benzin. Dakle, motorna goriva s visokim udjelom alkohola (E85, M85) su s obzirom na ispuštanje isparivih sastojaka manje opasna od komercijalnih smjesa etanola i benzina prema EN 228 standardu s alkoholnim udjelom ograničenim na 5 vol % (EtOH) ili 3 vol % (MeOH). Za takve smjese u obzir treba uzeti porast RVP vrijednosti za 5 kPa (5 vol % EtOH) ili oko 20 kPa (3 vol % MeOH).

Drugi problem nastaje miješanjem dvaju benzina s različitim udjelom etanola. Taj se učinak zove učinak miješanja. Na primjer, miješajući dva benzina, jedan s 0 % i drugi s 10 vol % etanola, možemo dobiti smjesu s 5 vol % etanola, međutim konačni tlak para može biti veći nego kod onih početnih benzina. Porast ili druga promjena RVP vrijednosti određuje se omjerom dvaju benzina iz smjese. Učinak miješanja je prikazan na slici 4. Ovo je tipična situacija miješanja dvaju različitih benzina na benzinskoj postaji.

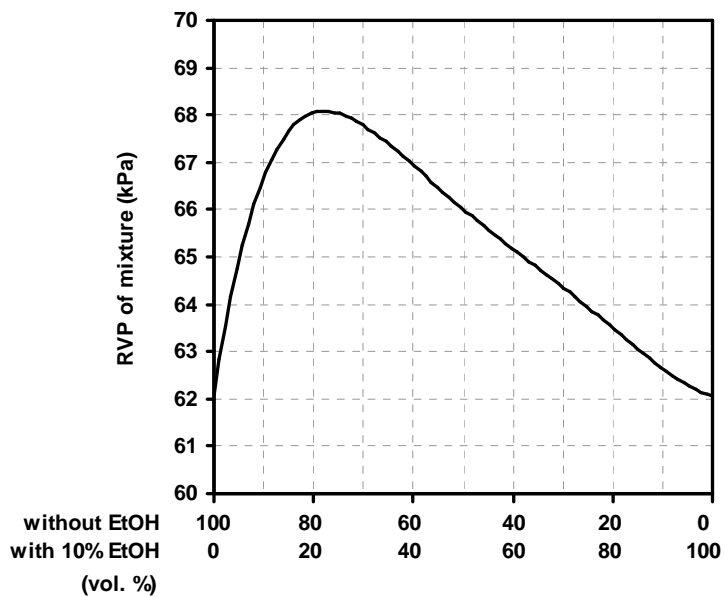
Slika 3: Učinak nekih alkohola na tlak para njihovih smjesa s benzinom [4] (MeOH=metanol, EtOH=etanol, IPA=2-propanol, TBA=t-butanol)



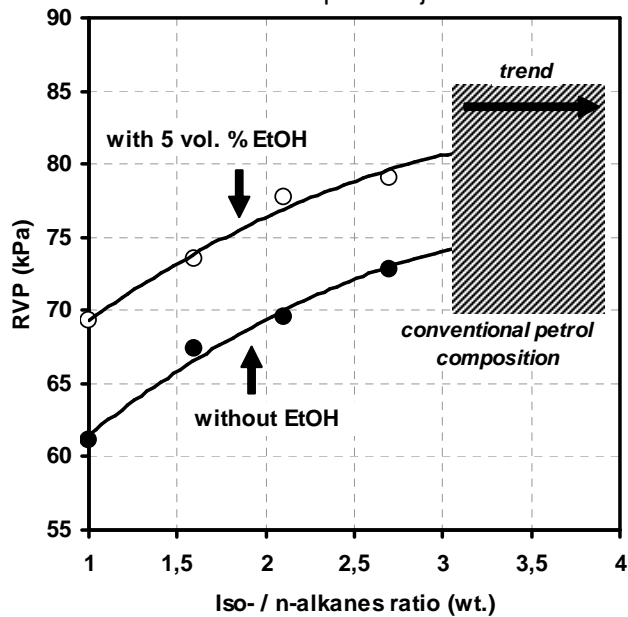
Sa stajališta proizvodnje benzinskih goriva važno je da dodavanje oksigenata, poput MTBE i/ili ETBE, ne povećava tlak para smjesa etanola i benzina. U protivnom, njihova prisutnost može smanjiti RVP vrijednost za 2-3 kPa dodavanjem 5 vol % ETBE u benzin s 5 vol % etanola. Eksperimentalni podaci su prikazani na slici 5.

Slike 6 i 7 prikazuju učinak sastava benzina na tlak para uz prisutnost 5 vol % etanola u benzinskoj smjesi. Slike jasno pokazuju da su trendovi RVP vrijednosti gotovo jednaki neovisno o udjelu etanola. Međutim, vrijednosti RVP-a smjesa etanola i benzina su značajno veće zbog nastanka azeotropa. Na području komercijalnih benzina i njihovog sastava, razlika u tlaku para između etanolskih i neetanolskih benzinskih smjesa su gotovo neovisne o ugljikovodičnom sastavu benzina. Posebna pažnja je posvećena promjenama u omjeru n- i izoalkana (slika 6), kao i omjeru nezasićenih, uključujući aromatske, i zasićenih ugljikovodika (slika 7). U budućnosti trend rastućeg korištenja alkilata treba iskoristiti za proizvodnju benzinskih smjesa. To bi vjerojatno vodilo do djelomičnog porasta tlaka para benzinskih smjesa, a taj učinak će nadalje biti određen korisnošću etanola kod motornih goriva.

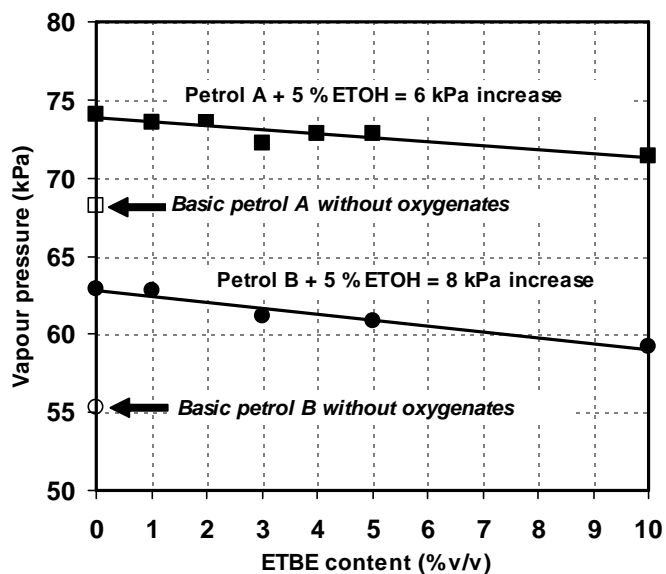
Slika 4: Učinak miješanja i njegov utjecaj na RVP vrijednosti [5]



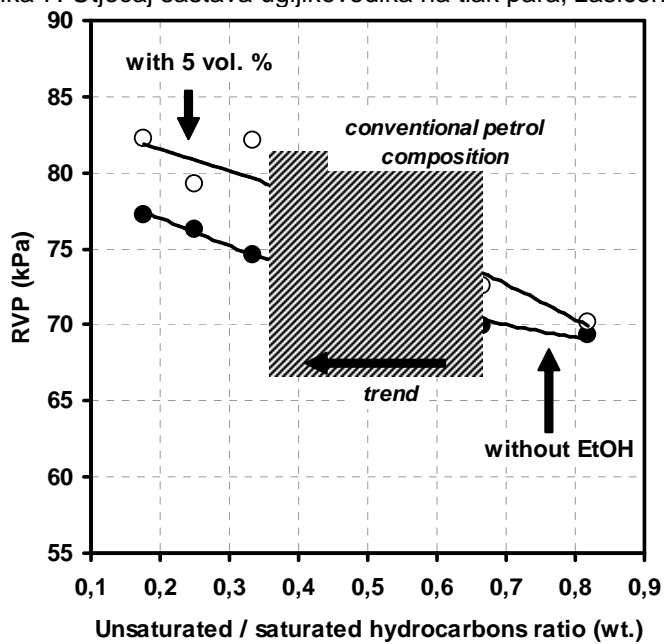
Slika 5: Učinak ETBE na tlak para smjesa etanola i motornog benzina



Slika 6: Utjecaj sastava ugljikovodika na tlak para; n- i izoalkani



Slika 7: Utjecaj sastava ugljikovodika na tlak para; zasićeni i nezasićeni ugljikovodici

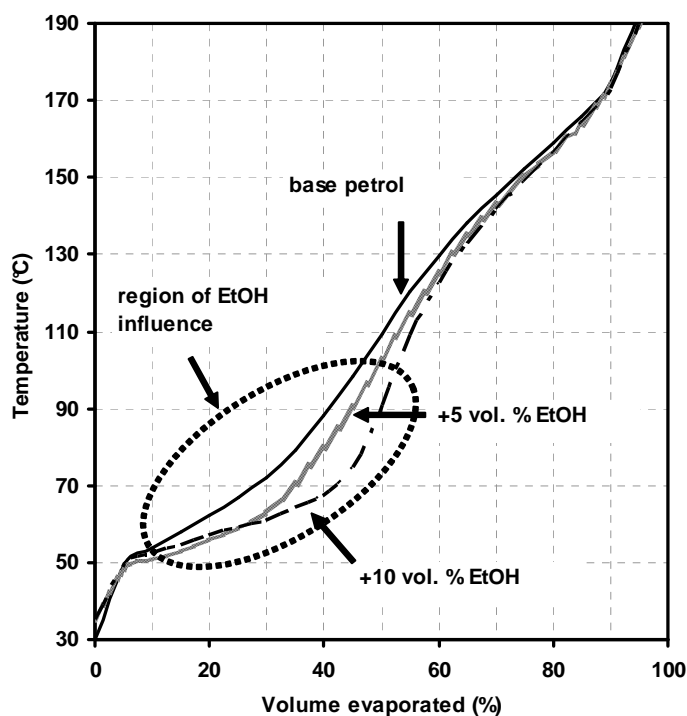


2. Destilacijska svojstva smjesa etanola i motornog benzina

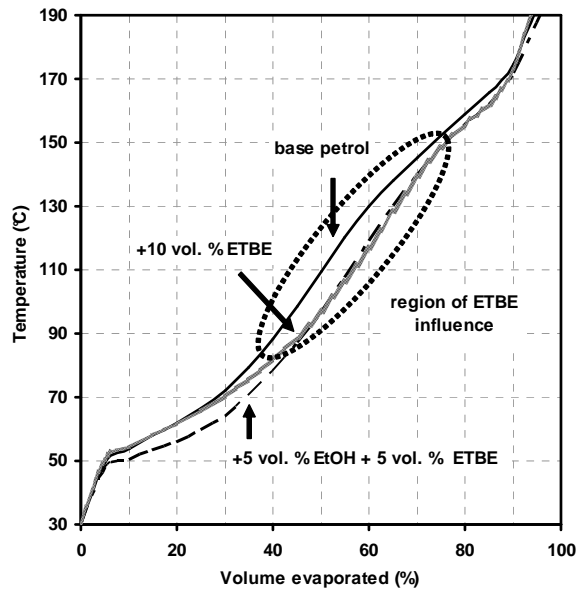
Destilacijski test prema standardu ASTM D 86 predstavlja drugo značajno svojstvo motornih goriva s obzirom na njihovu isparivost. Sa stajališta standarda EN 228, važne parametre predstavljaju početna i završna točka destilacije, a pored toga i točke E70, E100 i E150 koje odgovaraju količini goriva predestiliranog pri temperaturi od 70 °C, 100 °C i 150 °C. Na slici 8 j asno se vidi da etanol bitno utječe na početni dio destilacijske krivulje. Na području od 50-70 °C jasno je vidljiva formacija azeotropskog platoa. Vrlo je važno o toj činjenici voditi brigu prilikom proizvodnje motornih goriva. Porast od oko 5-10 vol % udjela predestiliranog pri 70 °C treba uzeti u obzir zbog u činka etanola u gorivu.

Taj učinak je manji, do 5 vol %, pri većim destilacijskim temperaturama i sadržaju etanola u gorivu do 10 vol % , što prikazuje slika 8.

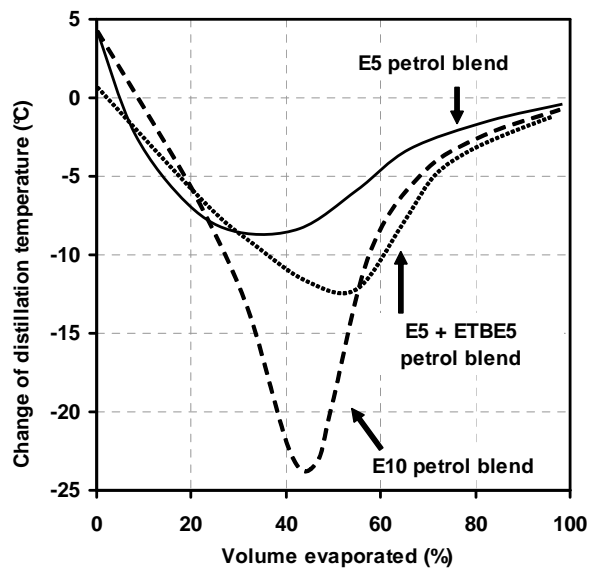
Slika 8: Destilacijska svojstva smjesa etanola i motornog benzina



Slika 9: Destilacijska svojstva benzinskih smjesa s etanolom i ETBE



Slika 10: Utjecaj etanola i ETBE na temperaturu destilacije benzina



Kada je ETBE izmiješan s gorivom kao jedini spoj s kisikom, njegov učinak na destilacijska svojstva vidljiv je jedino na središnjem dijelu destilacijske krivulje na slici 9. Uz prisutnost i ETBE i etanola (5+5 vol %) učinci na destilacijska svojstva goriva se zbrajaju. Slika 9 prikazuje da se destilacijska krivulja mijenja na širokom području destiliranog goriva (10-70 vol %) i širokom području destilacijske temperature (50-150 °C). Slika 10 prikazuje promjene destilacijskih svojstava benzina s etanolom i ETBE uspoređujući ga s običnim benzinom. Potrebno je naglasiti da značajno smanjenje vrelišta oko 5 °C i više u širokom destilacijskom rasponu treba uzeti u obzir prilikom miješanja etanola i drugih spojeva s kisikom u benzinsko gorivo.

3. Zaključak

Miješanje etanola s motornim benzinom će uskoro biti obvezatno što će bitno utjecati na svojstva isparivosti i značajke destilacije motornih goriva. Proizvođači goriva trebaju prihvatiti ovu situaciju te učiniti potrebne tehnološke preinake kojima će utjecati na isparivost motornih goriva sa ciljem održavanja tlaka para goriva unutar granica određenih standardom EN 228. Unutar EU ne može se očekivati nikakvo popuštanje glede trenutanih strogih ograničenja, za razliku od američkog tržišta gdje je prihvaćen tzv. "1 psi waiver". Korisnost udjela C₄ pri proizvodnji benzina će se najvjerojatnije ograničiti, a takva situacija također može utjecati na strukturu proizvoda rafinerija goriva.

Zbog učinka miješanja mogući su problemi unutar mreže distribucije goriva te na benzinskim postajama. Na tim mjestima obično dolazi do miješanja smjesa etanola i motornog benzina sa "čistim" ugljikovodičnim gorivima.

Zahvala

Ovaj rad je napisan uz potporu kompanije Ceska rafinerska a.s. i Ministarstva obrazovanja Republike Češke kao projekt br. MSM 6046137304.

UDK	ključne riječi	key words
621.434-632.5	specifikacija benzinsko/etanolnih mješanih goriva	specification for gasoline/ethanol blended fuels
665.733.5.038.3	etil-tert-butil-eter	ethyl-tertiary-butyl-ether
536.423.16	Reid, tlak para	Reid vapour pressure
536.423.1	destilacijska krivulja	distillation curve

Literatura:

1. <http://www.epa.gov/Athens/learn2model/part-two/onsite/sparcproperties.htm>
2. MOSTECKÝ J., HÁLA S., KURAŠ M., POPL M.: Analýza uhlovodíkových surovin, SNTL/ALFA, Prag, 1984.
3. GOMEZ J. a kol.: An Overview of the Use of Oxygenates in Gasoline, California Air Resources Board, 1998 (www.arb.ca.gov/fuels/gasoline/pub/oxyrprt.pdf).
4. PUMHREY J.A.: Vapour pressure measurements and predictions for alcohol-gasoline blends, Fuel, 79, 2000, pp.1405-1411.
5. PRAKASCH CH.: Use of higher than 10 vol% ethanol/gasoline blends in gasoline powered vehicles, for Transportation System Branch Air Pollution Prevention Directorate Environment Canada, 1998 (<http://www.ec.gc.ca/cleanair-airpur/CAOL/transport/publications/ethgas/ethgastoc.htm>).