

Zlata Mužíková, Milan Pospíšil, Jaroslav Černý, Gustav Šebor, Ivan Zdražil

ISSN 0350-350X

GOMABN 47, 1, 34-53

Prethodno priopćenje

UDK 621.434-631.4 : 66.061.14 : 536.76 : 543.81 : 66.022.362

PODNOŠENJE VODE MJEŠAVINA BENZINA I ETANOLA

Sažetak

Ispitana je tolerancija vode etanol-benzinskih mješavina različita sastava (etanol, eteri, aromati, olefini). Temperature stvaranja pare, kao i odvajanje benzina u dvije faze izmjerene su eksperimentalno. Provedena je i simulacija dugoročne stabilnosti skladištenja etanol-benzinskih mješavina.

1. Uvod

Od 1. siječnja 2007. dodavanje biokomponenti (etanola, ETBE-a, FAME-a) u komercijalno proizveden benzin i/ili dizelsko gorivo postaje obvezatno za sve proizvođače i uvoznike motornih goriva u Češkoj Republici. Ova mjera proizlazi iz Direktive 2003/30/EC Europskoga parlamenta i Vijeća za promicanje korištenja biogoriva ili drugih obnovljivih goriva za prijevoz. U skladu s važećom normom kakvoće EN 228, sadržaj etanola u benzinu ograničen je na 5 % vol, iako se uvelike raspravlja o povećanju na 10 % vol u bliskoj budućnosti. Dodavanje etanola u benzin može utjecati na sljedeća fizičko-kemijska svojstva motornog benzina:

- isparljivost (svojstva vezana uz tlak para i destilaciju),
- oktanski broj,
- topivost u vodi,
- kompatibilnost s materijalima izradbe,
- vrijednost zagrijavanja.

Neka se svojstva etanola znatno razlikuju od onih benzinskih ugljikovodika. Naime, riječ je o polarnu karakteru etanola i njegovoj visokoj sklonosti ka vodi (za razliku od ugljikovodika, etanol se savršeno miješa s vodom) [1]. Etanol stoga znatno poboljšava topivost vode u ugljikovodičnome gorivu. To je nadasve korisno i poželjno svojstvo (npr. sprječavanje zamrzavanja sustava za gorivo), no međutim, sposobnost zadržavanja vode u topivu stanju u mješavinama benzina i etanola uvelike ovisi o temperaturi. Smanjenje temperature goriva ispod određene razine dovodi do odjeljivanja vodene faze, u koju se prebacuje glavni dio etanola iz mješavine goriva. Posljedica je toga značajno opadanje kakvoće benzina – dio sadržaja kisika nestaje, pada oktanska vrijednost i mijenja se isparljivost [2]. Tako korištenje benzinsko-etanolskih mješavina može običnim potrošačima uzrokovati

daleko više problema od motornoga goriva bez etanola, u kojemu odijeljena voda ne predstavlja osobit rizik promjene kakvoće benzina.

Probleme koji se odnose na nisku stabilnost benzinsko-etanolskih mješavina, proizvođači i distributeri motornih goriva moraju žurno riješiti, kako bi spriječili negativnu reakciju javnosti na biospojeve kao standardni dio motornih goriva.

2. Topivost vode u benzinsko-etanolskim mješavinama

Visoka topivost vode u benzinsko-etanolskim mješavinama goriva pod utjecajem je polarnoga karaktera etanola i njegove sposobnosti stvaranja vodikovih mostova. Etanol bi praktično trebao biti bez sadržaja vode (maks. 0,3 % vol vode, prema češkoj normi CSN 66 0810), kako bi ga se namiješalo u benzin. Međutim, etanol je izrazito hidroskopičan pa stoga lako upija vodu iz vlažnosti zraka, npr. za vrijeme dnevnoga disanja spremnika. Topivost vode u mješavinama pod utjecajem je:

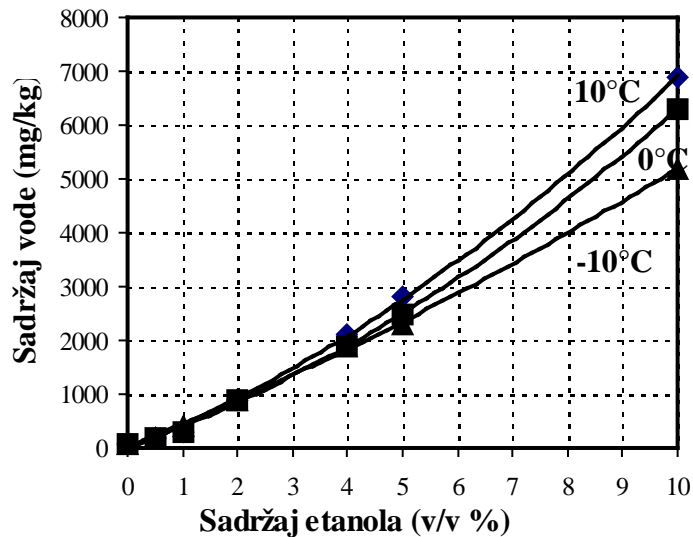
- temperature,
- sadržaja etanola,
- ugljikovodičnoga sadržaja osnovnog benzina (sadržaja aromatika ili olefina),
- sadržaja drugih oksigenata (suotapala).

Glavni utjecaj na topivost vode u benzinsko-etanolskim mješavinama goriva imaju sadržaj etanola i promjena temperature [1]. Povećanje sadržaja etanola u benzinu utječe na povećanje topivosti vode u mješavini goriva nelinearnim putem (v. sliku 1). Topivost vode u benzinu koji sadrži 10 % v/v etanola (E10) približno je 2,5 puta veća u usporedbi s gorivom koje sadrži svega 5 % v/v etanola (E5). Topivost vode linearno se smanjuje s opadanjem temperature te je vidljivija kod mješavine goriva E10 negoli kod one E5. Opadanje temperature s 10 °C na -10 °C izaziva smanjenje topivosti vode od približno 30 % rel za mješavinu goriva E10 i/ili približno 14 % za onu E5 (v. sliku 2). Stoga promjena temperature (npr. razlika između dnevne i noćne temperature), odnosno, promjena sadržaja etanola (npr. u slučaju miješanja različitih vrsta benzina) može izazvati učinak odjeljivanja faza. U ljetnome i/ili zimskome razdoblju "sigurnosni" bi sadržaj vode u mješavini goriva E5 trebao biti ispod 2000 ppm w/w. Sadržaj vode otopljene u benzinu koji sadrži ugljikovodike ili MTBE jedino ne prelazi granicu vrijednosti od 60 ppm w/w.

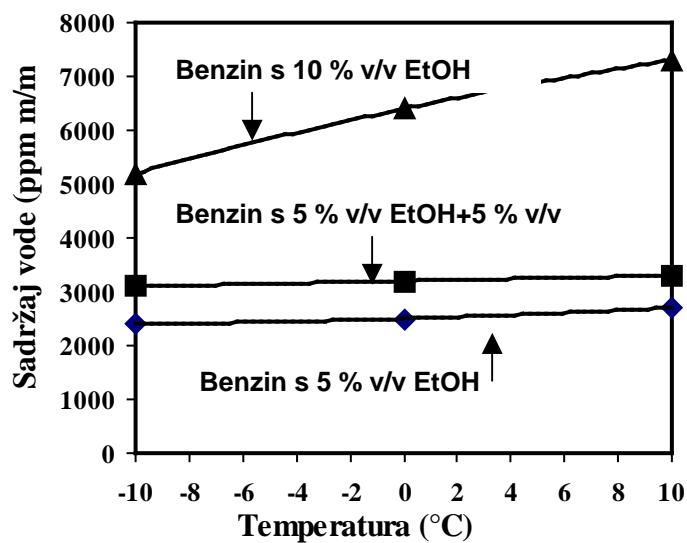
Topivost vode u benzinsko-etanolskim mješavinama goriva također može biti i pod utjecajem ugljikovodičnoga sastava osnovnog benzina [1,3-5]. Zahvaljujući postojanju π -veza u molekuli, aromati i olefini lako bi se miješali s vodom, u usporedbi sa zasićenim ugljikovodicima. Međutim, provedena eksperimentalna mjerenja nisu pokazala osobit utjecaj sastava ugljikovodika na topivost vode. Moguće razlike eksperimentalnih vrijednosti nisu prešle standardnu pogrešku analitičnoga utvrđivanja vode. Topivost vode u mješavini goriva raste kao posljedica drugih spojeva sa sadržajem kisika (tzv. suotapala), koji se mogu dodati u benzin zajedno s etanolom do maksimalnog sadržaja kisika od 2,7 m/m %. Primjerice, dodatak 5 % v/v ETBE-a u mješavinu goriva E5 povećava topivost vode pri 10 °C za približno 600 ppm, m/m (v. sliku 2).

Na osnovi navedenih činjenica, nužno je mješavine benzina i etanola zaštititi od uzimanja vlažnosti zraka za vrijeme njihove pohrane i distribucije, kao i poštivati moguću slobodnu sposobnost mješavine goriva s obzirom na topivost vode pri zadanim uvjetima (sadržaj etanola i ostalih suotapala, temperatura).

Slika 1: Utjecaj etanola namiješanoga u benzin na topivost u vodi benzinsko-etanolskih mješavina



Slika 2: Utjecaj temperature na topivost u vodi benzinsko-etanolskih mješavina³



3 Odjeljivanje faza benzinsko-etanolskih mješavina

U praksi je uvriježeno sposobnost benzinsko-etanolskih mješavina za zadržavanjem određene količine vode utvrđivati kao temperaturu odjeljivanja faza prema normi ASTM D6422. Prije točke odjeljivanja faze, redovito je jasno vidljiva još jedna točka, u kojoj se pojavljuje zamućenje mješavine [2]. Uzorak s određenim sadržajem vode postupno se hladi a formacija zamućenja prati pri utvrđenoj temperaturi. Nakon te temperature slijedi točka odjeljivanja faza i/ili stvaranje kristala leda [6]. Ima slučajeva u kojima odjeljivanje faza nije jasno vidljivo te se može pokazati teškim utvrditi ga. S druge strane, formacija zamućenja u uzorku redovito je vrlo indikativna te nema problema s utvrđivanjem njene točke. Najčešći su uzroci odjeljivanja faze razlike u dnevnoj i noćnoj temperaturi. Još jednu mogućnost pruža namješavanje benzina s azeotropnim etanolom i/ili namješavanje benzinsko-etanolskih mješavina s različitim sadržajem.

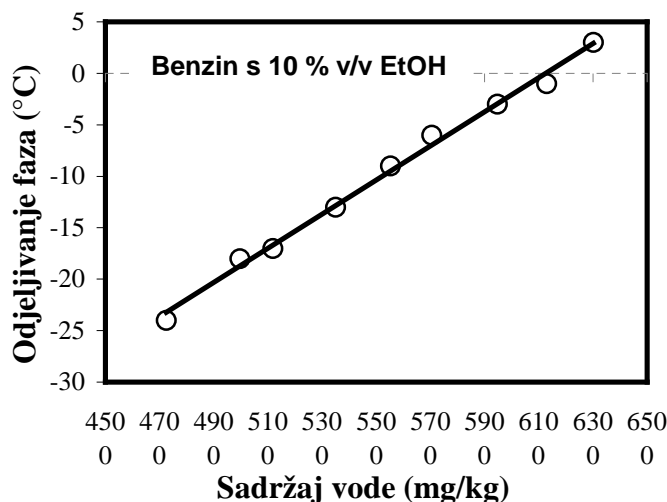
Temperatura odjeljivanja faza tako može ovisiti o sadržaju etanola i vode u mješavini, dok dodatne čimbenike tvore npr. ugljikovodični sastav ili pak sadržaj suotapala u mješavinama [2,7,8]. Održavanjem sadržaja vode konstantnim, smanjuju se temperature točke zamućivanja kao i odjeljivanja faza, s povećanjem sadržaja aromatskih i olefinskih ugljikovodika u benzinu (tablica 1). Razlika od 20 % v/v u sadržaju aromatskih+olefinskih spojeva može imati učinak od približno 10 °C na temperaturu odjeljivanja faza. Povećana količina etanola u mješavinama jasno je smanjila temperaturu odjeljivanja faza, istovremeno održavajući sadržaj vode konstantnim. Stoga, kada je potrebno miješati ugljikovodični benzin s benzinsko-etanolskom mješavinom, mješavina koja tako nastane imat će smanjeni sadržaj etanola, radi čega se odjeljivanje faza može dogoditi na višoj temperaturi negoli kod izvorne mješavine benzina i etanola. Pri konstantnom sadržaju etanola, temperatura odjeljivanja faza spušta se uslijed smanjenja sadržaja vode. Kada je temperatura odjeljivanja faza -27 °C za gorivo E10 s 5600 ppm v vode, za isto gorivo s 2200 vode temperatura odjeljivanja faza spušta se ispod -30 °C. Kod goriva E5 s istih 2200 ppm vode, temperatura odjeljivanja faza ponovno je oko -27 °C (tablica 1).

Tablica 1: Utjecaj sastava benzinsko-etanolskog goriva na odjeljivanje faza

EtOH (vol %)	Olefini (vol %)	Aromati (vol %)	Točka zamućenja (°C)	Odjeljivanje faza (°C)	Sadržaj vode (ppm m/m)
5	5	26	-2	-19	2300
5	5	36	-13	-27	2200
5	15	26	-14	-25	2200
5	15	36	-15	-27	2200
10	5	26	-10	-18	5600
10	5	36	-14	-21	5600
10	15	26	-19	-27	5500
10	15	36	-19	-27	5500

Temperatura pojave zamućenja linearno raste s povećanjem sadržaja vode. Ovaj je odnos prikazan na slici 3. Primjerice, kod hlađenja mješavine E10 sa sadržajem vode od 6200 ppm (ravnoteža zasićenja pri 0°C) za 10°C, zamućenje se javlja zbog slabije topivosti vode već kod 6000 ppm (slika 3). Ako zanemarimo utjecaj sadržaja goriva, jednadžbu utvrđivanja temperature odjeljivanja faza možemo dobiti na temelju linearne regresije na slici 3 za mješavine benzina i etanola s 10 % etanola.

Slika 3: Utjecaj vode na temperaturu odjeljivanja faza za benzin

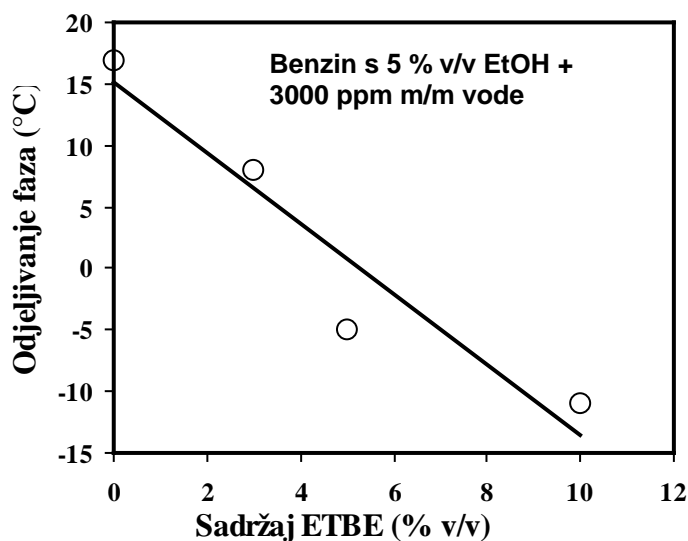


Suotapala mogu smanjiti temperaturu odjeljivanja faza [9,10]; npr. 5 % v/v ETBE-a u benzinskoj mješavini s 5 % v/v etanola može smanjiti temperaturu odjeljivanja faza za čak 20 °C, v. sliku 4.

Na osnovi eksperimentalnih podataka, moguće je zaključiti kako se sniženje temperature odjeljivanja tehnički može postići:

- povećanjem sadržaja aromatskih i/ili olefinskih ugljikovodika u benzinu; to, međutim, nije u skladu s najnovijim trendovima povećavanja količine ne-aromatskih ugljikovodika u gorivima namijenjenim vozilima
- dodavanjem oksigenata (MTBE, ETBE, viših alkohola) u količini unutar ograničenja kisika za motorne benzine namijenjene vozilima od 2.7m/m %
- smanjenjem pritjecanja vlage u pohrambene spremnike i distribucijske sustave; valja uvažavati tehnološku disciplinu te na minimum smanjiti "disanje" spremnika.

Slika 4: Utjecaj ETBE-a u gorivu E5 na točku zamućenja



4. Izdvajanje etanola iz mješavina benzina putem vode

Odjeljivanje faza mješavina benzina praćeno je nepoželjnom pojavom, izdvajanjem etanola u sloj vode. Poradi gubitka etanola, valja očekivati znatno pogoršanje kakvoće benzina, uglavnom smanjenje oktanskoga broja, kao i korozivno djelovanje odijeljene vodene faze na unutarnju metalne površine pohrambenih spremnika i/ili linije sustava goriva automobila. Nakon odjeljivanja vodenoga sloja, sadržaj je vode otopljene u fazi ugljikovodika uglavnom niži od vrijednosti koja odgovara stanju zasićenja goriva, dok sadržaj vode u organskoj fazi dodatno opada, ovisno o količini odijeljenoga vodenoga sloja [11,12]. Izdvajanje etanola u vodeni sloj uglavnom je ireverzibilni proces. Povratno otapanje etanola i vode u ugljikovodičnu fazu teorijski bi trebalo nastupiti pod posve iznimnim uvjetima [13]. Količina etanola kao posljedica izdvajanje u vodeni sloj uglavnom je pod utjecajem:

- omjera vodenoga i ugljikovodičnoga sloja,
- sadržaja etanola u benzinu,
- ugljikovodičnoga sastava benzina,
- temperature (u manjoj mjeri),
- sadržaja suotapala

Količina etanola koju je moguće izdvojiti u vodeni sloj uglavnom ovisi o sadržaju etanola u mješavini goriva, kao i količini slobodne vode, koje je u izravnome doticaju s mješavinom. U tablici 2, uspoređuju se razmjerni gubitci etanola iz mješavina goriva u situaciji kada je gorivo u izravnome doticaju s 0,5 ili 1 % v/v slobodne vode.

Tablica 2: Utjecaj koncentracije etanola i količine slobodne vode u mješavini benzina na gubitke etanola

Početni sadržaj EtOH (% vol)	Gubici EtOH iz mješavine benzina (rel %)	
	0,5 % vol vode	1 % vol vode
5	11	20
10	16	28

Visok sadržaj aromata i olefina u benzinu ukazuju na blag učinak suotapala te smanjuju na minimum količinu izdvojenoga etanola (v. tablicu 3).

Tablica 3: Utjecaj sastava ugljikovodika na količinu etanola dobivenu iz mješavine goriva E10 i 1 % vol slobodne vode

Olefini+aromati (% vol)	Gubici EtOH nakon 1. izdvajanja (rel %)	Gubici EtOH nakon 2. izdvajanja (rel %)	Gubici EtOH nakon 3. izdvajanja (rel %)
5+25=30	31	63	77
5+35=40	27	57	72
15+25=40	28	55	71
15+35=50	24	51	71

Zamjetniji učinak na smanjenje količine etanola izdvojenog iz mješavina benzina jest onaj suotapala koja sadrže kisik. Primjerice, kombinacija 5 % v/v ETBE-a i 5 % v/v etanola pozitivno utječe na smanjenje gubitaka etanola izdvojenog u vodeni sloj za približno 10 % rel, u usporedbi s mješavinom benzina i etanola koja ne sadrži ETBE (v. tablicu 4).

Tablica 4: Utjecaj sadržaja ETBE-a na količinu etanola dobivenu iz mješavine goriva E5 i 1 % vol vode

Sadržaj EtOH/ETBE (vol %)	Gubici EtOH nakon 1. izdvajanja (rel %)	Gubici EtOH nakon 2. izdvajanja (rel %)	Gubici EtOH nakon 3. izdvajanja (rel %)
5/0	37	60	74
5/3	32	55	70
5/5	27	50	64
5/10	23	42	57

Stupanj izdvajanja etanola ovisi o načinu postupanja mješavinom benzina i etanola. Za vrijeme intenzivna mućkanja tekućine, do vrlo brzoga prelaženja etanola u vodenu fazu dolazi već unutar prvih 10 minuta. Ako mješavina ostane mirna, ravnoteža faza uspostavlja se unutar približno tjedan dana. Ako se mješavina goriva uzastopce ne izlaže doticaju sa slojem slobodne vode, gubitak etanola u primarnoj mješavini benzina ne prelazi 30 % rel. Međutim, trostruko izdvajanje rezultira

gubitkom 70 % rel etanola, odnosno svega 1,5 % v/v etanola ostaje u mješavini, za razliku od prvobitnih 5 % v/v. Takav benzin ne udovoljava normiranoj vrijednosti oktanskoga broja.

5. Ostali oksigenati kao suotapala

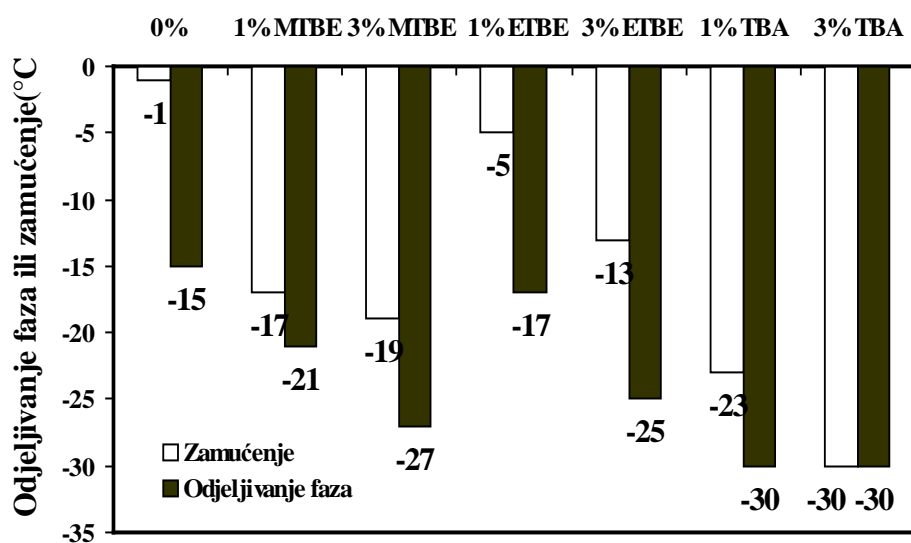
Osim etanola, postoji još oksigenata koji se mogu namiješati u benzin kao suotapala. Međutim, sadržaj kisika u mješavini valja držati ispod granice od 2,7 m/m %. Suotapala se mogu namiješati u benzin s ciljem [14]:

- bolje topivosti vode u mješavini benzina i etanola
- smanjenja temperature odjeljivanja faza
- smanjenja količine etanola koji može prijeći u vodenu fazu
- boljega ponašanja benzina u smislu tlaka para.

U literaturi se nerijetko spominju i preporučuju napose sljedeća suotapala:

- razgranati viši alkoholi (TBA, IBA, IPA) obično u omjeru 1:1 s etanolom [2]
- viši alifatski alkoholi (1-heksanol, dekanol) [15]
- eteri (DIPE, TAME, MTBE) [9,14]
- određen učinak suotapala pokazuju također i neki aromatski ugljikovodici.

Slika 5: Utjecaj suotapala na odjeljivanje faza u gorivu E5



Utjecaj nekih suotapala na odjeljivanje faza eksperimentalno je ispitan, a rezultati prikazani na slici 5. I tako, s obzirom na ograničenja kisika u gorivima namijenjenim vozilima, oko 5 vol %v/v MTBE ili ETBE, odnosno oko 4 % v/v TBA; oko 3 % v/v IPA, može se naknadno namiješati u benzin s 5 % v/v etanola. Kod 10 % v/v etanolskih mješavina, suotapalo TBA pokazalo se vrlo učinkovitim. Neki rezultati postignuti s tim suotapalom, također su prikazani na Slici 5. TBA je već u niskoj koncentraciji od 3 % v/v smanjio točku zamucenja ispod $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, u odnosu na početnih $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Koncentracija vode u tome eksperimentu bila je čak 6000 ppm. Eteri kao suotapala (MTBE, ETBE) manje su učinkoviti. Pod istim je eksperimentalnim uvjetima njihov učinak bio daleko manji (v. sliku 5). Učinak ETBE-a na izdvajanje etanola u vodenoj fazi prikazan je u tablici 4 za mješavine benzina s 5 % v/v etanola i različitim sadržajem ETBE-a.

Oksigenati korišteni kao suotapala u mješavinama benzina i etanola trebali bi udovoljavati zahtjevima norme EN 228. Uz to, trebaju zadovoljiti još neke zahtjeve, vezane uz:

- dobro miješanje sa svim sastavnim dijelovima benzina,
- topivost u vodi, koja bi trebala biti što je moguće manja,
- minimalna azeotropna formacija s ugljikovodicima; nisko vrelište azeotropa može izazvati povećanje tlaka para mješavina benzina i etanola.

Svi ovi zahtjevi postavljeni oksigenatima nisu kompatibilni s metanolom [1], dok bi se, s druge strane, vrlo perspektivnima, kao oksigenati, mogli pokazati neki eteri.

6. Zaključak

Zbog visoke polarnosti etanola i njegova slaganja s vodom potrebno je na minimum smanjiti doticaj benzinskih mješavina s vodom i vlagom iz zraka za vrijeme njihove pohrane i distribucije. Stoga, promjenom temperature, odjeljivanje faza benzinsko-etanolske mješavine postaje stvarno te se u spremniku javlja sloj vode i etanola. To izaziva značajno smanjenje sadržaja etanola u mješavini goriva te gubitak kakvoće benzina (smanjenje vrijednosti oktanskoga broja).

Korištenje nekih spojeva koji sadrže kisik preporuča se i za poboljšanje fazne stabilnosti benzinsko-etanolskih mješavina (odn. smanjenje temperature odjeljivanja faza). Najbolji učinak ima primjena t-butanola (TBA) kao suotapala. Međutim, također se preporuča ETBE, koji se može dobiti iz bioetanola te ga se zato smatra biospojem. Slabo slaganje ETBE-a s vodom može se smatrati i prednošću za korištenje upravo toga etera u mješavinama benzina.

U ovome trenutku, probleme koji se odnose na unaprijeđenje pohrambene i distribucijske stabilnosti benzinsko-etanolskih mješavina valja prioritetno rješavati.

Zahvala

Ovaj rad su poduprli tvrtka Ceska rafinerska a.s. te Ministarstvo obrazovanja Češke Republike, dokument br. 6046137304.

Literatura

- [1] Thshiteya R.M *et al.*: Properties of alcohol transportation fuels, Alcohol Fuel Reference 1, 1991, www.hawaii.gov/dbedt/ert/afw.html
- [2] Menrad H., König A.: Alkoholkraftstoffe, Springer-Verlag/Wien, 1982.
- [3] Stadelman I.: Extraction of alcohols from gasoline using Solid Phase Microextraction. <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-05192001-114455/unrestricted/Thesis.pdf>
- [4] Letcher T.M., Bricknell B.C.: Phase equilibria for (an alkanol+hept-1-yne+water) at temperature 298,15K. J. Chem. Thermodynamics, 25, 1183-1187, 1993.
- [5] Recommended Liquid-Liquid Equilibrium Data.Part 2.Unsaturated Hydrocarbon-Water Systems, J. Phys. Chem. Ref. Data, 33(2), 579-591, 2004.
- [6] Korotney D.: Water Phase Separation in Oxygenated Gasoline, www.epa.gov/otaq/regs/fuels/rfg/waterphs.pdf
- [7] French R., Malone P.: Phase equilibria of ethanol fuel blends. Fluid Phase Equilibria, 228–229, 27–40, 2005.
- [8] Gramajo de Doz M. B. *et al.*: Water Tolerance and Ethanol Concentration in Ethanol-Gasoline Fuels at Three Temperatures. Energy & Fuels, 18, 334-337, 2004.
- [9] Zhongjuan P., Chen J.: Measurement of liquid liquid equilibria for quaternary mixtures of water, ethanol, diisopropylether and toluen, Chem. J. Internet, 6(12), 2004. www.chemistrymag.org
- [10] Cionová E., Kittel H.: Bioethanol as a component of automotive fuels, AUTOTEC 2004 „Modern fuels and lubricants“, Brno, Czech Republic, 2004(In Czech). www.cappo.cz
- [11] Stephenson R.M.: Mutual solubilities: Water –Ketones, Water-Ethers and Water-Gasoline-Alcohols. J. Chem. Eng. Data, v37, 80-95, 1992.
- [12] Powers S.E., Heermann S.E.: Potencial Ground and Surface Water Impacts, Volume 4, Chapter 2: A Critical Review: The Effect of Ethanol Gasoline in the Fate and Transport of BTEX in The Subsurface, 1999. www.erd.llnl.gov/ethanol/etohdoc/vol4/chap02.pdf
- [13] Hammel-Smith C. *et al.*: Issue Associated with the Use of Higher Ethanol Blends (E17-E24), Technical Report, National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-510-32206, 2002. www.nrel.gov
- [14] Lojkásek M., Růžička Jr. V: Solubility of water in blends of gasoline, methanol and a solubilizer, Fluid Phase Equilibria, 71, 113-123, 1992.
- [15] Osten D.W., Sell N.J.: Methanol-gasoline blends: blending agents to prevent phase separation. Fuel, 62, 268-270, 1983.

UDK	ključne riječi	key words
621.434-631.4	benzinsko/etanolno miješano motorno gorivo	gasoline/ethanol mixed engine fuel
66.061.14	otopina tekućina	solution of liquids
536.76	separacija vodene faze	water phase separation
543.81	kontaminacija vodom	contamination by water
66.022.362	stabilnost otopine	solution stability

Autori

Zlata Mužíková, Milan Pospíšil, Jaroslav Černý, Gustav Šebor, Ivan Zdražil
Department of Petroleum Technology and Petrochemistry, Institute of Chemical
Technology, Technická 5, 16628 Prague, Czech Republic

Primljeno

12.7.2006.