

BUDE Bu-DIESEL?

Ing. Daniel BRATSKÝ, CSc., Ing. Martina SLEZÁČKOVÁ, Ing. Dušan STACHO

SLOVNAFT VÚRUP, a. s., Vlčie hrdlo, 820 03 Bratislava

Slovenská republika

e-mail: daniel.bratsky@vurup.sk, martina.slezackova@vurup.sk, dusan.stacho@vurup.sk
tel.: +421 2 4055 8938, +421 2 4055 2705, ++421 2 4055 6705, fax: +421 2 4524 6276
http://www.vurup.sk

Úvod

Neobnoviteľné zdroje energie (ropa, uhlie, zemný plyn, urán), ktoré sa v prírode vytvorili za milióny rokov sú dnes spotrebúvané rýchlym tempom. Zásoby ropy, ale aj iných fosílnych palív sú obmedzené a pri súčasnej úrovni spotreby budú vyčerpané v priebehu relatívne veľmi krátkeho času. Najkritickejšia situácia sa javí práve v zásobách ropy. Ropa je dnes najdôležitejším zdrojom paliva na svete. Je ťažiskovým palivom nielen v doprave, ale využíva sa aj pri výrobe tepla a elektrickej energie. Výhody ropy spočívajú v tom, že má vysokú energetickú hustotu, je flexibilná a v doprave zatiaľ nemá prakticky konkurenciu. So zvyšujúcim sa počtom obyvateľov rastie spotreba ropy, stále viac ľudí sa uchádza o čoraz menšie zásoby, rastie energetická závislosť mnohých krajín od dovozu ropy a narastá produkcia škodlivín, ktoré majú za následok stále vyššie emisie skleníkových plynov. Zmenšujúce sa zásoby fosílnych palív, poškodzovanie životného prostredia ale aj zdravia ľudí si vyžaduje zamyslieť sa nad zmenou súčasného stavu.

Riešením tejto situácie sú obnoviteľné zdroje energie, ktoré sú schopné zabezpečiť udržateľný rozvoj spoločnosti a navyše pri ich používaní sú čistejšie pre životné prostredie ako fosílna palivá. Obnoviteľné zdroje energie, ktorých základom je slnečné žiarenie – biomasa, vodná, veterná a slnečná energia, sú schopné pokryť spotrebu všetkých druhov energie. Pri hľadaní nových zdrojov energie napr. alternatívneho obnoviteľného zdroja energie pre dopravu sa pozornosť v súčasnosti sústreďuje na biomasu. Je dôležitou surovinou na výrobu etanolu, metanolu, bioplynu ale aj butanolu, ktorý sa stal aj predmetom tejto štúdie.

V rámci laboratórnych testov sa sledovali vlastnosti motorovej nafty s prídavkom n-butanolu v závislosti od jeho obsahu. Súčasťou výskumu boli aj motorové skúšky zmesi motorovej nafty a butanolu orientované na zloženie výfukových plynov, merania dymivosti dieselového motora a spotreby paliva, merania výkonu, krútiaceho momentu a akcelerácie vozidla.

1 Butanol verzus etanol

Gasohol (zmes 10 % etanolu a 90 % benzínu) v súčasnosti používa ako palivo viac ako 35 krajín sveta vrátane USA, Kanady a Francúzska. V Brazílii automobily s upraveným motorom fungujú na čistý alkohol už niekoľko rokov [1]. Etanol si našiel uplatnenie aj v kombinácii s motorovou naftou. V USA je motorová nafta s obsahom 7 až 15 % obj. etanolu komerčne dostupná ako palivo s názvom E-DieselTM alebo O2DieselTM [2]. Tak ako má používanie etanolu svoje pozitíva, má aj svoje negatíva, ktoré súvisia s jeho vlastnosťami – odparovaním hlavne v letných mesiacoch, spôsobuje problémy s enormným nárastom tlaku pár, pohlcuje vodu, s touto skutočnosťou je spojený jeho korozívny charakter ako aj jeho odmiešanie zo zmesi s automobilovým benzínom alebo motorovu naftou. So stabilitou etanolu resp.

bioetanolu v palive sa zaoberal už ne jeden výskumný tím. Stabilita etanolu v zmesi s automobilovým benzínom [3] alebo motorovou naftou [1, 4, 5, 6, 7, 8] je ovplyvnená teplotou a obsahom vody.

V súčasnosti sa veľmi často diskutuje práve o týchto problémoch spojených s prídavkom bioetanolu do automobilového benzínu a motorovej nafty. Riešením týchto problémov môže byť n-butanol, ktorý sa môže vyrábať z rovnakých poľnohospodárskych plodín ako bioetanol. „Prvá generácia“ biobutanolu sa v dnešnej dobe vyrába z kukurice, ale aj z cukrovej repy a cukrovej trstiny. Doterajším tzv. ABE (Acetón-Butanol-Etanol) fermentačným procesom vzniká navyše acetón (28 %) a etanol (14 %) [9]. Pri nových výkonnejších procesoch acetón a etanol nevznikajú a výťažnosť butanolu je vyššia. Kukurica zpracovaná na biobutanol dáva celkovo až o 42 % viac energie ako pri fermentácii na bioetanol. Z jednej tony kukurice možno vyrobiť až 230 litrov bioetanolu alebo až 380 litrov biobutanolu. Pretože technológia výroby biobutanolu sa podobá technológii výroby bioetanolu, súčasné výrobné kapacity na výrobu bioetanolu sa môžu prevádzkovať bez retrofitu aj pri výrobe biobutanolu. Napríklad v anglickom Wisingtone sa vyrába 30 tisíc ton biobutanolu ročne z cukrovej repy v zariadení na výrobu bioetanolu [10]. „Druhá generácia“ biobutanolu (predpokladaný nástup do praxe v roku 2010) bude predstavovať výrobok vyrábaný novým biotechnologickým procesom, s vyšším stupňom premeny na biobutanol pomocou biokatalyzátorov. Ako suroviny sa popri cukrovej repe, cukrovej trstine a kukurici používajú pšenica, kasava, jačmeň, slama, tráva a rýchlo rastúce celulózoové zdroje [10].

Biobutanol má až o 31 % vyšší energetický obsah a podieľa sa takmer 95 % na energii biopaliva na rozdiel od bioetanolu (75 %). Palivo s biobutanolom je bezpečnejšie vďaka nižšej tenzii pár ako bežné benzíny alebo palivo s bioetanolom, menej sa odparuje najmä v letnom období, nespôsobuje problémy s enormným nárastom tlaku pár. Biobutanol na rozdiel od bioetanolu nepohlcuje vodu, zamŕza až pri teplote $-89\text{ }^{\circ}\text{C}$ a teda bez rizika korózie a oddeľovania vody môže byť prepravovaný potrubnými systémami. Ako látka prírodného charakteru je biobutanol dobre biologicky odbúrateľný a nepredstavuje nebezpečenstvo pre životné prostredie [10].

Prednosťou biobutanolu (butanol-1 alebo n-butanol) je, že na rozdiel od bioetanolu sa môže pridávať do benzínu vo vyššej koncentrácii, 10 % obj. pri európskych benzínoch a 11,5 % obj. pri amerických benzínoch, v budúcnosti až 16 % obj. a to bez modifikácie motora. Taktiež je overené, že sa dá jazdiť aj na čistý biobutanol. V roku 2005 sa dokonca v USA konala prvá demonštrácia schopnosti jazdiť so 100 % biobutanolom z kukurice na automobile s neupraveným motorom (priemerná spotreba biobutanolu bola 9,8 l/100 km) [10]. Keďže v rámci väčšiny štúdií sa skôr pozornosť orientuje na bioetanol v kombinácii s benzínom, vynára sa otázka, či je možné použiť biobutanol aj v kombinácii s motorovou naftou. Podľa niektorých úvah sa môže pridávať aj do motorovej nafty. Je len na odborníkoch a výskumných tímoch, aby biobutanol nebol iba náhradou bioetanolu v benzíne, ale aby bol náhradou bioetanolu aj v motorovej naftě.

2 Laboratórne a motorové skúšky – materiály a metódy

Pre laboratórne i motorové skúšky bol použitý bezvodý n-butanol (99,83 % m/m, obsah vody 204 mg/kg) a „fosilná“ motorová nafta arktickej triedy 1 (EN 590), ktorej vlastnosti sú uvedené v [11] (tab. 2, motorová nafta „B“).

Pre laboratórne skúšky boli pripravené modelové zmesi, ktoré obsahovali od 5 do 90 % V/V n-butanolu vo fosilnej motorovej naftě. Okrem vybraných skúšobných metód podľa EN 590 boli skúšky taktiež rozšírené aj o internú metodiku stability (rozfázovania) vzoriek pri postupnom ochladzovaní z teploty $+20$ na $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ s gradientom $-5\text{ }^{\circ}\text{C}/1$ hodina.

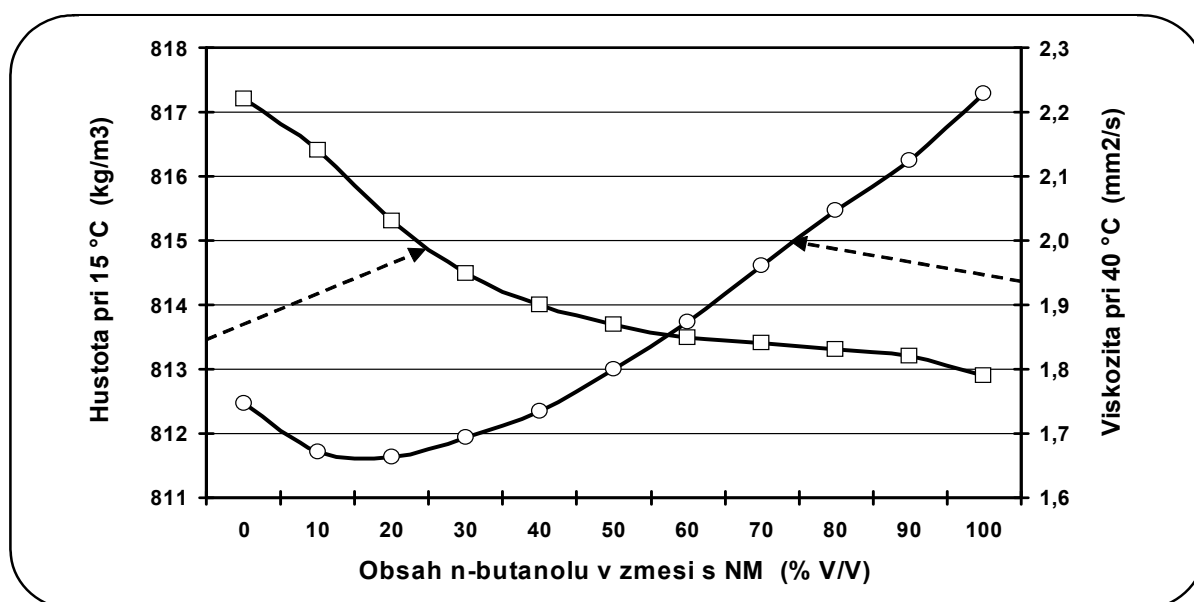
Súčasťou tohto testu bolo sledovanie teploty vzniku zákalu, ako aj hodnotenie vzorky pri jej uložení po dobu 24 hodín pri teplote $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Motorové skúšky fosilnej motorovej nafty a jej zmesí s n-butanolom (5, 10, 15, 20 a 30 % V/V), ktorých cetánové číslo bolo prídavkom 2-etylhexylnitratu upravené na hodnotu 55, boli vykonané na automobile Škoda Octavia s motorom 1.9 SDi (1896 cm^3) na valcovom dynamometri. Skúšky boli vykonané podľa interných pracovných postupov.

3 Vyhodnotenie experimentálnych výsledkov

3.1 Laboratórne skúšky

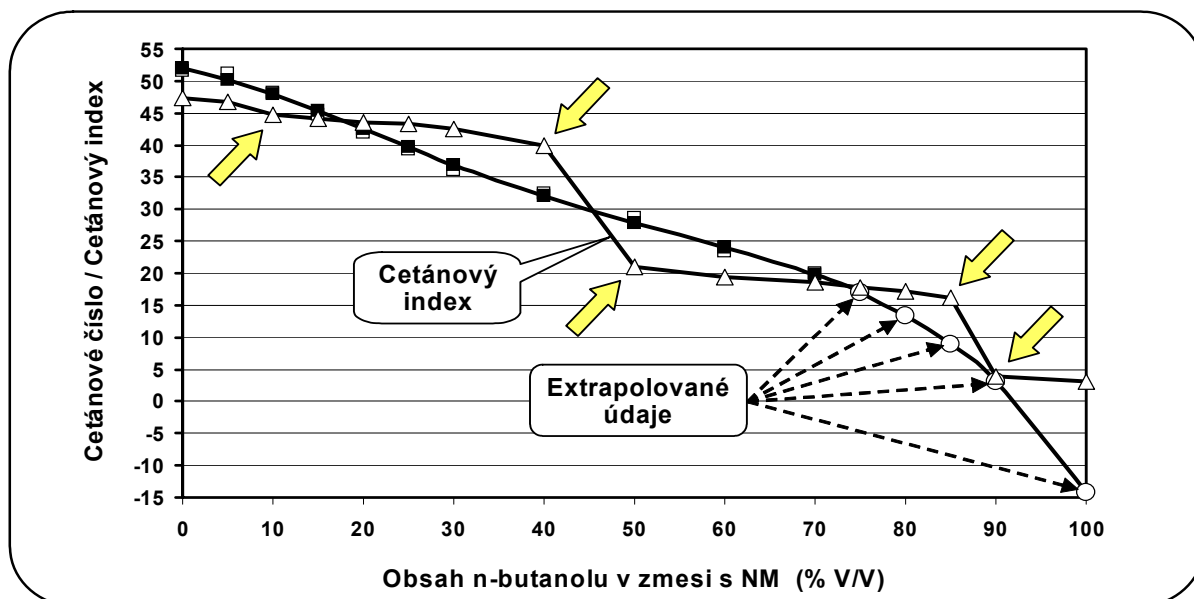
Vplyv obsahu n-butanolu na hustotu pri $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ jeho zmesí s fosílnou motorovou naftou je znázornený na obr. 1. Je zrejmé, že u zmesí dochádza k objemovej kontrakcii, ktorá dosahuje najväčšiu hodnotu v prípade 40 % V/V n-butanolu. Obdobné nelineárne správanie sa možno pozorovať aj v prípade kinematickej viskozity pri $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, avšak minimum závislosti tejto veličiny sa nachádza pri 20 % V/V n-butanolu.



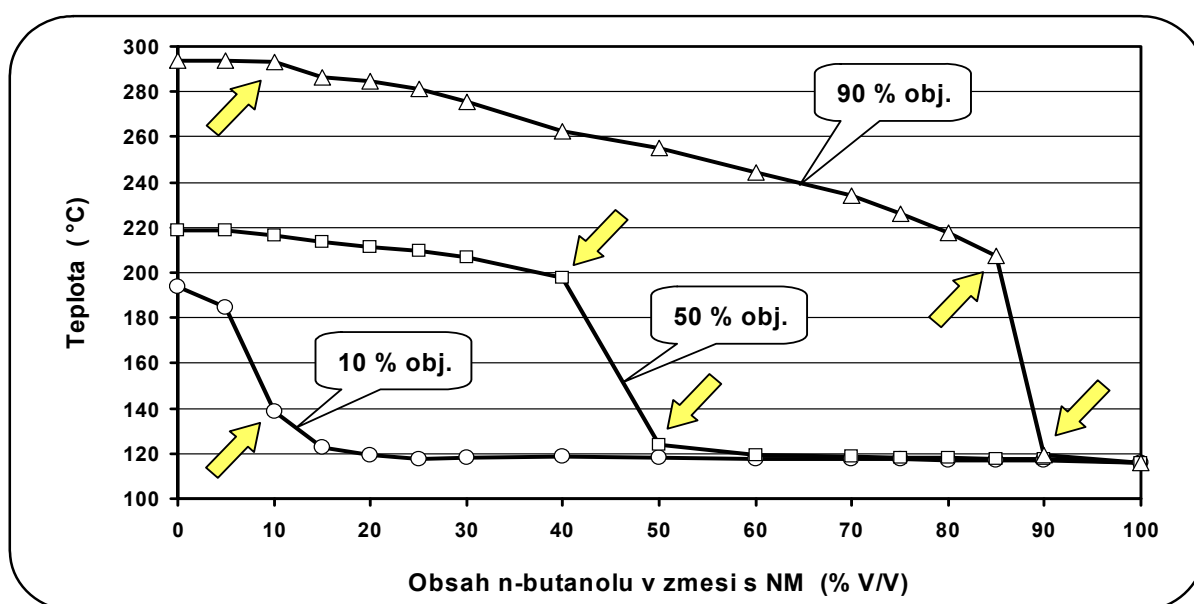
Obr. 1 Hustota a viskozita zmesí n-butanolu a motorovej nafty

Cetánové číslo zmesí n-butanol+motorová nafta (obr. 2) sa štandardnou motorovou skúškou podľa ISO 5165 podarilo stanoviť iba do obsahu 70 % V/V n-butanolu v zmesi. U ďalších zmesí, ako aj samotného n-butanolu, bolo cetánové číslo pod hranicou skúšobnej metódy ($< 19,3$). Namerané údaje boli použité pre určenie polynomickeho matematickeho vzťahu, extrapoláciou ktorého boli vypočítané aj tie údaje, ktoré nebolo možné experimentálne stanoviť. Pomocou tohto vzťahu bolo vypočítané aj cetánové číslo n-butanolu, hodnota ktorého je $-14,1$. Na závislosti cetánového indexu od obsahu n-butanolu v zmesi (obr. 2), ktorý bol vypočítaný podľa ISO 4264, možno pozorovať 5 pomerne výrazných zlomov. Ich existencia súvisí s obdobnými zlomami na priebehu závislosti 10, 50 a 90 % V/V-ného bodu destilačných kriviek modelových zmesí (obr. 3).

Po vyhodnotení výsledkov internej metodiky nízkoteplotnej stability pri postupnom ochladzovaní z teploty $+20$ na $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ možno konštatovať, že u žiadnej zmesi n-butanol +motorová nafta nedošlo k rozfázovaniu, dokonca ani k vytvoreniu zákalu. Ten bol pozorovaný (pri -16 až $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$) iba v tých prípadoch, keď obsah vzorky obsahovali 200 až 300 mg/kg vody.



Obr. 2 Vplyv obsahu n-butanolu v zmesi s motorovou naftou na cetánové číslo a cet. index

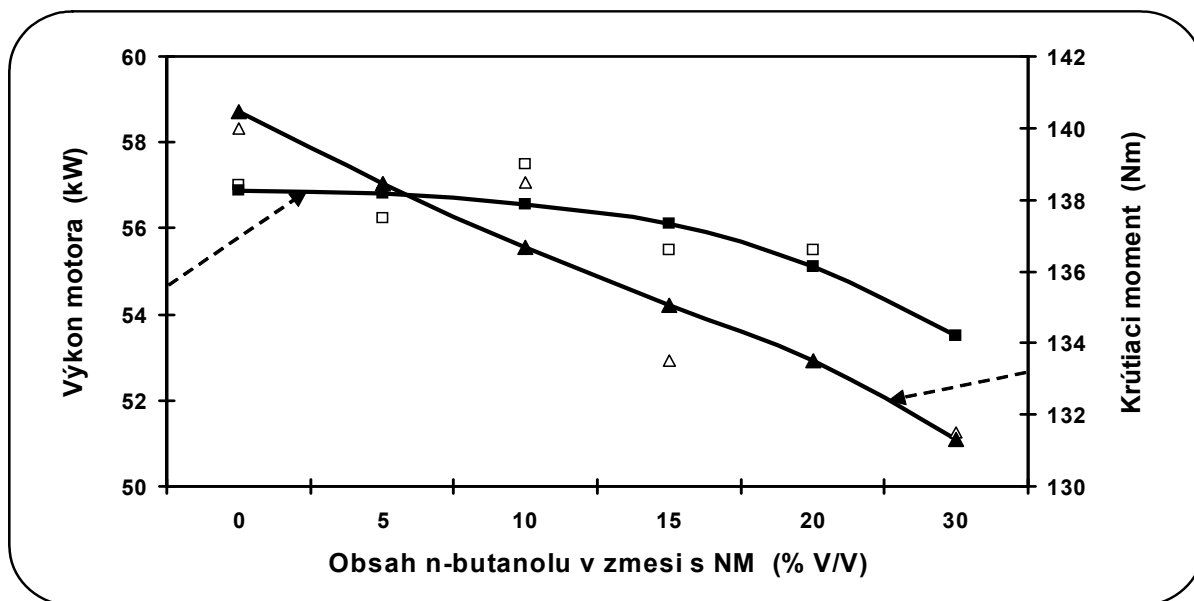


Obr. 3 Destilačné vlastnosti zmesí n-butanolu a motorovej nafty

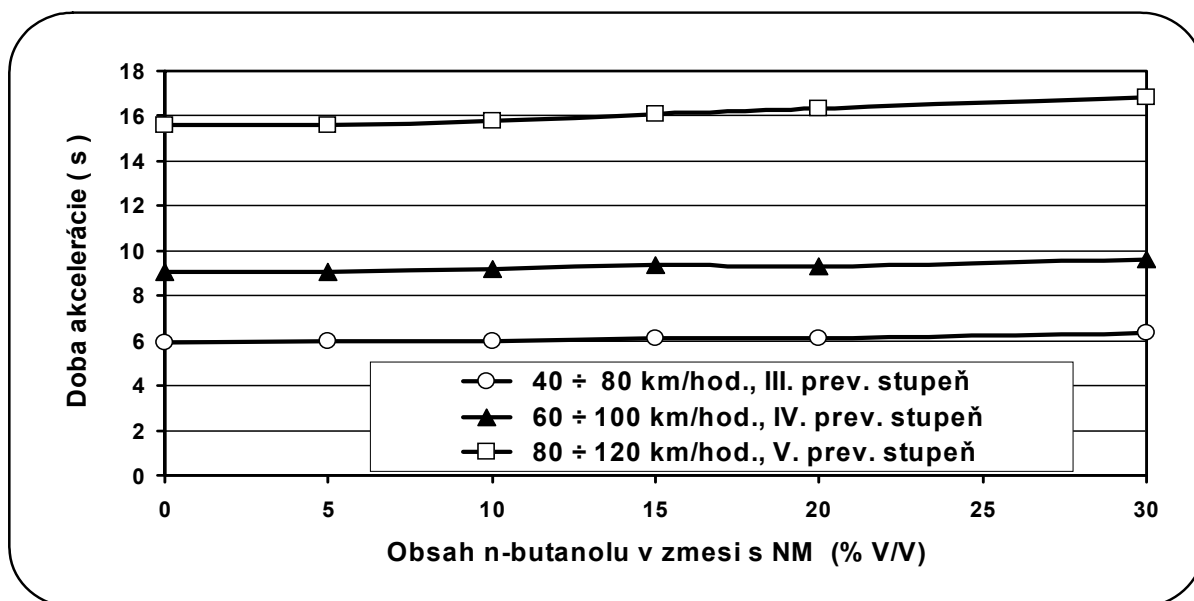
3.2 Motorové skúšky

Výsledky motorových skúšok sú prezentované na obr. 4 až 10. Vyplýva z nich, že do obsahu 15 % V/V n-butanolu v zmesi s fosílnou motorovou naftou výkon motora klesá iba mierne (obr. 4). Potom je pokles výraznejší. Znižovanie krútiaceho momentu je však takmer proporcionálne, čo sa taktiež prejavuje na obdobnom, miernom náraste doby akcelerácie (obr. 5). Nárast spotreby paliva pri ustálených rýchlostiach 60, 90 a 120 km/hod., ako aj pri mestskom a mimomestskom cykle (EHK test, obr. 6) je so zvyšujúcim sa podielom n-butanolu v zmesi iba veľmi pozvoľný. Súvisí samozrejme s poklesom hustoty paliva.

Zvyšujúci sa obsah n-butanolu v zmesi s fosílnou motorovou naftou má výrazne pozitívny vplyv na zníženie dymenia motora (obr. 7), jeho pokles však pochopiteľne nie je tak výrazný ako v prípade zmesí motorovej nafty s obsahom etanolu.



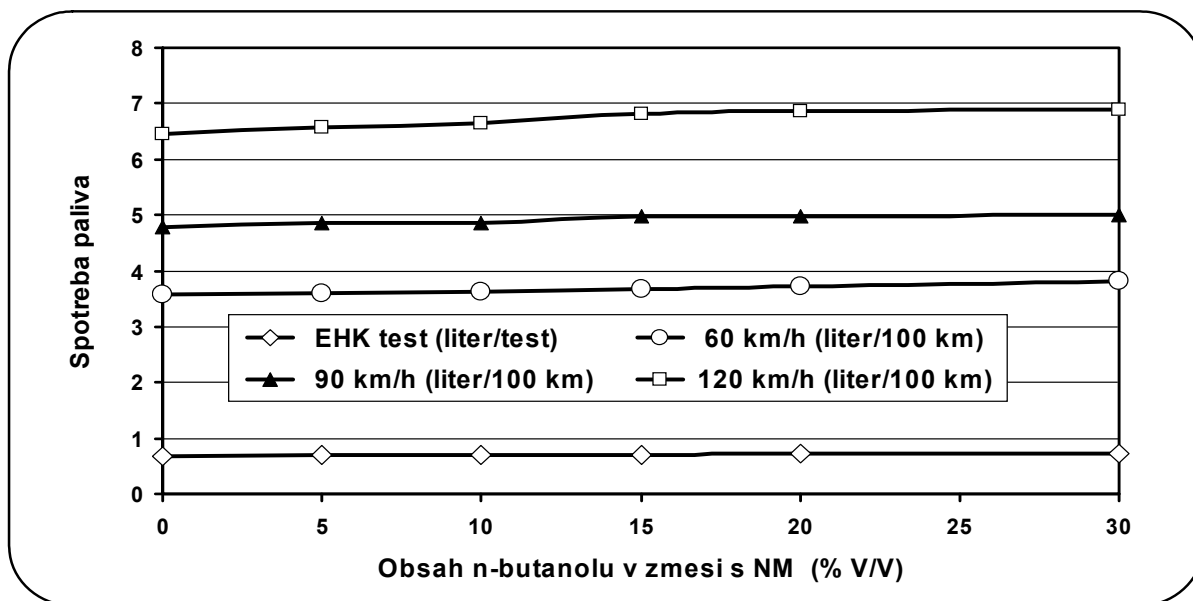
Obr. 4 Vplyv n-butanolu v zmesi s motorovou naftou na výkon a krútiaci moment motora



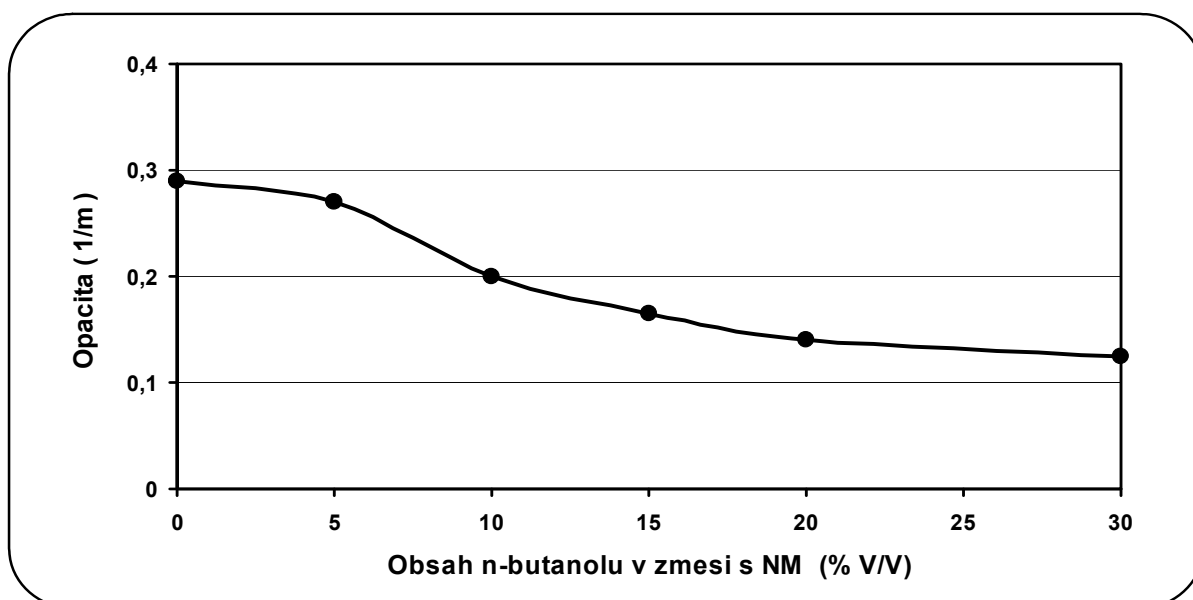
Obr. 5 Vplyv obsahu n-butanolu v zmesi s motorovou naftou na akceleráciu vozidla

Emisie oxidov dusíka (obr. 8) pri rýchlostiach 60 a 90 km/hod majú stúpajúcu tendenciu v celom skúšanom rozsahu zmesi n-butanol+motorová nafta. V prípade rýchlosti 120 km/hod možno u zmesi s obsahom 17,5 % V/V n-butanolu pozorovať nižšie emisie NO_x ako v prípade samotnej motorovej nafty. Prídavok n-butanolu nemá výraznejší vplyv na obsah uhlíkovdioxidov vo výfukových plynch a mierne klesajúcu tendenciu v prípade rýchlostí 60 a 90 km/hod (obr. 9) možno charakterizovať, že je v rozsahu chyby merania.

Použitie n-butanolu ako náhrady časti fosílnjej motorovej nafty má okrem zníženia obsahu oxidu uhličitého v atmosfére vplyvom „vegetačnej produkcie“ surovín na jeho výrobu významný vplyv aj na zníženie emisií CO₂ pri jeho spaľovaní v motore (obr. 10).



Obr. 6 Vplyv obsahu n-butanolu v zmesi s motorovou naftou na spotrebu paliva



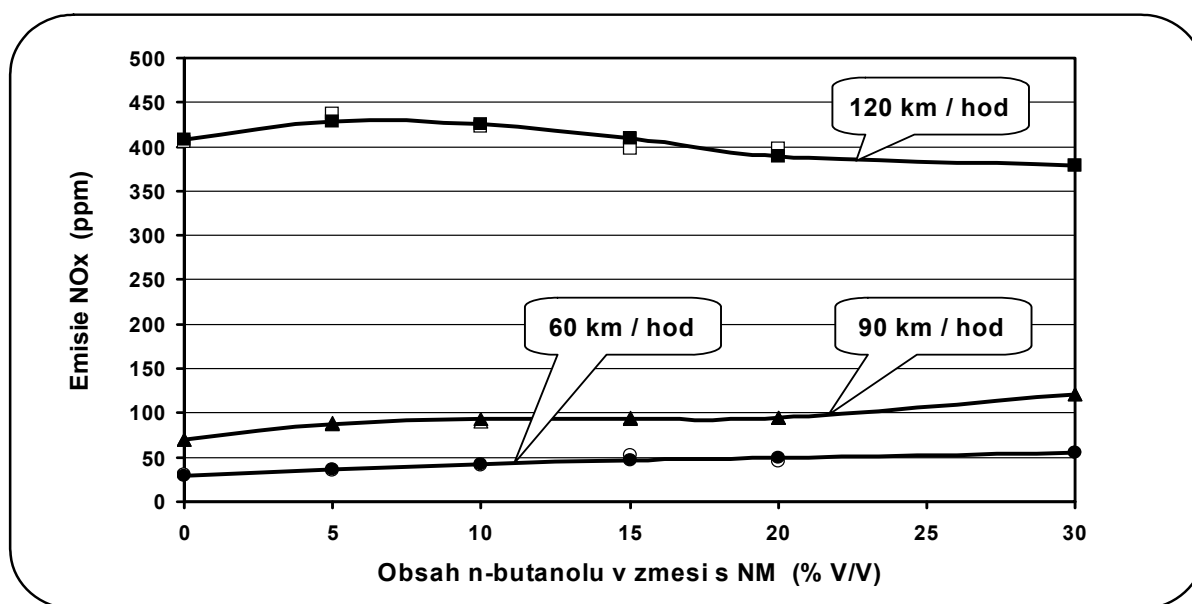
Obr. 7 Vplyv obsahu n-butanolu v zmesi s motorovou naftou na dymenie motora

4 Záver

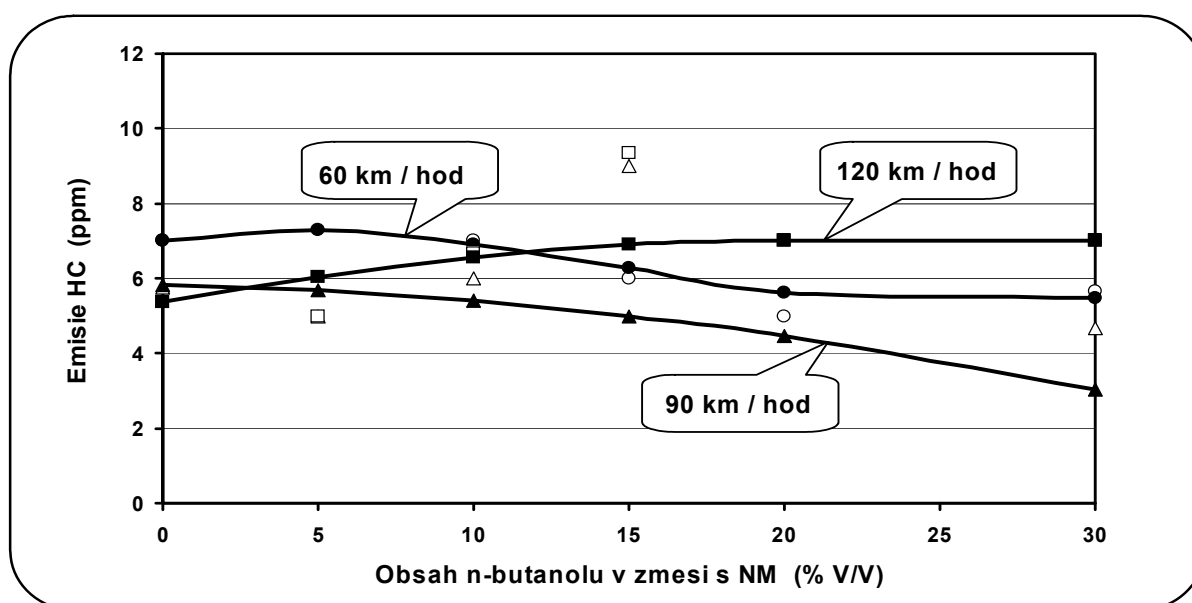
Na základe experimentálnych výsledkov získaných v rámci laboratórnych i motorových skúšok možno formulovať nasledujúce závery:

- ✓ Prídavkom n-butanolu do fosilnej motorovej nafty s výnimkou zníženia bodu vzplanutia na úroveň cca 37 – 38 °C nedochádza k zhoršeniu jej vlastností v zmysle požiadaviek EN 590. Pokles cetánového čísla možno riešiť prídavkom komerčných prísad (2-etylhexylnitrát).
- ✓ Nelineárne zníženie hustoty, kinematickej viskozity a taktiež aj priebehu destilačnej krivky možno považovať za prínos, pretože pri kompaudácii takéhoto paliva umožňuje použiť frakčne ťažšie komponenty, ktoré v záujme splnenia požiadaviek EN 590 je potrebné v súčasnosti podrobovať štiepnym, investične i prevádzkovo nákladným procesom;

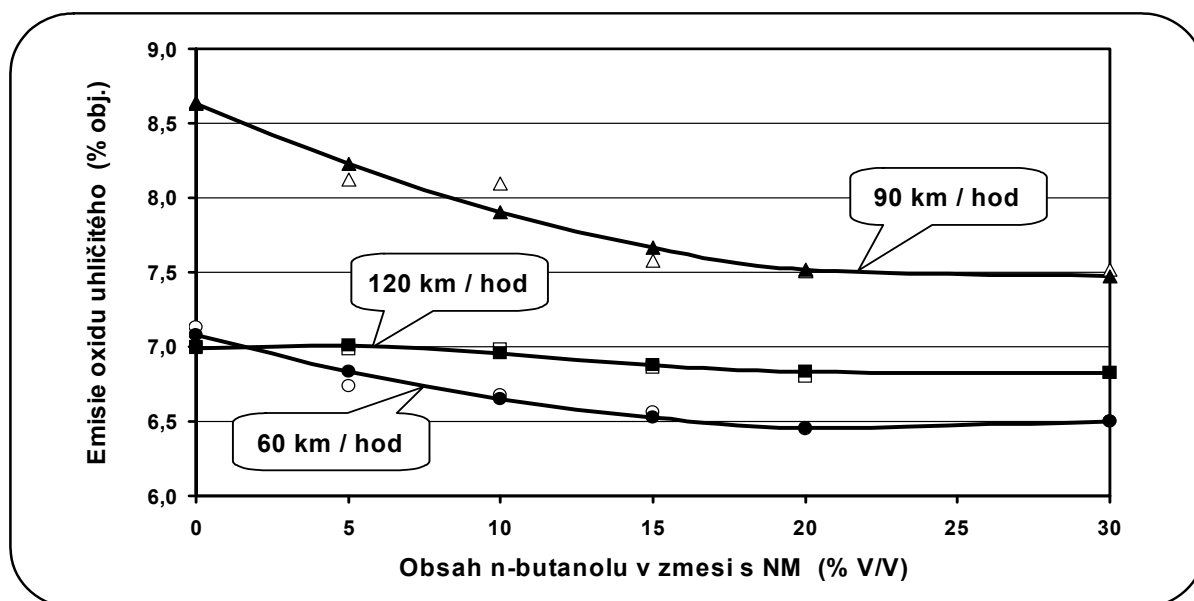
- ✓ Pri použití n-butanolu (biobutanolu) ako zložky paliva pre vznetové motory sa nepozorujú problémy so stabilitou takýchto zmesných palív ani v prípade teplôt do $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Takéto problémy sú priam charakteristické pre zmesi s obsahom bioetanolu a teda v klimatických podmienkach strednej Európy obzvlášť kritické, a možno povedať aj limitujúce pre praktickú aplikáciu motorovej nafty s obsahom bioetanolu neobsahujúcej vhodné stabilizátory;
- ✓ Aplikáciou n-butanolu dochádza k zníženiu dymenia dieselových motorov a (iba predpoklad) k zníženiu emisií pevných častíc. Zníženie emisie oxidu uhličitého pri spaľovaní paliva pre vznetové motory s obsahom n-butanolu prispieva k celkovému zníženiu obsahu CO_2 v atmosfére.



Obr. 8 Vplyv obsahu n-butanolu v zmesi s motorovou naftou na emisie NOx



Obr. 9 Vplyv obsahu n-butanolu v zmesi s motorovou naftou na emisie uhl'ovodíkov



Obr. 10 Vplyv obsahu n-butanolu v zmesi s motorovou naftou na emisie CO₂

Pod'akovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou pre podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-20-037105.

Literatúra

- [1] Ajav, E.A., Akingbehin, O.A.: A study of some fuel properties of local ethanol blended with diesel fuel. *Journal of Scientific and Development*, Vol. IV, March 2002.
- [2] *e-mission* – A Periodic Newsletter from O2Diesel, March, 2007
- [3] Mužíkova, Z., Pospíšil, M., Černý, J., Šebor, G., Zdražil, I.: Water tolerance of petrol-ethanol blends. *Goriva i maziva*, Vol. 47, No. 1, pp. 34-53, 2008. ISBN 0350-350X.
- [4] Magín Lapuerta, Octavio Armas, Reyes García-Contreras: Stability of diesel-bioethanol blends for use in diesel engines. *Fuel*, Vol. 86, pp. 1351-1357, 2007.
- [5] Prommes Kwanchareon, Apanee Luengnaruemitchai, Samai Jai: Solubility of a diesel-biodiesel-ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine. *Fuel*, Vol. 86, pp. 1053-1061, 2007.
- [6] De-gang Li, Huang Zhen, Lu Xingcai, Zhang Wu-gao, Yang Jian-guang: Physico-chemical properties of ethanol-diesel blend and its effect on performance and emissions of diesel engines. *Renewable Energy*, Vol. 30, pp. 967-976, 2005.
- [7] Bratský, D., Stacho, D., Slezáčková, M.: Influence of Alcohol Content on Diesel Fuel Properties. 54. Konferencie chemického a procesného inžénýrství CHISA 2007. Srní – Šumava, 2007. Sborník přednášek na CD, 13 s. ISBN 80-86059-47-2.
- [8] Slezáčková, M., Bratský, D., Stacho, D.: Improvement of Phase Stability of Ethanol-Diesel Blends. 54. Konferencie chemického a procesného inžénýrství CHISA 2007. Srní – Šumava, 2007. Sborník přednášek na CD, 9 s. ISBN 80-86059-47-2.
- [9] Killeffer, D.H.: Butanol and Acetone from Corn. A Description of the Fermentation Process. *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 19, No. 1, p. 46.
- [10] www.enviweb.cz
- [11] Slezáčková, M., Bratský, D., Stacho, D.: Bioetanol a jeho stabilita v motorovej naftě. 17. Konferencie APROCHEM 2008, Milovy, 2008. Sborník přednášek na CD, 8 s.