

TLAK PAR A OXIDAČNÍ STABILITA BUTANOL-BENZINOVÝCH SMĚSÍ

ZLATA MUŽÍKOVÁ, PETR BAROŠ, MILAN POSPÍŠIL, a GUSTAV ŠEBOR

Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
zлата.muzikova@vscht.cz

Došlo 17.9.12, přepracováno 5.12.12, přijato 20.12.12.

Klíčová slova: *n*-butanol, benzin, tlak par, oxidační stabilita

Úvod

Biobutanol (*n*-butanol, butan-1-ol) představuje alternativu k bioethanolu, který se v současnosti běžně vyrábí a používá jako složka automobilového benzínu. Bioethanol se povinně mísí do tohoto benzínu, který musí splňovat požadavky předpisu ČSN EN 228, v množství do 5 obj.%. Dle aktuální legislativy je možné butanol mísit do automobilového benzínu v množství do 10 obj.%. Základní suroviny pro biotechnologickou výrobu butanolu jsou stejné jako pro výrobu ethanolu. Butanol se vyrábí fermentací přímo z kvasitelných jednoduchých cukrů pomocí mikroorganismů, např. *Clostridium acetobutylicum*¹.

Použití bioethanolu jako složky automobilového benzínu s sebou přináší některé problémy. Kromě problémů spojených s vyšší rozpustností vody, vytváří bioethanol s přítomnými uhlovodíky azeotropickou směs s nižším bodem varu a tedy s vyšším tlakem nasycených par^{2,3}. Butanol v tomto případě nevykazuje tak výrazné změny tlaku par po jeho přidávku do benzínu⁴. Tvorba azeotropu ethanolu s uhlovodíky má za následek zvýšení původní hodnoty tlaku par benzínu až o 8 kPa při hodnotě obsahu ethanolu 5 obj.%. To je v současné době maximální hodnota povinného přidávku bioethanolu do automobilového benzínu. V plánu EU je následně zvýšení obsahu bioethanolu až na 10 obj.%. Toto množství bioethanolu může způsobit nárůst tlaku par až o 10 kPa (cit.⁵). Nárůst tlaku par může činit problémy zejména rafineriím, které musí omezit přidávání lehkých uhlovodíkových složek benzínu (např. butanová frakce) do motorového benzínu tak, aby po přidávku ethanolu splnil požadavky na tlak par dle ČSN EN 228. Tlak par je u automobilového benzínu vymezen dle ČSN EN 228 pro letní a zimní období (viz tab. I). V letním období jsou požadované hodnoty tlaku par nižší, aby se zamezilo zejména velkým ztrátám paliva odparem. V zimním období jsou povolené hodnoty naopak vyšší, aby se zajistila snadná startovatelnost automobilu, která je úměrná mimo jiné právě tlaku par. Za nízkých okolních teplot se musí benzin odpařovat natolik, aby se vytvořila hořlavá směs se vzduchem.

Použití biobutanolu jako pohonné hmoty v dopravě je teoreticky výhodnější než použití bioethanolu⁴. Výroba butanolu z lignocelulosové suroviny představuje variantu pro produkci biopaliva 2. generace, která je v poslední době v popředí zájmu EU. Produkce biobutanolu a jeho zavedení na trh je jednou z náplní spolupráce mezi dvěma

Tabulka I

Porovnání vybraných palivářských vlastností bioethanolu, biobutanolu a komerčního bezolovnatého benzínu Natural 95 dle ČSN EN 228 (cit.¹)

Parametr	Bioethanol	Biobutanol	Natural 95 dle ČSN EN 228
Bod varu, °C	78	118	30–215
Bod tání, °C	–114,4	–88,6	–
Hustota při 15 °C, kg m ^{–3}	794	809	720–750
Kinem. viskozita při 20 °C, mm ² s ^{–1}	1,52	3,64	0,4–0,8
Výhřevnost, MJ dm ^{–3}	21	27	32–33
Výparné teplo, MJ kg ^{–1}	0,92	0,43	0,36
Směsné oktanové číslo OČVM	106–130	94	95
OČMM	89–103	80	85
Tlak par dle Reida RVP, kPa			
letní období	16,0 ^a	2,0 ^a	45–60
zimní období			60–90
Rozpustnost vody v palivu, hm.%	100	19,6	0,01
Obsah kyslíku, hm.%	34,7	21,6	max. 2,7

^a Výpočet z Antoineovy rovnice

velkými zástupci chemického průmyslu DuPont a British Petroleum⁴. Přehled základních palivářských vlastností *n*-butanolu uvádí tab. I. Biobutanol je z hlediska těkavosti výhodnější než ethanol a na rozdíl od bioethanolu významně nepohlcuje vodu a může být bez rizika koroze dopravován stávajícími potrubními přepravními systémy¹. Podstatně nižší výparné teplo oproti ethanolu snižuje riziko zhoršených studených startů za nízkých okolních teplot, které jsou u vysokoprocenních ethanolových směsí způsobeny ochlazením paliva při vypařování a následně nedostatečným tlakem par směsí⁶. Biobutanol má ve srovnání s bioethanolem o 31 rel.% větší energetický obsah (viz tab. I). V neupravených pohonných jednotkách to znamená snížení spotřeby paliva, která je v případě nižšího energetického obsahu u bioethanolu vyšší. Do motorového benzínu dle ČSN EN 228 se může přidávat ve vyšší koncentraci než bioethanol, a to zatím až 10 obj.%. Vyšší hustota a viskozita butanolu ve směsích s obsahem butanolu do 10 obj.% neohrožuje splnění požadavků na motorový benzin dle ČSN EN 228 (cit.¹). Nevýhodou butanolu může být jeho relativně nižší oktanové číslo, viz tab. I.

Oxidační stabilita je také jedním z kvalitativních parametrů vyžadovaných předpisem ČSN EN 228. Oxidační stabilita udává odolnost paliva vůči působení kyslíku (stárnutí), které se projevuje tvorbou lepivých až tvrdých pryskyřičnatých úsad. Ty pak způsobují zalepení pístních kroužků, příp. až zadření motoru. Pro čisté uhlovodíkový benzin platí, že oxidační stabilitu negativně ovlivňuje přítomnost alkenů, zejména pak dienů. Čisté alkoholy, ethanol a butanol, jsou oxidačně stálé, nicméně přítomnost různých nečistot z výroby fermentací může ovlivnit výslednou oxidační stabilitu směsi benzínu a alkoholu.

V literatuře o butanolu jsou popsány zejména postupy a možnosti výroby fermentací a dále motorové a emisní charakteristiky při spalování tohoto paliva^{6–8}. Dostupných informací o fyzikálně-chemických vlastnostech butanol-benzinových směsí, které jsou důležité jak pro spotřebitele, tak např. pro distributory nebo pro skladování, je doposud velice málo. Proto cílem této práce bylo detailně charakterizovat butanol-benzinové směsi z pohledu tlaku par a oxidační stability. V rámci měření tlaku par byly připraveny směsi butanolu a benzínu a kombinace dalších kyslíkatých látek, které se běžně přidávají do automobilových benzinů. Doposud nebyl publikován žádný příspěvek na toto téma a také nebyly provedeny experimenty v oblasti kombinace několika kyslíkatých látek. Použity byly ethery MTBE (methyl-*terc*-butylether) a ETBE (ethyl-*terc*-butylether) a také ethanol. Kromě vzájemného mísení benzinů s obsahem různých kyslíkatých látek bylo cílem také popsat chování cíleně připravených směsí různých kyslíkatých látek tak, aby jejich obsah odpovídal požadavkům ČSN EN 228. Kyslíkaté látky lze kombinovat za podmínky dodržení platných omezení. Provádí se tak nejčastěji za účelem splnění oktanové hodnoty benzínu nebo může jít o splnění limitu na obsah biosložky z různých zdrojů. Maximální povolený obsah etherů je 15 obj.%, pro součet obsahu kyslíkatých látek platí maximální povolená hodnota obsahu kyslíku 2,7 hm.%. V brzké době se však tato

hodnota může zvýšit až na 3,7 hm.%, společně se zvýšením obsahu ethanolu na 10 obj.% a obsahu etherů na 22 obj.%. Toto zvýšení koresponduje se záměrem EU o zvýšení podílu biopaliv na trhu. Ve výpočtu složení jednotlivých směsí bylo toto navýšení obsahu biosložky zohledněno.

Kromě tlaku par byl také sledován vliv butanolu a nečistot z fermentace na oxidační stabilitu benzínu. Tomuto tématu se zatím detailněji nevěnovala žádná publikace, přitom oxidační stabilita je jedním z významných parametrů, který charakterizuje palivo z pohledu jeho skladování. Špatná oxidační stabilita se projevuje tvorbou pryskyřičnatých úsad ve skladovací nádrži nebo v palivovém prostoru automobilu. Úsady pak mohou způsobit poruchu vstřikovacího zařízení, zalepení různých částí palivové soustavy apod.

Experimentální část

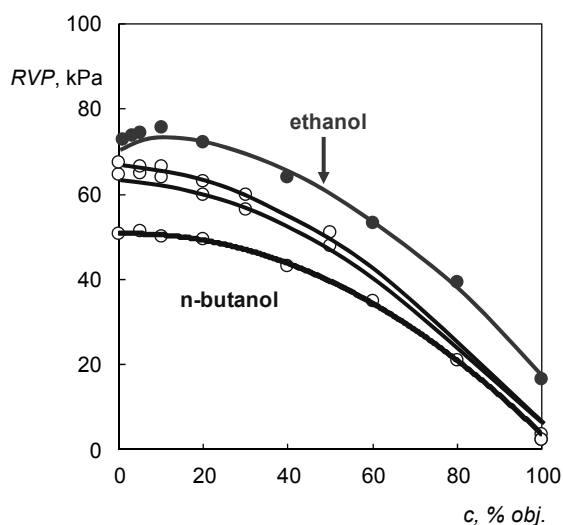
Pro přípravu směsí byl použit základový benzin (odpovídá kvalitou ČSN EN 228) bez obsahu kyslíkatých látek a aditiv v různé kvalitě dle zimního i letního období, ETBE a MTBE (vše z produkce České rafinérské, a.s.); ethanol (abs., Merck, a.s.), butan-1-ol (p.a., LachNer, s.r.o.), acetaldehyd (99%), kyselina octová (p.a., Penta), kyselina máselná (čistá, Lach-ner) a propan-2-ol (p.a., Penta). Směsi benzínu a butanolu a dalších kyslíkatých látek byly připraveny tak, aby obsahem jednotlivých látek a obsahem kyslíku (max 2,7 hm.%) odpovídaly ČSN EN 228. Bylo zohledněno také plánované navýšení obsahu kyslíku na 3,7 hm.%.

Stanovení tlaku par bylo provedeno dle ASTM D6378 (ekvivalent ČSN EN 13016-1) na přístroji Minivap VPSH (Grabner Instruments). Tlak par se u ropných produktů měří metodou dle Reida při teplotě 37,8 °C a při objemovém poměru kapalina/pára=1/4.

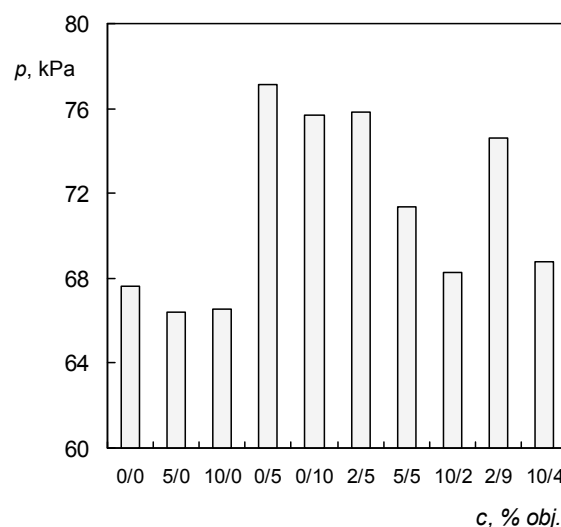
Oxidační stabilita byla stanovena dle ČSN EN ISO 7536 na aparatuře firmy ReoTrade. Tato metoda je založena na oxidaci vzorku v množství 50 ml pod tlakem kyslíku 700 kPa. Z úsporných důvodů byla měření ukončena maximálně po 1500 minutách.

Tlak par butanol-benzinových směsí

Vzhledem ke známé skutečnosti, že nižší alkoholy vykazují v přítomnosti uhlovodíků tvorbu azeotropu s minimálním bodem varu (resp. s maximálním tlakem par), byla proměřena závislost tlaku par benzinových směsí v závislosti na přídatku butanolu. Pro měření byly zvoleny tři různé základové benziny s odlišným tlakem par, které představovaly varianty tlaku par pro letní a zimní období. Výsledky jsou uvedeny na obr. 1 v porovnání s benzinem, který obsahoval ethanol. Z obr. 1 je patrná minimální tvorba azeotropu mezi butanolem a uhlovodíky, zvýšení tlaku par nepřesáhlo 1 kPa. Pro porovnání ethanol ve stejné koncentraci způsobuje nárůst tlaku par až o 7 kPa. Stejně jako pro ethanol však platí, že při vzájemném mísení butanolu



Obr. 1. Průběh tlaku par směsí benzinů (dle ČSN EN 228) s odlišným tlakem par představující zimní a letní kvalitu s n-butanolem (○) a ethanolom (●)



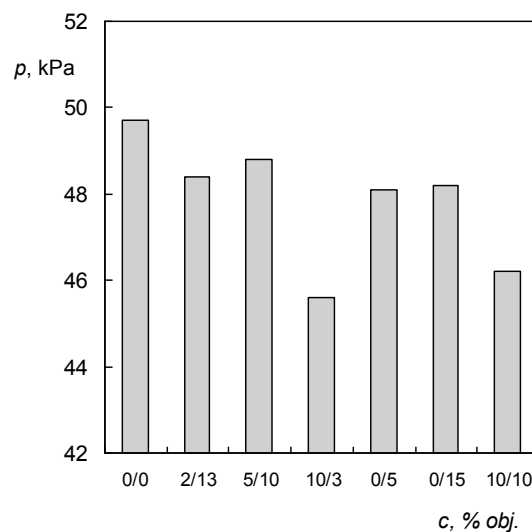
Obr. 2. Tlak par dle Reida při 37,8 °C směsí ethanol-butanol-benzin. Na ose x je uveden obsah butanolu/ethanolu v obj.%. Benzin odpovídá kvalitě ČSN EN 228 pro zimní období (dle tlaku par)

a benzinu nelze směsný tlak par vypočítat z jednoduché lineární rovnice založené na Raoultově zákonu.

Protože v současné době lze natankovat na čerpacích stanicích automobilové benziny obsahující až 5 obj.% ethanolu nebo až 15 % MTBE či ETBE a existuje tedy možnost smísení různých druhů benzinů, jak v nádrži automobilu, tak ve skladovací nádrži, byla provedena série měření tlaku par benzinových směsí s obsahem více kyslíkatých látek. Tímto je současně zohledněna možná varianta použití kombinace více kyslíkatých látek při mísení automobilového benzinu, kterou norma ČSN EN 228 povoluje, za dodržení podmínky maximálního obsahu kyslíku 2,7 hm.% (resp. po očekávaném zvýšení 3,7 hm.%). Z obr. 2 je patrné, že přídavek 5 obj.% ethanolu ke směsi již obsahující butanol v množství 5 obj.% způsobil zvýšení tlaku par směsi o 4 kPa. Naopak pokud by výchozí benzinová směs obsahovala pouze 5 obj.% ethanolu, pak další přídavek 5 obj.% butanolu do směsi by způsobil snížení tlaku par přibližně o 4 kPa.

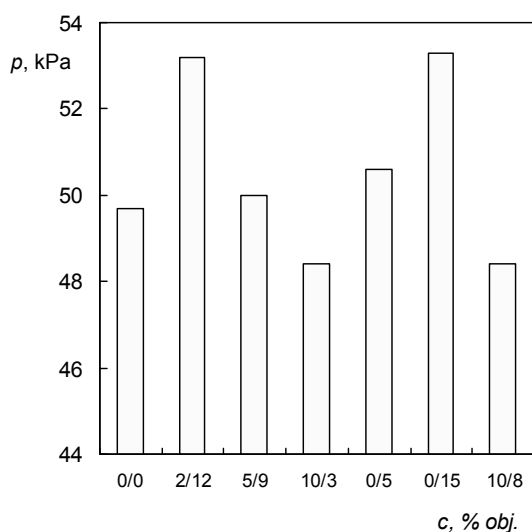
Pro stanovení vlivu ETBE a MTBE na tlak par směsí benzin-butanol byl použit jiný základový benzin než v předchozím případě, s tlakem par 49,7 kPa. Tlak par ETBE resp. MTBE je 31,3 resp. 58,6 kPa. Z obr. 3 a 4 je dobře patrné, že tlak par směsí obsahujících ETBE a butanol je vždy nižší než tlak par základového benzinu. ETBE tedy působí ve směsi pozitivním efektem a snižuje tlak par základového benzinu. Naopak MTBE má v tomto případě tlak par vyšší než má základový benzin a pokud ve směsi s butanolem převažuje, pak tlak par výsledné směsi zvyšuje.

Vzhledem k velmi nízkému tlaku par čistého butanolu, jehož hodnota činí 2,7 kPa, je důležité znát také závislost tlaku par benzinových směsí s butanolem na teplotě. Pro snadný studený start motoru je totiž důležitá určitá

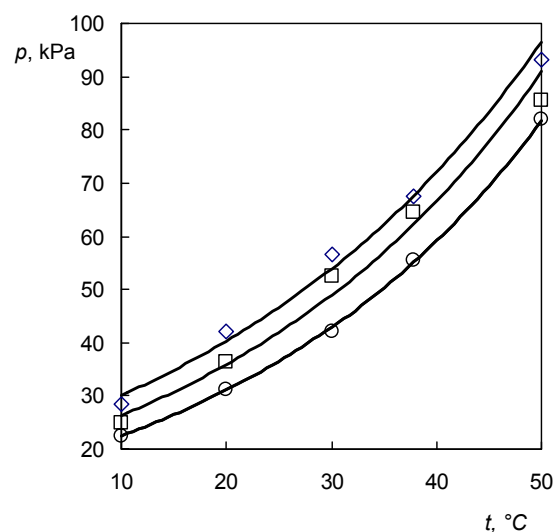


Obr. 3. Tlak par dle Reida při 37,8 °C směsí ETBE-butanol-benzin. Na ose x je uveden obsah butanolu/ETBE v obj.%. Benzin odpovídá kvalitě ČSN EN 228 pro letní období (dle tlaku par)

minimální těkavost benzinu, kdy je tlak par vyšší než limitní hodnota 5 kPa. Při použití samotného čistého butanolu bez přídavných těkavých komponent nebo speciálního zařízení by tedy bylo velmi obtížné nastartovat i při teplotě 37,8 °C. Teplotní závislost tlaku par má exponenciální charakter a pro směsi s 5 a 10 obj.% butanolu je uvedena na obr. 5. Experimenty byly prováděny v rozmezí teplot 10–50 °C, dle možností přístroje.



Obr. 4. Tlak par dle Reida při 37,8 °C směsí MTBE-butanol-benzin. Na ose x je uveden obsah butanolu/MTBE v obj.%. Benzin odpovídá kvalitě ČSN EN 228 pro letní období (dle tlaku par)



Obr. 5. Teplotní závislost tlaku par dle Reida při poměru kapalina:pára = 1:4 benzínových směsí s obsahem *n*-butanolu ◊ 0 obj.%; □ 5 obj.%; ○ 10 obj.%

Vliv nečistot na oxidační stabilitu butanol-benzinových směsí

Oxidační stabilita butanol-benzinových směsí je důležitá zejména pro odhad skladovatelnosti těchto směsných paliv. V rámci experimentálních prací byl studován vliv potenciálních nečistot z procesu výroby *n*-butanolu na oxidační stabilitu *n*-butanolu a jeho směsí s benzinem při teplotě 100 °C. Norma požaduje, aby indukční perioda benzínu byla delší než 360 min. Indukční perioda je časový interval, po kterém je možno zaznamenat intenzivní průběh oxidačních reakcí charakterizovaných úbytkem tlaku kyslíku v měřicí tlakové nádobě. Výsledkem testu je hodnota indukční periody (IP) v minutách.

Jako vedlejší produkty fermentace při výrobě biobutanolu byly identifikovány zejména tyto sloučeniny: kyselina octová, máselná a mravenčí, acetaldehyd, ethanol a propan-2-ol. Všechny tyto sloučeniny byly obsaženy v produktu fermentace v množství do 1 obj.%. Aby se vyloučila přítomnost těchto sloučenin v butanolu, použil se pro tyto experimenty synteticky vyrobený *n*-butanol (čistota p.a.), do kterého se následně přidávaly výše zmíněné sloučeniny jako nečistoty v množství 1 obj.%. U téměř všech vzorků modelově kontaminovaného butanolu i u čistého butanolu byla zjištěna hodnota indukční periody větší než 1500 minut (viz tab. II), tzn., že butanol i s přidávkou nečistot vykazuje velmi dobrou oxidační stabilitu.

Butanol kontaminovaný výše uvedenými nečistotami byl následně přidáván do benzínu v množství 5 a 10 obj.%. Výsledky jsou uvedeny v tab. III. Měření pro směsí butanol-benzin bylo provedeno při zvýšené teplotě 110 °C oproti ASTM D525. Zvýšená teplota byla zvolena z prak-

Tabulka II

Vliv modelových nečistot na oxidační stabilitu butanolu

Nečistota	Obsah nečistoty butanolu [obj.%]	Oxidační stabilita při 100 °C [min]
Kys. octová	1,0	>1500
Kys. máselná	1,0	>1500
Kys. mravenčí	1,0	>1500
Acetaldehyd	1,0	980
	0,5	950
	0,1	>1500
Propan-2-ol	1,0	>1500
Ethanol	1,0	>1500

tických důvodů zkrácení celé délky testu za předpokladu, že zvýšená teplota urychlí oxidační reakce, ale nedojde ke změně mechanismu reakcí a nedochází k termické degradaci vzorku. Tyto předpoklady lze na základě zkušeností v daném rozmezí teplot použít. Přidávek butanolu bez obsahu nečistot do uhlovodíkového základu způsobil mírné zvýšení indukční periody. Nečistoty v podobě kyseliny octové a máselné a acetaldehydu v *n*-butanolu způsobily zkrácení indukční periody a tedy zhoršení oxidační stability směsi. Přítomnost malého množství ethanolu a propan-2-olu naopak spíše indukční periodu zvyšují a zlepšují tak oxidační stabilitu palivové směsi (samotné čisté látky ethanol a propan-2-ol mají indukční periodu delší než 1500 min). V malém množství (0,025 obj.%) by tak mohly tyto alkoholy působit v buta-

Tabulka III

Oxidační stabilita butanol-benzinových směsí s obsahem modelových nečistot

Obsah butanolu ve směsi [obj.%]	Nečistota	Obsah nečistoty v butanolu [obj.%]	Obsah nečistoty ve směsi [obj.%]	Oxidační stabilita při 110 °C [min]
0	---	0	0	695
5	---	0	0	850
	kys. octová	1	0,05	580
	kys. octová	0,5	0,025	580
	kys. máselná	1	0,05	670
	acetaldehyd	1	0,05	740
	ethanol	1	0,05	1030
	propan-2-ol	1	0,05	980
10	----	0	0	820
	kys. octová	1	0,1	695
	kys. octová	0,5	0,05	640
	kys. máselná	1	0,1	740
	acetaldehyd	1	0,1	890
	ethanol	1	0,1	920

nol-benzinové směsi jako antioxidanty. Tento zajímavý jev však vyžaduje detailnější ověření. V daném případě je však možné konstatovat, že přidavek *n*-butanolu do motorových benzinů nepředstavuje z hlediska oxidační stability zvýšené riziko. Zbytkové alkoholy v *n*-butanolu nezpůsobují snížení jeho oxidační stability. Nežádoucí je však přítomnost zejména nízkomolekulárních organických kyselin a aldehydů, které se podílí na snižování oxidační stability.

Závěr

Z provedených měření vyplývá, že butanol stejně jako ethanol vytváří azeotropické směsi s uhlovodíky s vyšším tlakem par. Na rozdíl od ethanolu, velikost nárůstu tlaku par nepřekročila hodnotu 1 kPa při obsahu butanolu do 10 obj.%. Vyšší přídatky butanolu do benzínu mají za následek pokles tlaku par směsi. Současná přítomnost butanolu a etherů ve směsi má za následek zvýšení nebo snížení tlaku par čistě uhlovodíkového benzínu v závislosti na jeho původním tlaku par. Přídavek ethanolu pak tlak par směsi butanol-benzin vždy zvyšuje. Pokud tedy dojde ke smísení různých typů benzinů např. v nádrži na čerpací stanici, může dojít k obtížně předpověditelné změně tlaku par a následně i nevyhovění požadavkům dle ČSN EN 228. V oblasti oxidační stability přidavek biobutanolu nepředstavuje riziko při splnění požadavků dle ČSN EN 228.

Tato práce byla realizována v rámci projektu MZe NAZV č. 81323.

LITERATURA

1. Patáková P., Maxa D., Rychtera M., Linhová M., Fribert P., Mužíková Z., Lipovský, J. Paulová L., Pospíšil M., Šebor G., Melzoch K., v knize: *Biofuel's Engineering Process Technology*, kap. 11, str. 243, (Marco Aurelio Dos Santos Bernardes, ed.). InTech, Rijeka 2011.
2. Mužíková Z.; Černý J., Zdražil I., Šebor G.: *Goriva i maziva 1*, 34 (2008).
3. Mužíková Z., Pospíšil M., Šebor G.: *Fuel* 88, 1351 (2009).
4. 1-Butanol as a Gasoline Blending Bio-component, BP, March 28, 2007, Mobile Sources Technical Review Subcommittee, <http://nsdi.epa.gov/air/caaac/mstrs/March2007/Wolf.pdf>, staženo 10. 3. 2009.
5. Mužíková Z., Pospíšil M., Šebor G.: *Chem. Listy* 104, 677 (2010).
6. Jang Y., Malaviya A., Cho Ch., Lee J., Lee S. Y.: *Bioresour. Technol.* 123, 635 (2012).
7. Gu X., Huang Z., Cai J., Gong J., Wu X., Lee Ch.: *Fuel* 93, 611 (2012).
8. Sarathy S. M., Thomson M. J., Togbé C., Dagaut P., Halter F., Mounaim-Rousselle C.: *Combust. Flame* 156, 852 (2009).

Z. Mužíková, P. Baroš, M. Pospíšil, and G. Šebor
(*Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Vapour Pressure and Oxidation Stability of Butanol-Gasoline Blends**

n-Butanol can be used as a biofuel like bioethanol. This work deals with the vapour pressure of *n*-butanol-gasoline blends as defined by Reid and with the influence of *n*-butanol contaminants on oxidation stability. *n*-Butanol caused an increase in the gasoline vapour pressure of ca. 1 kPa (max.). However, at concentrations of *n*-butanol higher than 10 vol.% a decrease in gasoline vapour pressure was observed. Oxidation stability of *n*-butanol-gasoline blends is sufficiently high.