

Martynika Pałuchowska
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Wpływ współrozpuszczalnika na zjawisko rozdziału faz w benzynie silnikowej zawierającej do 10% (V/V) bioetanolu

Wstęp

Bioetanol – wysokooktanowy, organiczny związek tlenowy – znalazł zastosowanie jako komponent benzyny silnikowej. Jednak bioetanol jest substancją, która ze względu na swoją budowę chemiczną posiada właściwości higroskopijne i miesza się z wodą oraz z węglowodarami w dowolnym stosunku. Pochłania on także wilgoć z powietrza. Bioetanol jest zaliczany do polarnych rozpuszczalników organicznych. Alkohole wyższe, takie jak izopropanol i izobutanol, które według EN 228 również mogą być komponentami benzyny silnikowej, także mają właściwości higroskopijne, jednak – charakteryzując się wyższymi masami cząsteczkowymi niż etanol – wykazują (wraz ze wzrostem ich masy cząsteczkowej) zmniejszające się zdolności do rozpuszczania wody.

Analogicznie jak w przypadku wody; charakter polarny cząsteczki alkoholu nadaje obecność grupy wodorotlenowej -O-H. W wyniku asocjacji cząsteczek alkoholi R-O-H powstają agregaty o masach znacznie przekraczających masę cząsteczkową pojedynczych cząsteczek alkoholi. Przyczyną występowania tego zjawiska jest tworzenie się wiązań wodorowych pomiędzy atomem wodoru w grupie wodorotlenowej jednej cząsteczki, a atomem tlenu w grupie wodorotlenowej drugiej cząsteczki.

Wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami alkoholi są znacznie silniejsze niż wzajemne oddziaływania cząsteczek węglowodorów, gdzie ich przyciąganie się następuje głównie wskutek działania słabszych sił van der Waalsa. Skutkiem istnienia wiązań wodorowych są m.in. wysokie temperatury wrzenia alkoholi (w porównaniu do ich odpowiedników węglowodorowych), gdyż

rozerwanie wiązań wodorowych wymaga dostarczenia dodatkowej energii.

Obecność alkoholi w benzynie silnikowej stwarza więc niebezpieczeństwo pochłaniania wody, do której powinowactwo alkoholi (poprzez obecność grupy -O-H) jest znane. Im benzyna silnikowa zawierać będzie więcej alkoholu, tym większe ilości wody będzie mogła wchłoniąć. Pod wpływem spadku temperatury otoczenia, woda rozpuszczona w benzynie silnikowej może spowodować jej rozwarstwienie. Obecność dwóch faz dyskwalifikuje paliwo i produkt taki nie nadaje się do zasilania silników samochodowych. Uniknięcie powyższych, niekorzystnych zjawisk wymaga znajomości zachowania się benzyny silnikowej zawierającej bioetanol w obecności różnych ilości wody, w określonych warunkach temperatury otoczenia.

Podstawowym wymogiem podczas produkcji, magazynowania i dystrybucji benzyny silnikowej zawierającej bioetanol staje się niedopuszczenie do jej kontaktu z wodą. Dodatkowym działaniem może być zastosowanie współrozpuszczalnika.

Niniejszy artykuł jest wynikiem prac badawczych realizowanych przez Instytut Nafty i Gazu w zakresie problemów stosowania bioetanolu jako komponentu benzyn silnikowych. Badania te przeprowadzono m.in. w ramach przedsięwzięcia „IniTech”, w projekcie Nr ZPB/30/65191/IT2/10 pt.: „Opracowanie technologii i wdrożenie do produkcji bezolowiowej benzyny silnikowej E10”, dofinansowanym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Koncepcja badań

Zaplanowano doświadczenie polegające na zbadaniu efektywności działania współrozpuszczalnika w zawodnionej benzynie silnikowej zawierającej do 10% (*V/V*) bioetanolu (EtOH). Bazowa benzyna silnikowa (BB95) do zestawienia próbek z udziałem bioetanolu charakteryzowała się składem węglowodorowym typowym dla rafinerii o rozbudowanym schemacie technologicznym przerobu ropy naftowej. Plan doświadczenia przewidywał badanie wrażliwości na wodę benzyn finalnych, które zawierały 8 i 10% (*V/V*) bioetanolu. Jako współrozpuszczalnika użyto izopropanolu (IPA), w ilości 2% (*V/V*). Wynikami badania były temperatury rozwarstwienia benzyn bioetanolowych – zależne od zawartości wody w próbce oraz od udziału bioetanolu i współrozpuszczalnika. Narzędziem do oceny

zjawiska rozwarstwiania się paliwa była temperatura rozdziału faz – tj. parametr, który występował w edycji normy krajowej PN-EN 228:1999 [3]. Ponieważ w kolejno wdrażanych wersjach normy europejskiej EN 228 nie pojawia się wymóg pomiaru temperatury rozdziału faz, zatem jako wzorcowe przyjęto wymagania z normy PN-EN 228:1999 [3] oraz z normy amerykańskiej ASTM D 4814-10a [1]. Maksymalna najniższa temperatura rozdziału faz, jaką powinna posiadać benzyna silnikowa z 10-proc. (*V/V*) udziałem bioetanolu w ostrych warunkach zimowych Polski (zabezpieczająca przed rozwarstwieniem) wynosić będzie -35°C . Dla warunków okresu letniego parametr ten może wynosić maksimum -6°C , a dla warunków okresu przejściowego -15°C .

Przedmiot badań

Przedmiotem badań były próbki benzyny silnikowej o składzie podanym w tabelicy 1.

Tablica 1. Skład próbek benzyny silnikowej, węglowodorowej BB95/EtOH

Próbka	Składnik [%]		
	BB95	EtOH	IPA
BB95/8EtOH	92	8	–
BB95/10EtOH	90	10	–
BB95/8EtOH/2IPA	90	8	2
BB95/10EtOH/2IPA	88	10	2

W celu uzyskania roztworów benzyn silnikowych z określonymi udziałami bioetanolu, zawierających różne ilości wody oraz współrozpuszczalnik, należało zbadać, jakie ilości wody zawierają składniki wyjściowe. Dane dotyczące zawartości wody we wszystkich składnikach wykorzystywanych do realizacji tego zadania zestawiono w tabelicy 2.

Przystępując do wykonania pracy obliczono ilość wody, jaką zaplanowano dodać do poszczególnych próbek benzyn, zestawionych według składów podanych w tabelicy 1.

Tablica 2. Zawartość wody w składnikach próbek oraz ich gęstość

Składnik próbki	Zawartość wody [mg/kg]	Gęstość w temp. 15°C [kg/m^3]
Bazowa benzyna silnikowa (BB95)	44	739
Bioetanol (EtOH)	1460	793
Izopropanol (IPA)	88	790

Każda z próbek zawierała – wniesioną z poszczególnymi składnikami – określoną, bazową ilość wody. Po uwzględnieniu jej zawartości w tych składnikach, wprowadzanej z nimi do finalnej próbki benzyny, dodatkową żadaną ilość wody dodawano do każdej próbki z bioetanołem. Dla wszystkich próbek wykonano pomiary temperatury wypadania fazy wodnej oraz temperatury jej resorpcji i obliczano temperaturę rozwarstwienia. Według normy ASTM D 6422 [2], temperaturę rozwarstwienia oblicza się jako średnią arytmetyczną temperatury wypadania fazy wodnej i temperatury jej resorpcji. Wyniki tych pomiarów zamieszczono w tablicach 3÷6.

Dyskusja wyników badań

Benzyna węglowodorowa BB95/8EtOH z zawartością 8% (*V/V*) bioetanolu

W tabelicy 3 zamieszczono wyniki oznaczeń temperatur, w których występują zjawiska mętnienia i rozdziału faz

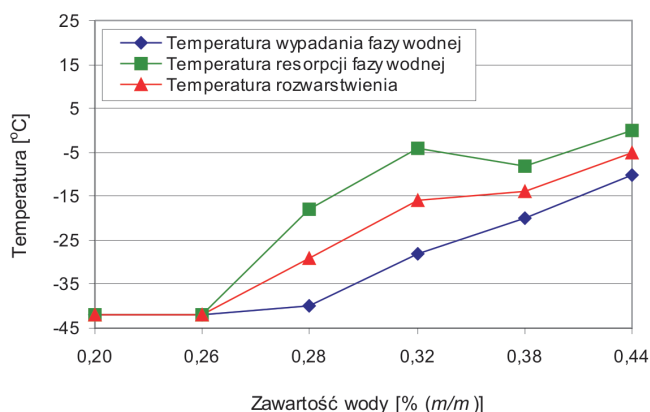
uzyskane dla próbki benzyny węglowodorowej zawierającej 8% (*V/V*) bioetanolu bez współrozpuszczalnika.

Dane zawarte w tabelicy 3 wskazują, że w przypadku zawartości bioetanolu w próbce benzyny węglowodorowej BB95 na poziomie 8% (*V/V*) zjawisko mętnienia wystą-

Tablica 3. Temperatury wypadania fazy wodnej, resorpcji i rozwarstwienia dla próbki BB95/8EtOH

Zawartość wody w benzynie [% (m/m)]	0,20	0,26	0,28	0,32	0,38	0,44
Temperatura mętnienia [°C]	–	–	–36	–20	–8	+2
Temperatura wypadania fazy wodnej [°C]	< –42	< –42	–40	–28	–20	–10
Temperatura resorpcji fazy wodnej [°C]	–	–	–18	–4	–8	0
Temperatura rozwarstwienia [°C]	–	–	–29	–16	–14	–5

piło przy zawartości wody 0,28% (m/m) w temperaturze –36°C, a faza wodna wypadła w temperaturze –40°C. Przy maksymalnej badanej zawartości wody na poziomie 0,44% (m/m) mętnienie benzyny BB95/8EtOH pojawiało się w temperaturze +2°C, a wypadanie fazy wodnej – w temperaturze –10°C. Na rysunku 1 przedstawiono wyniki pomiarów temperatur, przy których zachodziły zjawiska niekorzystne dla benzyny silnikowej.

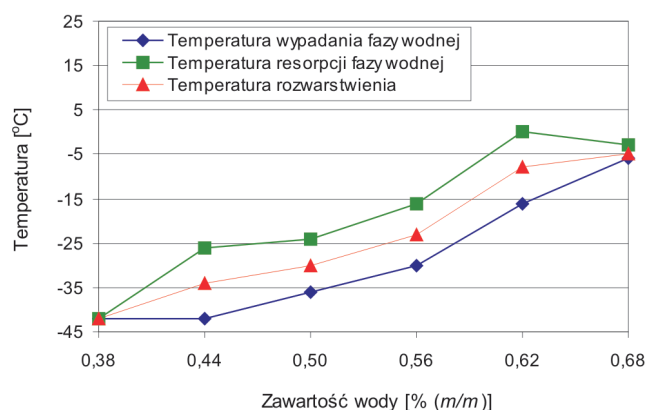


Rys. 1. Temperatury rozwarstwienia benzyny BB95/8EtOH

W tablicy 4 przedstawiono wyniki pomiarów dla próbki benzyny węglowodorowej zawierającej 8% (V/V) bioetanolu oraz 2% (V/V) izopropanolu.

Uzyskane dane wskazują, że w benzynie silnikowej BB95 zawierającej 8% (V/V) bioetanolu i 2% (V/V) izopropanolu, przy zawartości wody na poziomie 0,44% (m/m), wypadanie fazy wodnej zaobserwowano w temperaturze –42°C. Przy tej zawartości wody w benzynie, mętnienie paliwa pojawiło się już w temperaturze –34°C. Przy maksymalnej badanej zawartości wody w próbce benzyny,

tj. 0,68% (m/m), mętnienie pojawiało się w temperaturze +12°C, a faza wodna wypadła w temperaturze –6°C. Na rysunku 2 przedstawiono zależność temperatur, w których następują zjawiska wypadania fazy wodnej i jej resorpcji, od zawartości wody w próbce BB95/8EtOH/2IPA.



Rys. 2. Temperatury rozwarstwienia benzyny BB95/8EtOH/2IPA

Benzyna węglowodorowa BB95/10EtOH z zawartością 10% (V/V) bioetanolu

W tablicy 5 przedstawiono wyniki oznaczeń temperatur, w których występują niekorzystne zjawiska mętnienia i rozdziału faz, uzyskane dla próbki benzyny węglowodorowej z 10-proc. (V/V) zawartością bioetanolu bez współrozpuszczalnika.

Wzrost zawartości bioetanolu w węglowodorowej benzynie silnikowej BB95 do poziomu 10% (V/V) wpłynął na zwiększenie jej tolerancji wodnej. Oznacza to, że zjawiska mętnienia i wypadania fazy wodnej, dla danej zawartości wody, pojawiały się w temperaturach niższych

Tablica 4. Temperatury wypadania fazy wodnej, resorpcji i rozwarstwienia dla próbki BB95/8EtOH/2IPA

Zawartość wody w benzynie [% (m/m)]	0,38	0,44	0,50	0,56	0,62	0,68
Temperatura mętnienia [°C]	–	–34	–20	–12	0	+12
Temperatura wypadania fazy wodnej [°C]	< –42	–42	–36	–30	–16	–6
Temperatura resorpcji fazy wodnej [°C]	–	–26	–24	–16	0	–3
Temperatura rozwarstwienia [°C]	–	–34	–30	–23	–8	–5

Tablica 5. Temperatury wypadania fazy wodnej, resorpcji i rozwarstwienia dla próbki BB95/10EtOH

Zawartość wody w benzynie [% (m/m)]	0,32	0,38	0,44	0,50	0,56
Temperatura mętnienia [°C]	–	–30	–18	–8	+2
Temperatura wypadania fazy wodnej [°C]	< –42	–38	–28	–18	–12
Temperatura resorpcji fazy wodnej [°C]	–	–18	–14	–8	0
Temperatura rozwarstwienia [°C]	–	–28	–21	–13	–6

niż miało to miejsce dla próbek z 8-proc. (V/V) zawartością bioetanolu. I tak, dla zawartości wody w benzynie na poziomie 0,32% (m/m) zjawiska te nie zachodziły do –42°C, tj. do najniższej temperatury prowadzenia testu. Wzrost zawartości wody w próbce BB95/10EtOH do poziomu 0,38% (m/m) spowodował podwyższenie temperatur występowania zjawisk – tak, że mętnienie widoczne było w temperaturze –30°C, a wypadanie fazy wodnej nastąpiło przy –38°C. Dalsze zwiększanie zawartości wody w badanej próbce benzyny powodowało podwyższanie temperatur, przy których dochodziło do mętnienia i wypadania fazy wodnej. Dla maksymalnej badanej zawartości wody, tj. 0,56% (m/m), mętnienie miało miejsce w temperaturze +2°C, a wypadanie fazy wodnej nastąpiło przy –12°C.

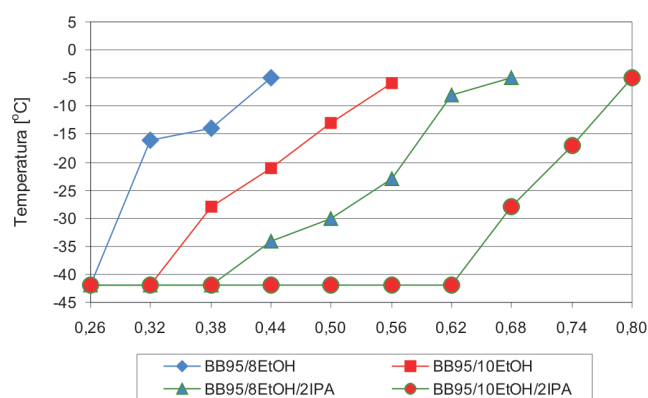
W tablicy 6 zamieszczono wyniki pomiaru temperatur mętnienia, wypadania fazy wodnej i jej resorpcji dla próbki benzyny węglowodorowej z dodatkiem 10% (V/V) bioetanolu i 2% (V/V) izopropanolu.

Tablica 6. Temperatury wypadania fazy wodnej, resorpcji i rozwarstwienia dla próbki BB95/10EtOH/2IPA

Zawartość wody w benzynie [% (m/m)]	0,44	0,50	0,56	0,62	0,68	0,74	0,80	0,86
Temperatura mętnienia [°C]	–	–	–	–24	–16	–8	0	+8
Temperatura wypadania fazy wodnej [°C]	< –42	< –42	< –42	< –42	–34	–20	–8	–2
Temperatura resorpcji fazy wodnej [°C]	–	–	–	–	–22	–14	–2	+2
Temperatura rozwarstwienia [°C]	–	–	–	–	–28	–17	–5	0

Analizując dane zamieszczone w tablicy 6 należy zauważyć, że w benzynie silnikowej BB95 z dodatkiem 10% (V/V) bioetanolu i 2% (V/V) izopropanolu, przy zawartości wody na poziomie 0,62% (V/V), mętnienie paliwa pojawiło się przy –24°C, ale wypadanie fazy wodnej nie następowało do najniższej temperatury prowadzenia testu, tj. –42°C. Przy zawartości wody w benzynie na poziomie 0,68% (m/m) mętnienie pojawiało się już w przy –16°C, a wypadanie fazy wodnej – w temperaturze –34°C. Przy maksymalnej badanej zawartości wody w próbce benzyny, tj. 0,86% (m/m), mętnienie pojawiało się przy +8°C, a faza wodna – w temperaturze –2°C.

Efekt działania współrozpuszczalnika w benzynie silnikowej zawierającej bioetanol



Rys. 3. Porównanie działania współrozpuszczalnika, w benzynie silnikowej zawierającej różne ilości bioetanolu

Na rysunku 3 przedstawiono zależność uzyskanych w doświadczeniu wyników pomiaru temperatur rozwarstwienia próbek benzyny BB95/8EtOH oraz BB95/10EtOH

od zawartości wody i obecności współrozpuszczalnika. Porównując je z wynikami uzyskanymi dla próbek tych samych benzyn bez współrozpuszczalnika, wyraźnie widać, że wzrost zawartości bioetanolu z 8 do 10% (V/V) wpłynął na obniżenie temperatury rozwarstwienia dla danej zawartości wody. I tak np. przy zawartości wody w paliwie na poziomie 0,44% (m/m) benzyna BB95/8EtOH charakteryzowała się temperaturą rozwarstwienia –5°C, a benzyna BB95/10EtOH – temperaturą –21°C.

Dodanie izopropanolu do benzyny BB95/8EtOH w ilości 2% (V/V), dla tej samej zawartości wody, tj. 0,44% (m/m), spowodowało obniżenie temperatu-

ry rozwarstwienia do -34°C , a w przypadku benzyny BB95/10EtOH nie zaobserwowano niekorzystnych zja-

wisk mętnienia i wypadania fazy wodnej do temperatury prowadzenia pomiaru, tj. -42°C .

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania udowodniły, że węglowodorowa benzyna silnikowa – o składzie charakterystycznym dla rafinerii o rozbudowanych schemacie przerobu ropy naftowej – po dodaniu bioetanolu na poziomie $8\div 10\%$ (V/V) posiada skłonności do rozwarstwienia się w obecności wody, co uzależnione jest od temperatury. Uzyskane wyniki pracy potwierdziły, że ochronę przed tym zjawiskiem może zapewnić alkohol izopropylowy. Przedstawiono zależności pomiędzy zawartością wody w benzynie silnikowej z bioetanolem, zawartością współrozpuszczalnika, a temperaturami, w których zachodzą te niekorzystne zjawiska. Dane otrzymane w wyniku przeprowadzonych badań mogą pomóc w szacowaniu ilości współrozpuszczalnika, jakie są niezbędne do powstrzymania procesu rozwarstwienia benzyny silnikowej zawierającej $8\div 10\%$ (V/V) bioetanolu, gdy znana jest zawartość wody w tej benzynie oraz warunki temperaturowe otoczenia.

W rezultacie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

- benzyna silnikowa zawierająca $8\div 10\%$ (V/V) bioetanolu wykazuje skłonność do rozwarstwiania się zarówno przy wprowadzaniu wody, jak i pod wpływem obniżania temperatury,
- wprowadzenie współrozpuszczalnika w skład benzyny silnikowej zawierającej bioetanol znacząco obniża temperatury rozwarstwienia benzyny o danym stopniu zawodnienia,
- mając na uwadze wrażliwość benzyny silnikowej zawierającej bioetanol, w procesie produkcji oraz dystrybucji tego gatunku paliwa należy opracować i wdrożyć procedury zapewniające odpowiednią jakość produktu – przez niedopuszczenie do rozwarstwiania się benzyny silnikowej lub powstrzymanie tego procesu.

Artykuł nadesłano do Redakcji 22.02.2011 r. Przyjęto do druku 8.03.2011 r.

Recenzent: prof. dr Michał Krasodowski

Literatura

- [1] ASTM D 4814-10a *Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel.*
- [2] ASTM D 6422-99 *Standard Test Method for Water Tolerance (Phase Separation) of Gasoline-Alcohol Blends.*
- [3] PN-EN 228:1999 *Przetwory naftowe. Benzyny silnikowe. Benzyny bezolowiowe.*



Mgr inż. Martynika PAŁUCHOWSKA – starszy specjalista badawczo-techniczny, lider kierunku paliwa do silników o zapłonie iskrowym w Zakładzie Paliw i Procesów Katalitycznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Tematyką związaną z technologią i doskonaleniem jakości benzyn silnikowych zawierających związki tlenowe, w tym biokomponenty, zajmuje się od ponad 20 lat.