

Bogusława Danek, Delfina Rogowska

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Destylacja benzyny silnikowej z zawartością do 10% (V/V) etanolu – obliczanie jej parametrów metodą addytywnych wskaźników mieszania

Etanol stosowany jako biokomponent benzyny bezołowiowej 95 wywiera znaczący wpływ na wartości nieaddytywnych parametrów jakościowych tego paliwa, do których zaliczane są: prężność par, skład frakcyjny i liczby oktanowe. Do obliczania tych właściwości dla mieszaniny benzynowo-etanolowej można wykorzystać addytywne wskaźniki mieszania. W artykule omówiono sposób wyznaczania addytywnych wskaźników mieszania do obliczenia parametrów destylacji E70 i E100 dla benzyny bezołowiowej 95 z udziałem do 10,0% (V/V) etanolu.

Słowa kluczowe: benzyna, etanol, właściwości nieaddytywne, destylacja.

Distillation of gasoline with up to 10% (V/V) ethanol – calculation of its parameters by additive blending index method

Ethanol used as a bio-component of gasoline, has a significant impact on the non-additive parameters of the gasoline, which include vapor pressure, distillation and octane numbers. To calculate these properties of the ethanol-gasoline blend, additive blending index can be used. This article discusses how to determine the blending index to calculate E70 and E100 for gasoline with up to 10.0% (V/V) ethanol.

Key words: gasoline, ethanol, non-additive properties, distillation.

Wstęp

Benzyny silnikowe znajdujące się obecnie w obrocie handlowym na rynku krajowym zawierają do 5,0% (V/V) etanolu. Dyrektywa 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. umożliwiła zwiększenie zawartości tego biokomponentu w benzynie silnikowej do 10,0% (V/V) i wprowadzenie takiego produktu na rynek już od 1 stycznia 2011 r. [2]. Dlatego też w niektórych krajach europejskich zostały opracowane specyfikacje dla benzyny bezołowiowej E10, które omówiono szczegółowo w publikacji [4]. Obecnie w Polsce dostępne są dwie specyfikacje dla benzyny E10: polska norma PN-EN 228:2013: *Paliwa do pojazdów samochodowych – Benzyna bezołowiowa – Wymagania i metody badań*, posiadająca status normy krajowej, oraz norma zakładowa NZ/INiG-02/2010: *Paliwa do pojazdów*

samochodowych – Benzyna bezołowiowa E10, opracowana w Instytucie Nafty i Gazu.

Etanol obecny w benzynie bezołowiowej 95 jako biokomponent wywiera znaczący wpływ na wartości nieaddytywnych parametrów jakościowych tej benzyny, do których zaliczane są: prężność par, skład frakcyjny i liczby oktanowe [3]. Właściwości nieaddytywne benzyny silnikowej wykazują dodatnie lub ujemne odchylenia od addytywności, co można zapisać w postaci równania (1):

$$P_M \pm \Delta p = p_1 u_1 + p_2 u_2 \quad (1)$$

gdzie:

P_M, p_1, p_2 – wartość parametru jakościowego (odpowiednio): mieszaniny, składnika pierwszego i składnika drugiego,

u_1, u_2 – udział objętościowy lub masowy składnika pierwszego i składnika drugiego,
 Δp – efekt nieaddytywności.

Obserwowany efekt nieaddytywności zależny jest od właściwości i udziału poszczególnych składników w mieszaninie, tak więc będzie różny dla benzyn zawierających 5,0% (V/V) i 10,0% (V/V) etanolu. Benzyny silnikowe z udziałem do 10,0% (V/V) etanolu dopiero pojawią się na polskim rynku, z tego względu niniejszy artykuł poświęcono predykcji parametrów składu frakcyjnego takich właśnie benzyn.

Do obliczeń właściwości finalnej mieszaniny, jaką jest benzyna bezołowiowa 95 ze związkami tlenowymi, można zastosować metodę addytywnych wskaźników mieszania [1].

W przypadku prostej, dwuskładnikowej mieszaniny metoda ta zakłada, że parametr jednego składnika zachowuje się w procesie mieszania addytywnie, a powodem nieaddytywności, generującym Δp , jest wyłącznie drugi składnik, dla którego dany parametr osiąga wartość w_p (wskaźnika addytywnego) taką, by po podstawieniu jej w miejsce p_2 do równania (1) dawała w wyniku obliczeń oznaczoną wartość parametru P_M mieszaniny. Tak więc wartość addytywnego wskaźnika mieszania danego parametru jakościowego można wyznaczyć na podstawie równania (2):

$$w_p = (P_M - p_1 u_1) \quad (2)$$

Metodę addytywnych wskaźników mieszania można stosować do obliczania wartości parametrów benzyny bezołowiowej 95, takich jak: liczba oktanowa badawcza (RON), liczba oktanowa motorowa (MON), prężność par (DVPE), procent odparowania do temperatury 70°C (E70), procent odparowania do temperatury 100°C (E100) i procent odparowania do temperatury 150°C (E150). Z rozwiązania tego można korzystać jedynie w przypadku, gdy właściwości komponentów benzynowych są stabilne, składy komponentowe benzyny bezołowiowej 95 charakteryzują się niewielką zmiennością, a właściwości finalnego produktu ulegają niewielkim wahaniom. W przypadku benzyny silnikowej, która jest mieszaniną wieloskładnikową, metoda addytywnych wskaźników mieszania polega na obliczeniu za pomocą regresji liniowej efektywnych wartości parametrów jakościowych poszczególnych składników mieszaniny. Zależność (2) przybierze wtedy postać (3):

$$\sum u_i W_i \approx P_M \quad (3)$$

gdzie:

u_i – udział składnika i w mieszaninie,
 W_i – addytywny wskaźnik jakości składnika i ,
 P_M – wartość parametru jakościowego mieszaniny.

Modele te charakteryzują się dobrymi zdolnościami predykcyjnymi jedynie dla obszaru składu komponentowego benzyny silnikowej, dla którego zostały wyznaczone. W innych przypadkach bardzo dobre wyniki daje natomiast stosowanie modeli nieliniowych.

Model obliczania addytywnych wskaźników mieszania parametrów destylacji benzyny bezołowiowej 95 z udziałem do 10,0% (V/V) etanolu

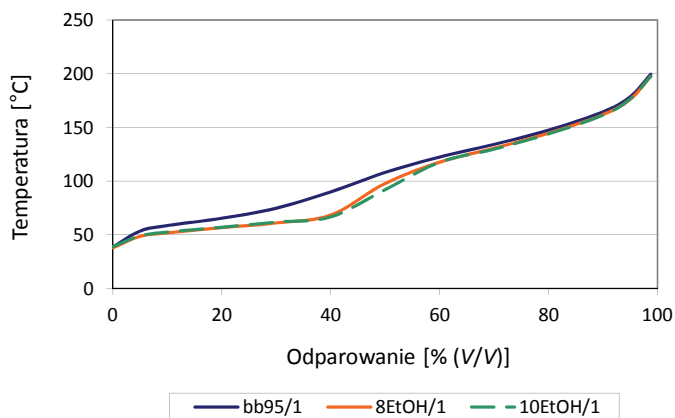
W celu rozeznania interakcji zachodzących pomiędzy komponentami benzyny bezołowiowej 95 zawierającej do 10,0% (V/V) etanolu opracowano model obliczania wartości parametrów destylacji: E70, E100 i E150. Przy jego tworzeniu korzystano z planu doświadczenia opartego na zmodyfikowanej metodyce Andersona i McLeana [3]. Wymaga ona podania zakresów udziałów komponentów, ich właściwości oraz zakresu wartości parametrów jakościowych generowanych mieszanin.

Do opracowania modelu obliczania parametrów destylacji benzyny bezołowiowej 95 z zawartością do 10% (V/V) etanolu zgodnie z powyższą metodyką wytypowano zestaw 10 benzyn bazowych, które zawierały typowe komponenty benzyn silnikowych, takie jak: alkilat, benzynę krakingową,

Tablica 1. Wyniki destylacji benzyny bezołowiowej 95 zawierającej 8% (V/V) i 10% (V/V) etanolu

Parametr Nazwa mieszaniny	E70 [% (V/V)]	E100 [% (V/V)]	E150 [% (V/V)]
8EtOH/1	40,8	50,8	83,4
8EtOH/2	38,4	48,6	84,6
8EtOH/3	37,2	46,6	82,5
8EtOH/4	40,2	50,2	84,9
8EtOH/5	40,0	49,8	85,3
8EtOH/6	39,0	49,2	81,9
8EtOH/7	37,2	48,1	83,4
8EtOH/8	40,9	51,3	86,6
8EtOH/9	40,8	51,2	85,2
8EtOH/10	45,0	54,8	85,7
10EtOH/1	43,3	52,0	83,6
10EtOH/2	42,0	50,5	84,6
10EtOH/3	39,7	48,2	82,6
10EtOH/4	44,0	52,1	85,3
10EtOH/5	43,0	51,2	85,9
10EtOH/6	43,0	51,4	82,6
10EtOH/7	41,3	50,1	84,0
10EtOH/8	44,2	53,1	86,8
10EtOH/9	43,8	52,7	85,3
10EtOH/10	48,5	56,2	86,0

izomeryzat, reformat, frakcję aromatyczną, benzynę ciężką z hydrokrakingu oraz frakcję węglowodorów C5. Do przygotowanych benzyn bazowych dodany został etanol w ilościach 8% (V/V) i 10% (V/V), w wyniku czego uzyskano 20 mieszanin modelowych benzyny bezołowiowej 95. Dla każdej z doświadczalnych mieszanin oznaczono skład frakcyjny, którego wyniki przedstawiono w tabelicy 1. Precyzja uzyskanych wyników badań była zgodna z wartościami podanymi w normie PN-EN ISO 3405:2011, dotyczącej oznaczania składu frakcyjnego.



Rys. 1. Porównanie krzywych destylacji benzyny bazowej i benzyny bezołowiowej 95 zawierającej etanol

Na rysunku 1 przedstawiono przebieg krzywych destylacji mieszanin 8EtOH/1 i 10EtOH/1 benzyny bezołowiowej 95 z zawartością (odpowiednio) 8% (V/V) i 10% (V/V) etanolu oraz wyjściowej benzyny bazowej bb95/1.

azeotropów, jakie etanol tworzy z niskowrzącymi węglowodarami będącymi składnikami benzyny silnikowej. Temperatury te są niższe w porównaniu do temperatur wrzenia benzyny bazowej odpowiadających temu samemu odparowaniu obu produktów [6].

Z porównania krzywych destylacji widniejących na rysunku 1 wynika, że dodatek 8% (V/V) i 10% (V/V) etanolu powoduje znaczący wzrost wartości procentu odparowania do temperatur 70°C (E70) i 100°C (E100) benzyny bezołowiowej 95, natomiast nieznacznie wpływa na wartość procentu jej odparowania do temperatury 150°C (E150). Z powyższego względu addytywne wskaźniki destylacji dla benzyny silnikowej z zawartością 8% (V/V) i 10% (V/V) etanolu wyznaczono dla E70 i E100.

Korzystając z wyników destylacji zbiorów mieszanin modelowych zamieszczonych w tabelicy 1, metodą regresji liniowej wyznaczono addytywne wskaźniki mieszania, dla wszystkich komponentów benzynowych tworzących benzyny bazowe, w układzie z 8% (V/V) i z 10% (V/V) etanolu. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabelicy 2.

Dane zawarte w tabelicy 2 potwierdzają silne oddziaływanie etanolu na parametry destylacji benzyny silnikowej. Wartość addytywnego wskaźnika mieszania dla E70 etanolu wynosi 196,0% (V/V), natomiast jego wartość dla E100 jest niższa i wynosi 129,2% (V/V). Z wykorzystaniem addytywnych wskaźników mieszania, przedstawionych w tabelicy 2, obliczono parametry E70 i E100 dla mieszanin modelowych benzyny bezołowiowej 95. Wyniki obliczeń wraz z odniesieniem do wartości doświadczalnych przedstawiono w tabelicy 3.

Tabela 2. Addytywne wskaźniki dla komponentów benzynowych w układzie z 8% (V/V) i 10% (V/V) etanolu

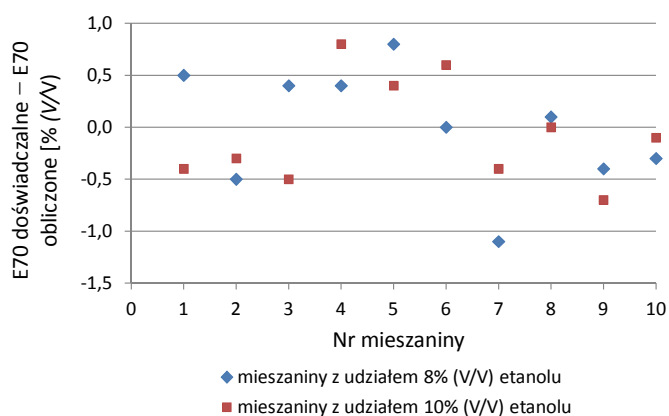
Komponent	Addytywny wskaźnik E70 [% (V/V)]	E70 doświadczalne [% (V/V)]	Addytywny wskaźnik E100 [% (V/V)]	E100 doświadczalne [% (V/V)]
Alkilat	-4,4	0,0	21,9	9,6
Benzyna krakingowa	23,3	19,3	39,5	41,0
Izomeryzat	87,7	98,6	99,6	98,6
Reformat	-8,1	1,6	12,8	6,3
Frakcja aromatyczna	-8,6	3,5	7,1	11,7
Benzyna ciężka z hydrokrakingu	4,3	0,0	19,3	8,3
Frakcja węglowodorów C5	84,6	92,3	92,0	97,1
Etanol	196,0	0,0	129,2	99,9

Krzywe destylacji benzyny bezołowiowej 95 zawierającej etanol różnią się kształtem od krzywej destylacji benzyny bazowej. Obecność etanolu powoduje, że na krzywej destylacji benzyny silnikowej, szczególnie w zakresie odparowania do 50% (V/V), pojawia się obszar przejściowy, tzw. *plateau*. Ta część krzywej destylacji odpowiada temperaturom wrzenia

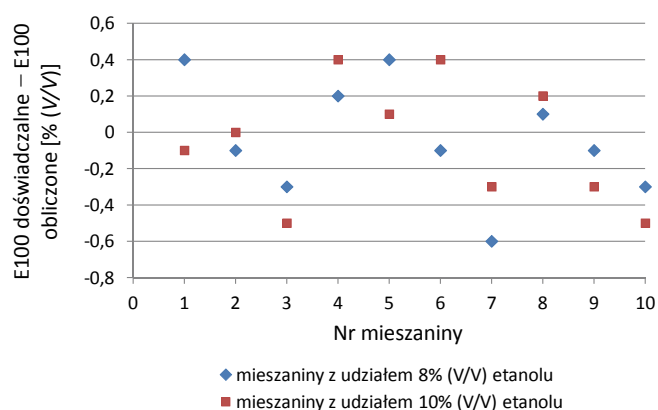
Obliczone wartości parametrów E70 i E100, podane w tabelicy 3, wykazują dużą zbieżność z wielkościami oznaczonymi, co świadczy o dobrych zdolnościach predykcyjnych opracowanego modelu. Dla zobrazowania jego dokładności dane z tabelicy 3 przedstawiono również na rysunkach 2 i 3.

Tablica 3. Wyniki obliczeń parametrów E70 i E100 dla mieszanin modelowych benzyny bezołowiowej 95 z wykorzystaniem addytywnych wskaźników mieszania

Nazwa mieszaniny	E70 [% (V/V)]			E100 [% (V/V)]		
	doświadczalne	obliczone	różnica	doświadczalne	obliczone	różnica
8EtOH/1	40,8	40,3	0,5	50,8	50,4	0,4
8EtOH/2	38,4	38,9	-0,5	48,6	48,7	-0,1
8EtOH/3	37,2	36,8	0,4	46,6	46,9	-0,3
8EtOH/4	40,2	39,8	0,4	50,2	50,0	0,2
8EtOH/5	40,0	39,2	0,8	49,8	49,4	0,4
8EtOH/6	39,0	39,0	0,0	49,2	49,3	-0,1
8EtOH/7	37,2	38,3	-1,1	48,1	48,7	-0,6
8EtOH/8	40,9	40,8	0,1	51,3	51,2	0,1
8EtOH/9	40,8	41,2	-0,4	51,2	51,3	-0,1
8EtOH/10	45,0	45,3	-0,3	54,8	55,1	-0,3
10EtOH/1	43,3	43,7	-0,4	53,4	52,1	-0,1
10EtOH/2	42,0	42,3	-0,3	50,5	50,5	0,0
10EtOH/3	39,7	40,2	-0,5	48,2	48,7	-0,5
10EtOH/4	44,0	43,2	0,8	52,1	51,7	0,4
10EtOH/5	43,0	42,6	0,4	51,2	51,1	0,1
10EtOH/6	43,0	42,4	0,6	51,4	51,0	0,4
10EtOH/7	41,3	41,7	-0,4	50,1	50,4	-0,3
10EtOH/8	44,2	44,2	0,0	53,1	52,9	0,2
10EtOH/9	43,8	44,5	-0,7	52,7	53,0	-0,3
10EtOH/10	48,5	48,6	-0,1	56,2	56,7	-0,5
Wartość min.	-	36,8	-1,1	-	46,9	-0,6
Wartość max.	-	48,6	0,8	-	56,7	0,4
Wartość średnia	-	41,7	0,0	-	51,0	-0,1



Rys. 2. Rozkład odchyleń pomiędzy oznaczonymi a obliczonymi wartościami E70 z wykorzystaniem addytywnych wskaźników mieszania



Rys. 3. Rozkład odchyleń pomiędzy oznaczonymi a obliczonymi wartościami E100 z wykorzystaniem addytywnych wskaźników mieszania

Sprawdzenie opracowanego modelu

W celu sprawdzenia właściwości predykcyjnych opracowanego modelu obliczania parametrów destylacji E70 i E100 dla benzyny bezołowiowej 95 z udziałem 8% (V/V) i 10% (V/V) etanolu wytypowano 4 mieszaniny sprawdzające o składach komponentowych różniących się od składów

mieszanin modelowych. Dla mieszanin sprawdzających oznaczono skład frakcyjny, a jego wyniki podano w tablicy 4.

Następnie dla ww. mieszanin sprawdzających obliczono parametry E70 i E100 za pomocą wcześniej wyznaczonych addytywnych wskaźników mieszania. Wyniki obliczeń zamieszczono w tablicy 5.

Tablica 4. Parametry destylacji mieszanin sprawdzających

Parametr Nazwa mieszaniny	E70 [% (V/V)]	E100 [% (V/V)]	E150 [% (V/V)]
SPR/8EtOH/1	42,6	50,6	85,5
SPR/8EtOH/2	42,1	51,5	85,5
SPR/10EtOH/1	46,7	54,2	86,3
SPR/10EtOH/2	44,7	53,7	85,7

Różnice między wyznaczonymi doświadczalnie a obliczonymi za pomocą addytywnych wskaźników wartościami parametrów destylacji E70 i E100 dla mieszanin sprawdzających z zawartością 8% (V/V) i 10% (V/V) etanolu mieściły się w granicach powtarzalności lub odtwarzalności metody oznaczania składu frakcyjnego.

Tablica 5. Wyniki obliczeń parametrów E70 i E100 dla mieszanin sprawdzających

Parametr	SPR/8EtOH/1	SPR/8EtOH/2	SPR/10EtOH/1	SPR/10EtOH/2
E70 doświadczalne	42,6	42,1	46,7	44,7
E70 obliczone z wykorzystaniem addytywnych wskaźników	39,2	40,6	42,6	44,0
Różnica: E70 doświadczalne – E70 obliczone	3,4	1,5	4,1	0,7
E100 doświadczalne	50,6	51,5	54,2	53,7
E100 obliczone z wykorzystaniem addytywnych wskaźników	49,0	50,9	50,7	52,6
Różnica: E100 doświadczalne – E100 obliczone	1,6	0,6	3,5	1,1

Podsumowanie

Parametry składu frakcyjnego (E70, E100 i E150) benzyny bezołowiowej 95 są bardzo istotne zarówno z punktu widzenia użytkownika samochodu, jak i ochrony środowiska, dlatego też niezmiernie ważne jest dokładne oszacowanie wartości tych właściwości już w fazie projektowania składu komponentowego benzyny silnikowej. Nie jest to jednak zagadnienie proste, gdyż parametry destylacji są właściwościami nieaddytywnymi, dla których występują dodatnie lub ujemne efekty mieszania, w zależności od dostępnej puli komponentów

benzynowych i schematu technologicznego rafinerii. Opracowany model umożliwi obliczenie wartości parametrów destylacji finalnej benzyny bezołowiowej 95 na podstawie składu frakcyjnego komponentów benzynowych i etanolu. Dla badanej puli komponentów benzynowych i dla przyjętych składów komponentowych benzyny bezołowiowej 95, uwzględniających zawartość do 10% (V/V) etanolu, zaproponowany model charakteryzuje się dobrymi zdolnościami predykcyjnymi.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 3, s. 192–196

Artykuł powstał na podstawie pracy badawczej nr 1523/TP/08 (nr archiwalny DK-5121-43/08), zrealizowanej na zlecenie INiG.

Literatura

- [1] Bird IV C. T.: *Guide to Petroleum Product Blending*. HPI Consultants, Inc., Austin, Texas, 1989.
- [2] *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. zmieniająca dyrektywę 98/70/WE odnosząca się do specyfikacji benzyny i olejów napędowych oraz wprowadzająca mechanizm monitorowania i ograniczania emisji gazów cieplarnianych oraz zmieniająca dyrektywę Rady 1999/32/WE odnosząca się do specyfikacji paliw wykorzystywanych przez statki żeglugi srodładowej oraz uchylająca dyrektywę 93/12/EWG.*
- [3] Kaczmarczyk A., Rogowska D.: *Zmodyfikowana metoda McLean-Andersona planowania doświadczeń dla opracowywania modeli matematycznych właściwości mieszanin*. Biuletyn ITN 2002, nr 2, s. 94–100.
- [4] Paluchowska M., Jakobiec J.: *Specyfikacje jakościowe benzyny silnikowej E10*. Nafta-Gaz 2011, nr 11, s. 825–830.
- [5] Paluchowska M., Rogowska D.: *Wpływ bioetanolu na nieaddytywne właściwości benzyny silnikowej*. Nafta-Gaz 2009, nr 1, s. 21–28.
- [6] Takeshita E. V., Rezende R. V. P., Guelli U. de Souza S. M. A., Ulson de Souza A. A.: *Influence of solvent addition on the physicochemical properties of Brazilian gasoline*. Fuel 2008, vol. 87, s. 2168–2177.



Mgr inż. Bogusława DANEK
 Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Paliw i Procesów Katalitycznych.
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25A
 31-503 Kraków
 E-mail: boguslawa.danek@inig.pl



Mgr inż. Delfina ROGOWSKA
 Starszy specjalista badawczo-techniczny, zastępca kierownika Zakładu Paliw i Procesów Katalitycznych.
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25A
 31-503 Kraków
 E-mail: delfina.rogowska@inig.pl