

FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ VLASTNOSTI BUTANOL-BENZINOVÝCH SMĚSÍ**ZLATA MUŽÍKOVÁ, JAROSLAV KÁŇA,
MILAN POSPÍŠIL a GUSTAV ŠEBOR***Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká
škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5,
166 28 Praha 6
zlata.muzikova@vscht.cz*

Došlo 5.5.11, přepracováno 13.9.11, přijato 27.10.11.

Klíčová slova: biobutanol, bioethanol, biopaliva, alternativa paliva

Obsah

1. Úvod
2. Vliv butanolu na vlastnosti automobilového benzínu
3. Změna hustoty a viskozity
4. Fázová stabilita při kontaminaci vodou
5. Těkavost a tvorba azeotropu
6. Oxidační stabilita
7. Závěr

1. Úvod

Předpokládané zvětšování celosvětové spotřeby energie, stav světových zásob zdrojů fosilního uhlíku a snaha o zlepšení kvality ovzduší jsou příčinou hledání alternativních energetických zdrojů, které by mohly alespoň částečně nahradit fosilní zdroje energie a současně i určitou měrou přispět ke snížení emisní zátěže, především pak snížení emisí skleníkových plynů. I v dopravě se hledá alternativa ke klasickým pohonným hmotám vyrobeným z ropy, tedy k automobilovému benzínu a motorové naftě. Této problematice je v současné době ve světě věnována intenzivní pozornost. Jednu z alternativ ke klasickým pohonným hmotám představují biopaliva, tj. paliva vyrobená z biomasy. Mezi tato paliva patří bioethanol, jenž se dnes prakticky celosvětově používá jako součást paliva pro zážehové motory, ale jeho využití jako pohonné hmoty v dopravě je stále spojeno s řadou technických problémů^{1–6}. Jednu z perspektivních možností využití zemědělské produkce pro nepotravinářské účely by mohla představovat výroba biobutanolu z biomasy. Využití biopaliv, včetně biobutanolu (*n*-butanol, butan-1-ol), jako pohonné hmoty v dopravě pak umožňuje částečnou náhradu cenné ropné suroviny a dále vede i ke snížení emisí z motorových vozidel. Širší využití biopaliv v dopravě je jedním z prioritních cílů energetické politiky EU.

Pokud se týká bioethanolu, jeho přídavek do automobilového benzínu sebou přináší některé problémy. Bioethanol totiž vytváří s přítomnými uhlovodíky azeotropickou směs s nižším bodem varu a tedy s vyšším tlakem nasycených par^{1–4}. Aby byly splněny požadavky na limitní tlak par v přítomnosti ethanolu, musí být z benzinové směsi vyřazeny některé uhlovodíkové frakce. Vlastnosti ethanol-benzinových směsí je třeba vzít v úvahu i při jejich distribuci. Ve skladovacích ani přepravních systémech nesmí být přítomna žádná voda. I malé množství vody má totiž za následek, že směs ethanol-benzin se rozdělí na dvě fáze, přičemž ethanol se ochotně rozpouští ve vodné fázi a zhoršují se vlastnosti paliva^{1,4}. Ethanol přitom působí jako kosolvent, který napomáhá přechodu malých množství vody do směsi ethanol-benzin. Aby se zabránilo uvedeným problémům s vodou, je bohužel nutné vyloučit dopravu paliva s ethanolem potrubními přepravními systémy. Benziny obsahující bioethanol nelze ani dlouhodobě skladovat. Vlastnosti bioethanolu a problémy spojené s jeho využitím jako pohonné hmoty v dopravě jsou patrně i jedním z důvodů, proč lze v poslední době zaznamenat aktivity zaměřené na využití biobutanolu pro tyto účely.

2. Vliv butanolu na vlastnosti automobilového benzínu

Automobilový benzin je multikomponentní směs složená jednak z uhlovodíků a jednak z kyslíkatých látek, jejichž množství je omezeno požadavky dle předpisu ČSN EN 228, který je závazný. V současné době tento předpis umožňuje přídavek až 5 obj.% ethanolu a/nebo až 10 obj.% butanolu. Předpokládá se však také využití vysokoprocenních směsí obsahujících více jak 10 obj.% biobutanolu resp. bioethanolu. Pro použití bioethanolu jako biosložky automobilových benzinů byly vydány požadavky na jeho kvalitu v předpisu ČSN EN 15376. Pro biobutanol zatím žádný takový předpis neexistuje.

Přehled základních palivářských vlastností *n*-butanolu uvádí tab. I. Použití biobutanolu jako paliva pro zážehové motory je v několika směrech výhodnější než použití bioethanolu^{6–8}. Biobutanol má ve srovnání s bioethanolem o 31 rel.% větší energetický obsah. V neupravených pohonných jednotkách to znamená snížení spotřeby paliva, která je v případě bioethanolu vyšší. Na rozdíl od bioethanolu, může být v současné době přidáván do benzínu dle ČSN EN 228 ve vyšší koncentraci než bioethanol, a to zatím až 10 obj.%, aniž by to vyžadovalo úpravu pohonné jednotky. To je výhodné z pohledu zajištění vyššího množství přidávané biosložky do automobilového benzínu, které vyžaduje Evropská unie. Biobutanol je z hlediska těkavosti výhodnější než ethanol a na rozdíl od bioethanolu významně nepohlcuje vodu a může být bez rizika koroze dopravo-

Tabulka I

Porovnání vybraných palivářských vlastností bioethanolu, biobutanolu a komerčního bezolovnatého benzinu Natural 95 dle ČSN EN 228

Parametr	Bioethanol	Biobutanol	Natural 95
Bod varu, °C	78,3	117,7	30–215
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 kg ⁻¹	28,9	33,1	44,4
Výparné teplo, MJ kg ⁻¹	0,92	0,71	0,32
Směsné oktanové číslo OČVM	106–130	94	95
OČMM	89–103	80	85
Tlak par dle Reida RVP při 37,8 °C, kPa	16,0 ^a	2,0 ^a	45–90
Obsah kyslíku, hm. %	34,7	21,6	max 2,7

^a Výpočet z Antoineovy rovnice

ván stávajícími potrubními přepravními systémy. Jako látka přírodního původu je biobutanol dobře biologicky odbouratelný a nepředstavuje ohrožení půdy ani spodních vod. Základní surovinou pro výrobu biobutanolu jsou cukerné a škrobnaté suroviny. Jsou to tedy suroviny stejné jako pro výrobu bioethanolu.

Nicméně butanol je na rozdíl od uhlovodíků kyslíkatá látka a v určité míře ovlivňuje základní vlastnosti automobilového benzinu.

Data v následující části práce byla získána pro směsi benzinu s *n*-butanolem (kvalita p.a., výrobce Penta) v rozmezí 0–100 obj.%. U těchto směsí byly stanoveny vlastnosti uvedené v tab. II dle příslušných normovaných předpisů. Pro přípravu směsí byl použit benzin vyhovující požadavkům ČSN EN 228 bez přídavku kyslíkatých látek (označený BA) a dále benzin z technologie fluidního katalytického krakování (označený FCC), který se vyznačuje vysokým obsahem alkenů (až 30 hm.%). Oba typy benzinů byly odebrány v České rafinérské, a.s.

3. Změna hustoty a viskozity

Z tab. I je patrná vyšší hustota a viskozita biobutanolu. Hustota automobilového benzinu se lineárně zvyšuje s přídavkem butanolu např. podle rovnice pro benzin BA:

$$\text{Hustota při 15 °C (kg m}^{-3}\text{)} = 0,6311 \cdot \text{Obsah butanolu (obj.\%)} + 751$$

$$R^2 = 0,9993$$

Počáteční hodnota hustoty benzinu BA bez butanolu byla 750 kg m⁻³.

Závislost viskozity na obsahu butanolu vykazuje exponenciální charakter. Pro benzin BA byla získána rovnice pro kinematickou viskozitu:

$$\text{Kin. viskozita při 15 °C (mm}^2\text{ s}^{-1}\text{)} = 0,3744 \cdot \exp(0,0246 \cdot \text{Obsah butanolu v obj.\%})$$

$$R^2 = 0,998$$

Ve výše uvedených rovnicích R^2 je determinační koeficient, který udává shodu mezi skutečnými hodnotami a hodnotami odhadnutými pomocí rovnice. Při hodnotě $R^2=1$ jsou obě hodnoty identické.

Tabulka II

Metodiky stanovení jednotlivých parametrů

Parametr	Předpis	Přístroj	Pozn.
Hustota	ASTM D7042	Automatický, Stabinger	při 15 °C
Viskozita		Viskozimetr SVM 300 (Anton Paar)	
Tlak par dle Reida	ASTM D6378	Přístroj vlastní konstrukce	RVP při 37,8 °C
Separace fází	ASTM D6422	Aparatura dle předpisu	bod zákalu
Obsah vody	ASTM D6304	Automatický (fma Diram)	coulometricky
Oxidační stabilita	ASTM D525	Aparatura dle předpisu	v závislosti na teplotě a obsahu nečistot

Hustota definovaná pro automobilový benzin dle ČSN EN 228 se pohybuje v rozmezí 720–775 kg m⁻³, tomtu požadavku vyhověly směsi s obsahem butanolu až 40 obj.%. Požadavky na viskozitu nejsou pro automobilové benziny definovány, nicméně butanol má oproti benzínu asi 10× větší viskozitu (tedy jako motorová nafta) a může tak negativně ovlivnit dopravu paliva za nízkých teplot a homogenizaci paliva se vzduchem při spalování. Při obsahu butanolu v benzínu 10 obj.%, který aktuálně vyhovuje požadavkům ČSN EN 228, je však nárůst viskozity oproti klasickému benzínu zanedbatelný.

4. Fázová stabilita při kontaminaci vodou

Butanol je oproti ethanolu omezeně mísitelný s vodou a není hygroskopický. V rámci stanovení rozpustnosti vody v závislosti na teplotě ve směsích benzínu BA a butanolu v množství 0–10 obj.% bylo provedeno měření teploty bodu zákalu, tak jak je definováno v normovaném postupu ASTM D6422 (ekvivaletní postup v českých ani evropských normách dosud neexistuje). Bod zákalu, nebo také teplota separace fází, je charakterizován vznikem mléčného zákalu v důsledku vylučování drobných kapiček vody při určité teplotě. Tato teplota odpovídá rozpustnosti vody v dané směsi při dané teplotě. Rozpustnost vody se s rostoucím obsahem butanolu zvyšuje přibližně exponenciálně, závislost na teplotě je lineární a s klesající teplotou dochází k jejímu snižování. Při 10 °C je rozpustnost vody v butanol-benzinové směsi s 10 obj.% butanolu přibližně 8000 mg kg⁻¹ a pro 5 obj.% butanolu přibližně 5000 mg kg⁻¹. Při -10 °C tyto hodnoty klesají na 5000 mg kg⁻¹ resp. na 2000 mg kg⁻¹. To může znamenat riziko separace fází např. v nádrži automobilu při kolísání venkovních teplot. Nicméně, výhodou butanolu oproti ethanolu je, že při separaci směsi na dvě fáze vykazuje butanol větší afinitu k uhlovodíkové fázi a nedochází k jeho přestupu do vodné fáze. Rozpustnost vody v butanol-benzinové směsi je však vyšší než u čistých uhlovodíků a během experimentů bylo zjištěno, že při nízkých teplotách pod 0 °C dochází k vylučování vody ve formě pevné fáze. Tvorba krystalků vody ve směsi pak může být příčinou zanesení palivových filtrů. Z tohoto pohledu by bylo vhodné přidávat ke směsi také menší množství např. ethanolu, jako přísady proti zamrznání.

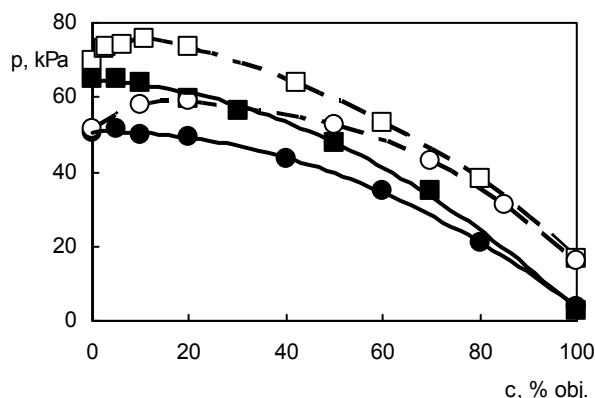
5. Těkavost a tvorba azeotropu

Velmi důležitým parametrem benzínu je tlak par, který zajišťuje dostatečnou těkavost za nízkých teplot a který je omezen horním limitem kvůli tvorbě parních polštářů a emisím těkavých organických látek. Pro automobilový benzin dle ČSN EN 228 je stanovena kvalita dle tlaku par pro letní a pro zimní období s vymezením přechodného období. Výsledky stanovení tlaku par u směsi butanolu a benzínu v letní kvalitě a v zimní kvalitě jsou

uvedeny na obr. 1, pro srovnání jsou zde uvedeny i průběhy křivek ethanol-benzinových směsí. Butanol jako čistá látka má velice nízký tlak par (viz tab. I) a tvorba azeotropu s uhlovodíky je v porovnání s ethanolem velmi malá (viz obr. 1). Azeotrop se tvoří v oblasti 0–10 obj.% butanolu v benzínu a maximální nárůst tlaku par o 1 kPa se projevuje při obsahu butanolu 5 obj.%. Toto zvýšení tlaku par je prakticky zanedbatelné při srovnání s nárůstem tlaku par azeotropu mezi ethanolem a benzínem, které činí 6–8 kPa. Vyšší obsah butanolu v benzínu naopak způsobuje snižování tlaku par benzínu, což je výhodné zejména pro letní období, kdy je požadován nižší tlak par automobilového benzínu (45–60 kPa). V zimním období je povolena hodnota tlaku par v rozmezí 60–90 kPa.

6. Oxidační stabilita

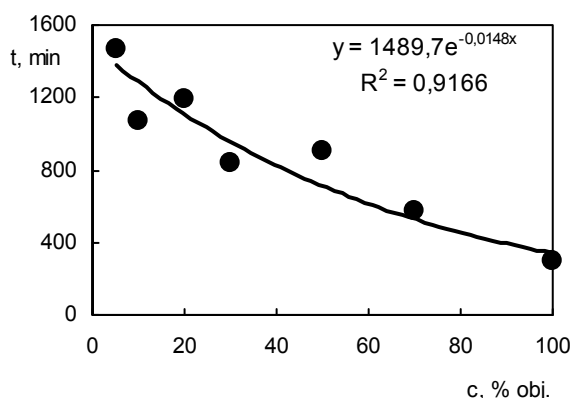
Oxidační stabilita automobilového benzínu je stanovena dle ČSN EN 228 minimálním požadavkem 360 minut při testu dle ASTM D525/ČSN ISO 7536 (656182). Dostatečná oxidační stabilita automobilového benzínu je požadována jednak z důvodu zajištění dostatečné doby pro jeho skladování před výdejem a jednak souvisí s chováním paliva při jeho spalování v motoru. Špatná oxidační stabilita se projevuje tvorbou pryskyřičnatých úsad ve skladovací nádrži nebo v palivovém prostoru automobilu. Měření oxidační stability probíhalo při 100 °C v tlakových nádobách plněných kyslíkem. Během měření se sleduje tlak v nádobě. Po určité době (indukční perioda) začínou probíhat oxidační reakce, v jejichž důsledku dochází k poklesu tlaku kyslíku v nádobě. Oxidační stabilita zvoleného benzínu BA a butanolu v kvalitě p.a. dosahovala hodnoty vyšší než 1500 min, což přesahuje minimální požadovanou hodnotu více než 4×. Směsi benzínu v kvalitě dle ČSN EN



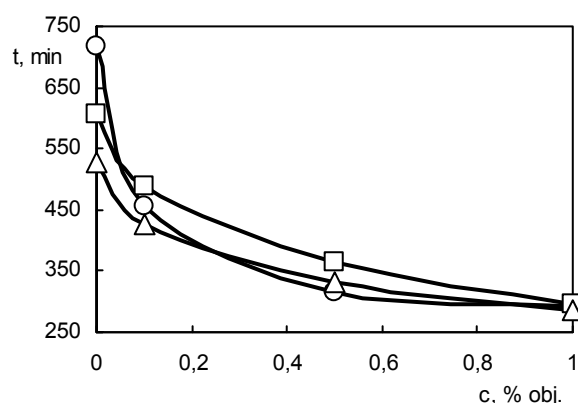
Obr. 1. Tlak par automobilového benzínu při teplotě 37,8 °C v závislosti na koncentraci butanolu / ethanolu. □ autobenzen v zimní kvalitě s ethanolom; ■ autobenzen v zimní kvalitě s butanolem; ○ autobenzen v letní kvalitě s ethanolom; ● autobenzen v letní kvalitě s butanolem

228 a butanolu v kvalitě p.a. tak budou bez problému vyhovovat požadavkům na oxidační stabilitu dle ČSN EN 228. Dále byl při testování použit butanol v horší kvalitě (obsah butanolu 97 %), který obsahoval nečistoty, zejména butanal, isobutanol, butylformiát, kyselina máselná, butylether, butylester kyseliny máselné. Butanol (97%) vykazoval oxidační stabilitu 297 min, tedy výrazně nižší hodnotu než u butanolu v p.a. kvalitě. Z butanolu (97%) a benzínu (IP>1500 min) byly připraveny směsi a opět stanovena IP (viz obr. 2). Z výsledků stanovení vyplývá, že přítomnost nečistot z výroby butanolu výrazně snižuje oxidační stabilitu benzínu.

Čistota butanolu je tedy z pohledu oxidační stability klíčovým parametrem. Do směsi benzínu a butanolu byly proto cíleně přidávány produkty oxidace ve smyslu stárnutí produktu, které mohou být po delším skladování přítomny v palivu a mohou se vyskytovat také jako produkty výroby butanolu (acetaldehyd, kyselina octová a mravenčí). Pro testování vlivu nečistot byl použit butanol v kvalitě p.a. a v množství 5 a 10 obj.% a benzin FCC, který měl dostatečnou oxidační stabilitu ale zároveň měřitelnou (ne delší než 1500 min). Účinky jednotlivých látek (acetaldehyd, kyselina mravenčí a octová) byly obdobné, při koncentraci 0,2 obj.% ve směsi byla výrazně snížena hodnota oxidační stability použité směsi. Výsledky jsou uvedeny pro kyselinu mravenčí na obr. 3. Z obr. 3 je také patrný vliv butanolu (p.a. kvalita) na oxidační stabilitu FCC benzínu, přídavek 10 obj.% butanolu do FCC benzínu významně snížil IP z původních 716 min na 528 min. Tento pokles oxidační stability v důsledku přídavku butanolu v dobré kvalitě p.a. lze přičíst použitému FCC benzínu, který se od klasického automobilového benzínu liší výrazným obsahem alkenů, které jsou za podmínek oxidačního testu velice reaktivní. Benzin FCC se běžně používá při mísení automobilového benzínu, avšak pouze



Obr. 2. Oxidační stabilita benzínu v závislosti na koncentraci butanolu v kvalitě 97 % při 100 °C. Oxidační stabilita je vyjádřena jako čas nutný k dosažení tzv. indukční periody



Obr. 3. Vliv koncentrace kyseliny mravenčí na oxidační stabilitu benzínu a jeho směsi s butanolem vyjádřenou jako čas k dosažení tzv. indukční periody. ○ FCC benzin; □ FCC benzin + 5 obj.% butanolu; △ FCC benzin + 10 obj.% butanolu

v omezeném množství. Jeho přítomnost v automobilovém benzínu při splnění požadavků ČSN EN 228 neohrožuje oxidační stabilitu butanol-benzinové směsi.

7. Závěr

Biobutanol představuje alternativu k bioethanolu pro využití biopaliv v dopravě. Biobutanol lze vyrobit prakticky ze stejných surovin jako bioethanol, ale z hlediska palivářských vlastností představuje biobutanol vhodnější alternativu než bioethanol. Butanol je možné přidávat do automobilového benzínu dle současné platné normy ČSN EN 228 až v množství 10 obj.% bez jakýchkoliv úprav spalovacího motoru, což mimo jiné umožňuje zvýšení podílu biopaliv na trhu. Přídavek butanolu v množství 10 obj.% do benzínu neohrožuje splnění limitů dle ČSN EN 228, co se týká hustoty, tlaku par a oxidační stability. Butanol je omezeně mísitelný s vodou a při odloučení vodné fáze zůstává v benzinové vrstvě, což je, společně s minimálním negativním vlivem na tlak par, nesporná výhoda oproti ethanolu. S příchodem mísení alkoholů do benzínu by však, s ohledem na jejich mísitelnost s vodou, měly být zavedeny limity na obsah vody v benzínu do ČSN EN 228. Je také nutné dodržovat čistotu butanolu, zejména ošetřit přítomnost možných zbytkových nečistot z výroby, které by mohly negativně ovlivnit oxidační stabilitu.

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

LITERATURA

1. Mužíková Z., Černý J., Zdražil I., Šebor G.: *Goriva i maziva* 1, 34 (2008).

2. Mužíková Z., Kohoutová M.: *12. konference Reotrib 2006, Červenohorské sedlo, 17–19. května 2006*, Sborník (Černý, J. ed.) str. 151.
3. Pospíšil M., Mužíková Z., Šebor G., Kohoutová M.: *15. konference Aprochem 2006, 24.–26.4.2006 Milovy*, Sborník – 1. díl (bez editora) str. 1352.
4. Pospíšil M., Mužíková Z., Šebor G., Zadražil I.: *12. konference Reotrib 2006, Červenohorské sedlo, 17–19. května 2006*, Sborník (Černý J. ed.) str. 25.
5. Mužíková Z., Pospíšil M., Šebor G.: *Fuel* 88, 1351 (2009).
6. Sladký V: *Biobutanol – vhodnější náhrada benzínu*, www.biom.cz, staženo 10.3.2009.
7. Ramey D.: Production of Butyric Acid and Butanol from Biomass. *Final Report. EEI, Environmental Energy Inc., Blacklick, OHIO 43004*, <http://www.lightparty.com/Energy/Butanol.html>, staženo 10.3.2009.
8. EPA: *1-Butanol as a Gasoline Blending Bio-component*, March 28, 2007, Mobile Sources Technical Review Subcommittee, <http://nsdi.epa.gov/air/caaac/mstrs/March2007/Wolf.pdf>, staženo 10.3.2009.

Z. Mužíková, J. Káňa, M. Pospíšil, and G. Šebor
(*Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Physicochemical Properties of Butanol-Gasoline Blends**

Biobutanol can be used as a biofuel in the same manner as bioethanol in spark-ignition engines. The article deals with the relevant properties of biobutanol-gasoline blend important for fuels such as density, viscosity, water solubility, vapour pressure and oxidation stability. Gasoline blends with 10 v/v % of biobutanol show properties close to those of ordinary gasoline, therefore biobutanol could be a promising alternative to ethanol currently used in automotive gasoline.