

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

FÁZOVÁ STABILITA BUTANOL-BENZINOVÝCH SMĚSÍ

ZLATA MUŽÍKOVÁ, JAKUB ŠIŠKA, 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 16.7.12, přijato 26.10.12.

Klíčová slova: butanol, rozpustnost vody, bod zákalu, separace fází

Úvod

Biobutanol (*n*-butanol, butan-1-ol) představuje alternativu k bioethanolu, který se v současnosti běžně vyrábí a používá jako složka motorového benzínu. Základní suroviny pro biotechnologickou výrobu butanolu jsou stejné jako pro výrobu ethanolu. Butanol se vyrábí fermentací přímo z kvasitelných jednoduchých cukrů za působení mikroorganismů, např. *Clostridia acetobutylica*¹. Použití bioethanolu jako složky automobilového benzínu s sebou

přináší některé problémy^{2,3}. Bioethanol vytváří s přítomnými uhlovodíky azeotropní směs s nižším bodem varu a tedy s vyšším tlakem nasycených par. Vlastnosti liho-benzinové směsi je proto třeba vzít v úvahu i při její distribuci. Ve skladovacích ani přepravních systémech nesmí být žádná voda. I malé množství vody má totiž za následek, že se směs bioethanol-benzin rozdělí na dvě fáze a ethanol přechází do vodné fáze, čímž dojde ke zhoršení vlastností paliva^{2,3}. Ethanol při tom funguje 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 ethanol nelze z důvodu absorpce vzdušné vlhkosti 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.

Použití biobutanolu jako pohonné hmoty v dopravě je teoreticky výhodnější než použití bioethanolu^{4,5}. Přehled základních palivářských vlastností 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.%

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	16,0 ^a	2,0 ^a	45–90
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

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 benzín dle ČSN EN 228 (cit.¹). Nevýhodou butanolu může být jeho relativně nižší oktanové číslo, viz tab. I.

Tato práce byla zaměřena na studium fázové rovnováhy butanol-benzinových směsí v přítomnosti vody. Fázová stabilita popisuje chování jednotlivých složek benzínové směsi při kontaktu směsi s vodou, kdy v závislosti na teplotě může docházet k tvorbě zákalu a rozpadu směsi na dvě oddělené fáze vodnou a uhlovodíkovou, tzv. separace fází. Všechny tyto jevy jsou z hlediska výroby, distribuce a konečného spotřebitele nežádoucí. Zatímco pro ethanol-benzinové směsi jsou data o fázové stabilitě k dispozici, o chování butanol-benzinových směsí podrobnější data však zatím nejsou dostupná. Vlastnosti butanolových směsí byly dále porovnány se směsmi ethanolovými a byl studován také přírůstek ethanolu a etherů MTBE (methyl-*tert*-butylether) a ETBE (ethyl-*tert*-butylether) do butanolových směsí. Ethanol i ethery se dnes běžně přidávají do motorového benzínu a tak existuje možnost jejich vzájemného smísení nebo využití jako kosolventů pro zlepšení fázové stability s vodou. Obsah kyslíkatých látek v jinak čistě uhlovodíkovém benzínu je specifikován v ČSN EN 228. Max. povolená hodnota pro ethanol je 5, pro butanol 10 a pro ethery 15 obj.%. Specifikace na obsah rozpuštěné vody není v ČSN EN 228 uvedena. V rámci experimentů byla také provedena extrakce benzínových směsí vodou.

Experimentální část

Pro přípravu směsí byl použit základový benzín bez obsahu kyslíkatých látek a aditiv, ETBE a MTBE (vše z produkce České rafinérské, a.s.); dále ethanol (abs., Merck, a.s.), butan-1-ol (p.a., LachNer, s.r.o.) a destilovaná voda. Do jednotlivých směsí byla přidávána voda, tak aby byly získány alespoň tři různé koncentrace vody ve směsi. Skutečný obsah vody ve směsi byl stanoven coulometrickou Karl-Fischerovou titrací (Diram, s.r.o.). Vzhledem k tomu, že obsah rozpuštěné vody v uhlovodících je velmi nízký, vyjadřuje se nejčastěji pomocí jednotek mg kg^{-1} (1 až 1000 mg kg^{-1}). Pro vyšší obsah vody je úspornější použít vyjádření obsahu vody v hmotnostních procentech. Pak platí $1 \text{ hm.} \% = 10\,000 \text{ mg kg}^{-1}$.

Pro stanovení rozpustnosti vody ve směsích benzínu a alkoholu byla použita metoda stanovení separace fází dle ASTM D6422, která nemá v ČSN normách žádný ekvivalent. Princip metody spočívá v řízeném ochlazení vzorku, přičemž každé dva stupně celsia se sleduje vznik zákalu nebo separace fází.

Extrakce směsí do vody byly provedeny při laboratorní teplotě 20 °C vodou v množství 0,5; 1,0 a 1,5 obj.%.

Použity byly dělicí nálevky o objemu 150 ml a celková doba extrakce intenzivním protřepáváním obsahu byla 10 min. Tato doba zvolena na základě experimentálně zjištěné závislosti množství extrahovaného ethanolu na době extrakce v rozmezí 5–60 min. Během prvních deseti minut dochází k extrakci největšího podílu ethanolu, další prodloužení doby extrakce už nemá výrazný vliv na extrahované množství. Pro každé stanovení bylo použito 100 ml benzínové směsi. Stanovení úbytku alkoholu v benzínu bylo provedeno pomocí GC-FID analýzy (nepolární kolona typu PDMS) benzínové směsi před a po extrakci. Kvantitativní stanovení obou alkoholů bylo provedeno pomocí vnější kalibrace s vnitřním standardem *n*-propanolem, který se ke směsi přidával v množství 5 hm.%.

Rozpustnost vody

Ze zpracované literatury bylo zjištěno, že alkohol-benzinové směsi mají velmi omezenou schopnost zadržovat vodu v roztoku nebo ve stabilní emulzi. Jestliže množství vody překročí mez rozpustnosti vody, palivo se rozdělí na dvě nemísitelné fáze – vodnou a uhlovodíkovou fází. Nejdůležitějším faktorem, který ovlivňuje rozpustnost vody v palivu, je teplota. S klesající teplotou se rozpustnost vody v palivu lineárně snižuje. Na tomto principu je založeno stanovení rozpustnosti vody dle ASTM D 6422. Touto metodou se při ochlazení vzorku stanoví teplota, při níž se voda ve vzorku právě už nerozpouští. Měření bylo prováděno s ohledem na klimatické podmínky v ČR pouze do –24 °C.

Během ochlazení vzorků dle postupu v ASTM D 6422 byl indikován nejprve bod zákalu, to je teplota, při níž se z homogenního kapalného vzorku vytvoří emulze. Dalším ochlazením vzorku pak došlo k separaci fází, při které se směs rozdělí na dvě fáze, spodní vodnou a horní uhlovodíkovou fází. Tyto dva body jsou popsány v ASTM D 6422 a byly také identifikovány u všech směsí obsahujících ethanol. Tvorba dvou kapalných fází při teplotách nižších než 0 °C je také důkazem toho, že ethanol přechází při separaci fází do vodné fáze a snižuje její teplotu tuhnutí, která je za podmínek normálního tlaku a teploty 0 °C.

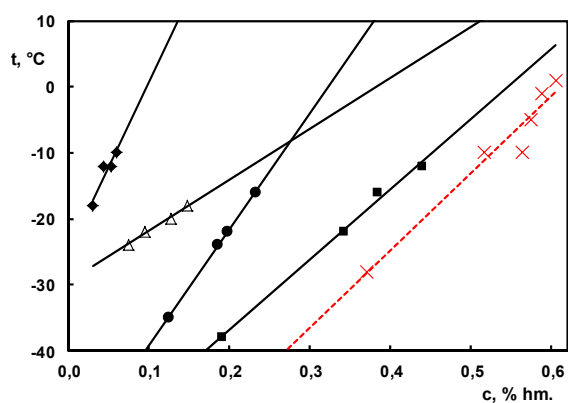
U vzorků, které obsahovaly pouze butanol nebo ve směsích obsahujících butanol a MTBE nebo ETBE, byla však indikována jako separace fází teplota krystalizace. Při teplotách nižších než 0 °C nebyla u těchto směsí zjištěna tvorba zákalu, ale došlo k vyloučení vodné fáze v pevné formě, tedy ve formě krystalků. Butanol tedy za záporných teplot zůstává rozpuštěn v uhlovodíkové fázi (viz teplota tání v tab. I) a nepřechází do vodné fáze, jako je tomu v případě ethanolových směsí.

Jak již uvedeno v Úvodu, ethanol je zcela mísitelný s vodou a butanol s vodou je omezeně mísitelný (viz tab. I). Voda je v MTBE a ETBE málo rozpustná, řádově v desítkách jednotek mg kg^{-1} , což jsou podobné hodnoty jako u uhlovodíků. Rozpustnost vody v čistě uhlovodíkovém benzínu se pohybuje v závislosti na obsahu aromátů v rozmezí 60 až 100 mg kg^{-1} (cit.⁶).

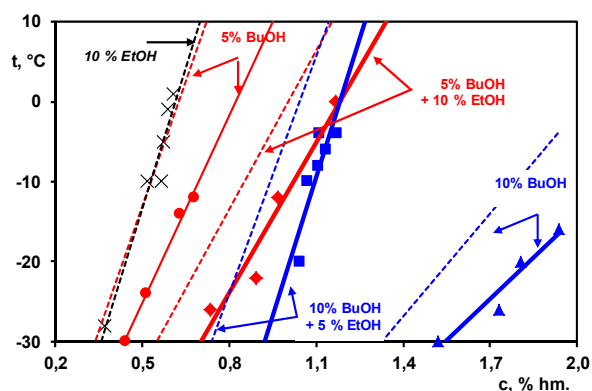
Fázová stabilita butanol-benzinových směsí

Fázová stabilita byla stanovena dle předpisu ASTM D6422 jako teplota, při níž dojde k tvorbě zákalu a při nižší teplotě k separaci na vrchní benzinovou (uhlovodíkovou) a spodní vodnou fázi. Jde tedy o nepřímé stanovení rozpustnosti vody ve směsi. Experimentálně byla takto stanovena rozpustnost vody pro směsi s obsahem butanolu v množství 2; 5; 7 a 10 obj.% s různým obsahem přidané vody (viz obr. 1). Během měření bylo zjištěno, že u těchto směsí při postupném ochlazování nejen že nelze spolehlivě určit teplotu bodu zákalu, dokonce nedochází ani k jasně viditelnému odloučení kapalně vodné fáze, jako je tomu u ethanol-benzinových směsí. Při teplotách pod bodem mrazu dochází rovnou ke krystalizaci vody ve směsi. Tato situace je v porovnání s ethanol-benzinovými směsmi příznivější, přítomnost krystalů ledu v palivu je z hlediska negativních dopadů na distribuční systémy i pohonnou jednotku méně riziková než přítomnost oddělené ethanol-vodné fáze. Nedochází také ke změně vlastností paliva vlivem extrakce alkoholu do vodné fáze. Z naměřených dat lze odečíst např. rozpustnost vody ve směsi s 10 obj.% butanolu při 0 °C, která činí přibližně 5500 mg kg⁻¹. V případě směsi s 10 % ethanolu je to přibližně o 500 mg kg⁻¹ více, tedy 6000 mg kg⁻¹.

K základním směsím s 5 a 10 obj.% butanolu byl dále přimísen ethanol a ethery v množství 5 a 10 obj.% a sledoval se jejich vliv na fázovou stabilitu směsí (viz obr. 2 a 3). Pokud je v benzinové směsi vedle butanolu přítomen i ethanol (viz obr. 2), stává se jeho přítomnost řídicím jevem i z pohledu fázové stability – voda již primárně nevypadává ve formě ledových krystalů, ale dochází postupně k zákalu směsi a separaci oddělených fází, jako tomu nastává u čistě ethanol-benzinové směsi. Diference mezi

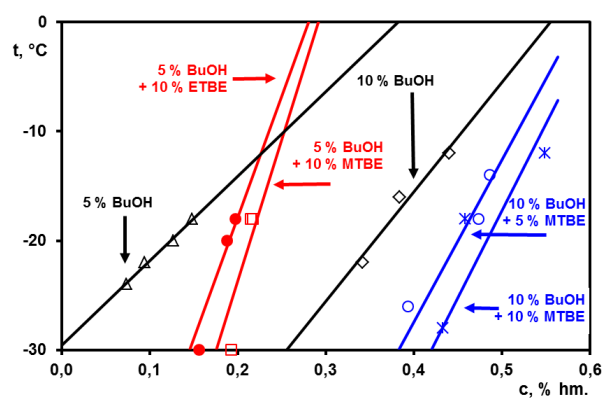


Obr. 1. Rozpustnost vody vyjádřená jako teplota bodu krystalizace butanol-benzinových směsích a bod zákalu ethanol-benzinových směsí v závislosti na obsahu vody ve směsi (c, hm.%). Obsah butanolu (obj.%) v benzínu: ♦ 2 %; △ 5 %; ● 7 %; ■ 10 %; × 10 obj.% ethanolu v benzínu



Obr. 2. Rozpustnost vody vyjádřená jako teplota bodu zákalu (přerušovaná čára) a teplota separace fází (plná čára) pro směsi ethanol- a butanol-benzin v závislosti na obsahu vody ve směsi (c, hm.%). Obsah butanolu/ethanolu (obj.%) v benzínu: × 10 % ethanolu v benzínu; ● 5 % butanolu; ◆ 5 % butanolu + 10 % ethanolu; ■ 10 % butanolu + 5 % ethanolu; ▲ 10 % butanolu

teplotou bodu zákalu a teplotou separace fází se pohybuje v rozmezí 10 až 15 °C, přičemž s vyšším obsahem ethanolu ve směsi lze očekávat zmenšování uvedeného rozdílu. Benzinová směs s obsahem 5 obj.% ethanolu a 5 obj.% butanolu vykazuje z hlediska fázového chování velmi podobné vlastnosti jako čistě lihofenzinová směs s 10 obj.% ethanolu. Protože srovnatelné chování vykazují i směs obsahující 10 obj.% ethanolu + 5 obj.% butanolu a směs obsahující 5 obj.% ethanolu + 10 obj.% butanolu, lze předpokládat, že podobné chování budou vždy vykazovat takto



Obr. 3. Rozpustnost vody (teplota bodu krystalizace) v butanolových (BuOH) směsích. Rozpustnost vody vyjádřená jako teplota bodu krystalizace v butanol-benzinových směsích s přidávkou etherů MTBE, ETBE a v závislosti na obsahu vody ve směsi (c, hm.%). Obsah butanolu/etherů (obj.%) v benzínu: △ 5 % butanolu; △ 5 % butanolu; ● 5 % butanolu + 10 % ETBE; □ 5 % butanolu + 10 % MTBE; ◇ 10 % butanolu; ○ 10 % butanolu + 5 % MTBE; × 10 % butanolu + 10 % MTBE

Tabulka II
Průběh extrakcí ethanolu a butanolu z benzínu do vodné fáze při 20 °C

Extrahovaná látka	Obsah v benzínu před extrakcí [hm. %]	Množství vody [obj. %]	Obsah v benzínu po extrakci [hm. %]	Úbytek [rel. %]
Ethanol	1,7	0,5	1,4	17,6
		1,0	1,3	23,5
		1,5	1,0	41,2
	4,8	0,5	3,9	18,8
		1,0	3,5	27,1
		1,5	2,8	41,7
		0,5	9,0	2,2
		1,0	6,8	26,1
		1,5	5,8	37,0
	9,2	0,5	3,9	4,9
		1,0	3,9	4,9
		1,5	3,8	7,3
0,5		6,8	4,2	
1,0		6,7	5,6	
1,5		6,4	9,9	
Butanol	7,1	0,5	11,6	4,9
		1,0	11,8	3,3
		1,5	11,4	6,6
	12,2	1,0	11,8	3,3
		1,5	11,4	6,6

vá směsná paliva s kombinací obou alkoholů, u kterých součet jejich obsahu představuje stejnou hodnotu. Přídavek 5 obj.% ethanolu k 5 % butanolu zvyšuje rozpustnost vody ve směsi cca o 0,2 hm.% a přídavek 10 % ethanolu až o 0,6 hm.% (viz obr. 2). Přídavek ethanolu výrazně nemění směrnici přímek na obr. 2, tzn., že neovlivňuje citlivost směsí k obsahu vody v závislosti na teplotě.

Přídavek etherů MTBE a ETBE (viz obr. 3) rozpustnost vody ve směsi příliš nezvyšuje a směsný benzin obsahující jak butanol, tak ether se chová z hlediska fázové stability obdobně jako butanol-benzinová směs, tj. nedochází k viditelnému zákalu následovanému separací fází, ale voda vypadáva přímo ve formě ledových krystalů. Směrnice lineární závislosti teploty krystalizace na obsahu vody ve směsi se posouvá směrem k vyšším hodnotám, kdy směsné palivo bude vykazovat menší náchylnost směsí ke krystalizaci vody při změně teploty.

Extrakce butanolu z uhlovodíkové fáze

Dalším doprovodným efektem separace fází je extrakce některých složek benzinové směsi do vodné fáze, což má obvykle za následek výrazné zhoršení kvalitativních parametrů benzinové směsi. Známa je extrakce ethanolu do vodné fáze, která způsobuje zejména snížení hodnoty oktánového čísla a tlaku par. Proto byly provedeny extrak-

ce ethanolu a butanolu z benzinových směsí vodou v množství 0,5; 1,0 a 1,5 obj.%. Tyto koncentrace volné vody odpovídají přibližně jejímu množství reálně zaznamenanému při pravidelných kontrolách skladovacích nádrží. Výsledky extrakcí jsou uvedeny v tab. II. Úbytek alkoholu je vyjádřen jako rozdíl obsahu alkoholu před a po extrakci vztažený na původní hodnotu obsahu alkoholu a je označen jako relativní procenta (rel.%). V závislosti na obsahu vody přechází ethanol prakticky nezávisle na jeho obsahu v benzinové směsi až ze 40 rel.% do vodné fáze. Oproti tomu, maximální úbytek butanolu ve směsi činí pouze 10 rel.%. Z tohoto hlediska vykazuje směs benzin-butanol lepší vlastnosti stability než směs benzin-ethanol.

Závěr

Butanol-benzinová směs vykazuje za nízkých teplot při styku s vodou či vzdušnou vlhkostí mnohem lepší fázovou stabilitu než lihobenzinové směsi. Bylo zjištěno, že za záporných teplot dochází k vyloučení vody ze směsi v pevné fázi za tvorby krystalků. Butanol tedy nepřechází do vodné vrstvy a vlastnosti paliva zůstávají při separaci fází zachovány. Rozpustnost vody v butanolových a ethanolových směsích je velmi podobná. Při jejich obsahu v benzínu 10 obj.% je rozpustnost vody v butanolové směsi 5500 mg kg⁻¹ a je o 500 mg kg⁻¹ nižší než u ethanolové

vých směsí. Pokud jsou v benzinové směsi přítomny oba alkoholy, separace fází se řídí dle ethanolu a dochází k tvorbě alkohol-vodné fáze. V případě, že v butanolové směsi jsou přítomny také ethery MTBE nebo ETBE, pak se fázová stabilita těchto směsí od čistě butanol-benzinových směsí příliš neliší a rozpustnost vody se zvýší přítomností etherů jen nepatrně. I v tomto případě dochází k vyloučení vody v pevné fázi. Provedené extrakce butanolu do vody při 20 °C pak ukázaly, že do vodné fáze přechází nejvýše 10 rel.% butanolu. U ethanolových směsí je do vodné fáze extrahováno až 40 rel.% ethanolu.

Kvalitativní požadavky na automobilový benzin jsou uvedeny v předpisu ČSN EN 228. V tomto předpisu v současné době bohužel není uveden požadavek na přítomnost rozpuštěné vody. Tento požadavek se zavedením mísení alkoholů do paliva však nabývá na významu a bylo by vhodné jej doplnit. Rozpuštěná voda v palivu totiž zvyšuje zejména riziko koroze.

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. *Perspectives of biobutanol production and use*, (Marco Aurelio Dos Santos Bernardes ed.), str. 243. 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. Ramey D.: *Butanol*, *Advances in Biofuels*, <http://www.lightparty.com/Energy/Butanol.html>, staženo 10. 3. 2009.
5. 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.
6. Mužíková Z., Pospíšil M., Šebor G.: *Chem. Listy* 104, 677 (2010).

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

Biobutanol can be used as a biofuel in the same manner as bioethanol in spark ignition engines. This work deals with water solubility and phase stability with water of biobutanol-gasoline (up to 10 v/v %) of biobutanol. Miscibility of butanol-gasoline blend with water is limited. During the phase separation at negative temperatures 1-butanol remained in the gasoline-phase and the water was separated in the solid form.