Delfina Rogowska
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Problem nieeadytywnych efektów mieszania dla parametru „prężność par" w trakcie blendingu biopaliwa E85

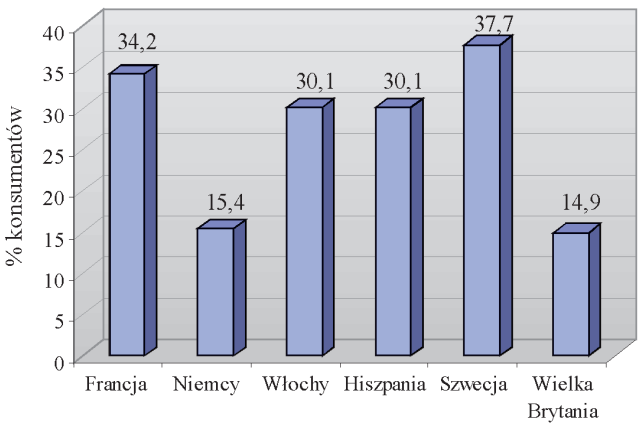
Specyfikacja biopaliwa etanolowego E85

Biopaliwo etanolowe E85 nie jest obecnie paliwem powszechnym na polskim rynku, chociaż prawnie dopuszczonym. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 22 stycznia 2009 r. w sprawie wymagań jakościowych dla biopaliw ciekłych określa wymagania jakościowe, jakie musi spełniać benzyna silnikowa E85, zawierająca 70–85% bioetanolu. Prawne dopuszczenie do wprowadzenia na rynek tego paliwa spotkało się z dużym zainteresowaniem zarówno producentów bioetanolu, jak i konwencjonalnych paliw silnikowych. Paliwo to w praktyce zestawia się z dwóch komponentów – konwencjonalnej benzyny silnikowej oraz bioetanolu. W tablicy 1 przytoczono wymagania jakościowe, jakie musi spełniać biopaliwo etanolowe E85.

Ze względu na dużą zawartość etanolu, paliwo to może być stosowane jedynie w samochodach o silnikach z zapłonem iskrowym, specjalnie dostosowanych do spalania takiego paliwa. Ponieważ pojazdy te mogą być zasilane zarówno biopaliwem E85 jak i konwencjonalną benzyną silnikową – nazywane są „*flex-fuel vehicles*" (FFV).

Biopaliwo E85 jest sukcesywnie wprowadzane na rynki wielu państw. W Europie niekwestionowanym liderem w jego wprowadzaniu jest Szwecja [3]. Pod koniec 2007 r. paliwo to znajdowało się w ponad 29 procentach z 3586 stacji paliwowych (dla porównania, w roku 2005 było to tylko 9%). Obecnie rząd szwedzki wydał 69 milionów euro, aby zwiększyć sieć stacji oferujących E85 – do liczby 2000 do końca roku 2009. Zgodnie z planami biopaliwo E85 ma pokryć 10% zapotrzebowania rynku paliwowego do 2012 roku. Również inne kraje europejskie podejmują działania na rzecz rozwoju rynku tego paliwa. Przykładem są Włochy, które (w ramach 6. Ramowego Programu „*Zrównoważony System Energii i Biopaliw Miejskich*") w czerwcu 2008 r. otworzyły pierwszą stację paliwową oferującą E85, a dalsze 134 ma być otwarte w przyszłości. Zgodnie z planami, na stacjach tych ma się zaopatrywać w paliwo ponad 10 000 samochodów FFV.

Według ankiety przeprowadzonej przez Frost & Sullivan's Research and Market Consulting Group [1], aż 37,7% ankietowanych Szwedów jest skłonnych jako następny samochód kupić pojazd napędzany biopaliwem lub FFV's. Wyniki przeprowadzonej ankiety zobrazowano na rysunku 1. Na osi *y* przedstawiono procent ankietowanych, którzy wyrazili chęć zakupu kolejnego samochodu zasilanego biopaliwem.



Rys. 1. Wyniki ankiety konsumenckiej dotyczącej chęci zakupu samochodu zasilanego biopaliwem w Europie

Tablica 1. Wymagania jakościowe dla benzyn silnikowych zawierających 70–85% bioetanolu, stosowanych w pojazdach wyposażonych w silniki z zapłonem iskrowym, przystosowane do spalania tego biopaliwa ciekłego

Lp.	Właściwość	Jednostka	Zakres	
			minimalny	maksymalny
1.	Badawcza liczba oktanowa, RON		95,0	–
2.	Motorowa liczba oktanowa, MON		85,0	–
3.	Zawartość siarki	[mg/kg]	–	10
4.	Okres indukcyjny	minuty	360	–
5.	Zawartość obecnych żywic (po przemyciu rozpuszczalnikiem)	[mg/100ml]	–	5
6.	Wygląd w temperaturze otoczenia, która nie może być niższa niż 15°C		Czysty i jasny, wolny od zawieszonych i wytrąconych zanieczyszczeń	
7.	Zawartość alkoholi wyższych (C_3–C_8)	[% (*V/V*)]	–	2
8.	Zwartość metanolu	[% (*V/V*)]	–	1,0
9.	Zawartość eterów (z 5 lub więcej atomami węgla)	[% (*V/V*)]	–	5,2
10.	Zawartość fosforu	[mg/l]	Niewykrywalny	
11.	Zawartość wody	[% (*V/V*)]	–	0,3
12.	Zawartość nieorganicznych chlorków	[mg/l]	–	1
13.	pHe		6,5	9,0
14.	Badanie działania korodującego na miedzi (3 h w temperaturze 50°C)	stopień korozji	Stopień korozji 1	
15.	Zawartość kwasów w przeliczeniu na kwas octowy	[% (*m/m*)] [mg/l]	– –	0,005 (40)
16.	Zawartość etanolu i alkoholi wyższych	[% (*V/V*)]	75[1]; 70[2]; 70[3];	–
17.	Zawartość benzyn silnikowych[4, 5]	[% (*V/V*)]	14	22[1]; 30[2]; 30[3]
18.	Prężność par	[kPa]	35,0[1]; 50,0[2]; 50,0[3]	60,0[1]; 100,0[2]; 100,0[3]
19.	Temperatura końca destylacji	[°C]	–	210
20.	Pozostałość po destylacji	[% (*V/V*)]	–	2

[1] *Dla okresu letniego, trwającego od 1 maja do 30 września.*
[2] *Dla okresu przejściowego, trwającego od 1 marca do 30 kwietnia oraz od 1 października do 31 października.*
[3] *Dla okresu zimowego, trwającego od 1 listopada do końca lutego.*
[4] *Benzyny silnikowe wykorzystywane do komponowania powinny spełniać wymagania jakościowe określone w przepisach wydanych na podstawie art. 3 ust. 2, pkt 1 Ustawy z 25 sierpnia 2006 r. o systemie monitorowania i kontrolowania jakości paliw (Dz.U. Nr 169, poz. 1200, z późn. zm.). Bioetanol wykorzystywany do komponowania powinien spełniać wymagania jakościowe określone w przepisach wydanych na podstawie art. 22 ust. 6 Ustawy z 25 sierpnia 2006 r. o biokomponentach i biopaliwach ciekłych (Dz.U. Nr 169, poz. 1199, z późn. zm.).*
[5] *Zawartość benzyn silnikowych (w procentach) jest określona jako różnica 100 oraz sumy zawartości wody i alkoholi (w procentach).*

Z danych przedstawionych na rysunku 1 wynika, że w wiodących europejskich krajach istnieje duża świadomość ekologiczna społeczeństwa i należy się tam spodziewać wzrostu zapotrzebowania na biopaliwa. Ze względu na łatwość przepływu kapitału i dóbr materialnych w ramach Unii Europejskiej, należy przypuszczać, że trendy takie będą widoczne również w Polsce i park samochodów zdolnych do zasilania biopaliwem będzie się stale powiększać.

Już obecnie kolejne kraje (miedzy innymi europejskie) wprowadzają to biopaliwo na rynek. W tablicy 2 zebrano kraje, które w ostatnich latach dopuściły na swoim rynku stosowanie biopaliwa [2, 3, 6].

Tablica 2. Wybrane kraje, w których stosowane jest biopaliwo E85

Lp.	Kraj	Data wprowadzenia
1.	Austria	Lipiec 2007 r.
2.	Francja	Styczeń 2009 r.
3.	Tajlandia	Październik 2008 r.
4.	Estonia	2008 r.
5.	USA (Kalifornia)	Styczeń 1993 r.
6.	USA	Luty 2009 r.
7.	Nowa Zelandia	Marzec 2009 r.

Za rozwijającym się rynkiem biopaliwa w szybkim tempie podąża rynek pojazdów FFV, a jego niekwestionowanym liderem jest Saab. Dynamikę rozwoju rynku samochodów FFV w Europie obrazują dane przedstawione w tablicy 3 [4].

Tablica 3. Przyrost liczby samochodów FFV w Europie

Marka	2005 r.		2006 r.		2007 r.	
	sztuk	udział	sztuk	udział	sztuk	udział
Saab	3 179	42,4%	11 019	42,7%	18 847	44,7%
Ford	3 542	47,3%	8 162	31,6%	11 655	27,6%
Volvo	774	10,3%	6 645	25,7%	9137	21,7%
Renault					1078	2,6%
Citroen					699	1,7%
Peugeot					551	1,3%
Inne marki			3	0,0%	213	0,5%
Łącznie	7 495	100,0%	25 829	100,0%	42 180	100,0%

Z przedstawionych danych można wnioskować, że również polski rynek biopaliwa tego gatunku w najbliższej przyszłości zacznie się dynamicznie rozwijać. Dlatego też niezbędne jest rozeznanie najbardziej istotnych technologicznych zagadnień związanych z jego komponowaniem.

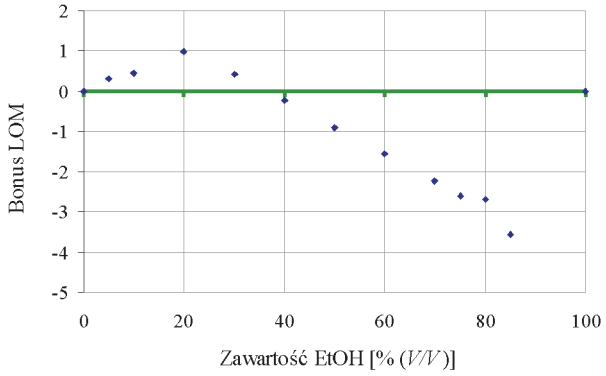
Aby biopaliwo E85 mogło być stosowane do zasilania silników samochodowych musi spełnić wszystkie wymagania jakościowe zapisane w tablicy 1. Pomimo pozornie prostej technologii produkcji tego paliwa (zmieszanie dwóch komponentów w określonych proporcjach), w praktyce mogą wystąpić znaczne kłopoty z uzyskaniem wymaganej jakości produktu. Jednym z najbardziej problematycznych parametrów biopaliwa jest prężność par, dlatego też w niniejszym artykule pokrótce zostaną zarysowane zagadnienia z tym związane.

Nieaddytywne parametry biopaliwa E85

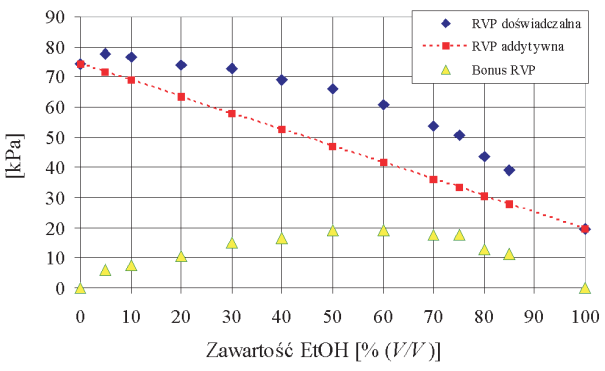
Z dotychczas przeprowadzonych w Instytucie prac wiadomo, że wśród parametrów (spośród normowanych), których wartość najtrudniej przewidzieć w wyniku blendingu benzyny bazowej oraz etanolu, są liczby oktanowe oraz prężność par [5]. W trakcie przeprowadzonych badań zaobserwowano występowanie zarówno dodatnich (bonusów), jak i ujemnych (malusów) efektów mieszania, w przypadku liczby oktanowej motorowej i oddziaływań nieliniowych – dodatnich w przypadku prężności par. Wspomniane efekty występują dla całego zakresu zawartości etanolu w benzynie silnikowej. Na rysunku 2 przedstawiono zmiany efektów mieszania dla liczby oktanowej motorowej, w zależności od zawartości etanolu, w benzynie silnikowej zawierającej ETBE (na podstawie [5]).

W przypadku komponowania biopaliwa etanolowego E85, technolog będzie poruszał się w obszarze 70–85% (*V/V*) zawartości etanolu. Z danych przedstawionych na rysunku 2 wynika, że przy tej zawartości etanolu należy spodziewać się występowania ujemnych efektów mieszania; malus rośnie wraz ze wzrostem zawartości etanolu.

Ponieważ na polskim rynku paliwowym od wielu lat obecna jest benzyna silnikowa zawierająca etanol w ilości do 5% (*V/V*), problem przyrostu prężności par w trakcie blendingu etanolu z benzyną silnikową w tym zakresie jest dobrze rozeznany. Etanol, jako komponent, charakteryzuje się bardzo niską wartością prężności par, ale wiadomo, że w mieszaninie z benzyną silnikową powoduje nieaddytywny przyrost tego parametru. Na rysunku 3 przedstawiono



Rys. 2. Efekty mieszania benzyny węglowodorowej zawierającej ETBE z etanolem, dla LOM



Rys. 3. Przebieg zmian RVP w zależności od zawartości etanolu, dla układu: benzyna z ETBE – etanol

zmiany prężności par mieszaniny typowej benzyny silnikowej w całym zakresie zawartości etanolu [5].

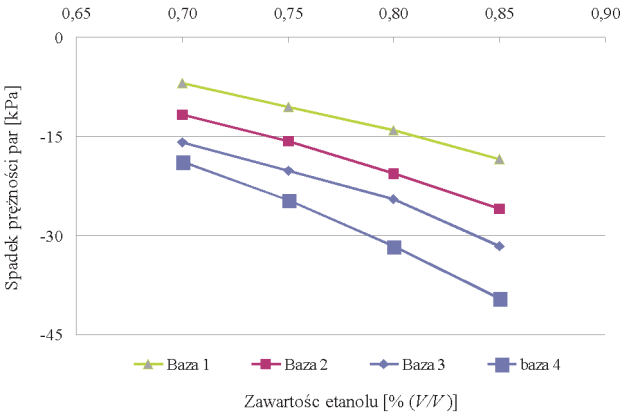
Z analizy danych przedstawionych na rysunku 3 wynika, że nieliniowe dodatnie efekty mieszania występują w całym zbadanym zakresie zawartości etanolu. Efekty te są znaczne również w zakresie zawartości od 70–85% (*V/V*), jednakże – ze względu na wysoką zawartość etanolu – prężność par finalnego produktu (biopaliwa E85) obniża się wraz ze wzrostem jego udziału. W takiej sytuacji problemem technologicznym może być uzyskanie minimalnej, wymaganej specyfikacją prężności par. Jest to sytuacja odwrotna do tej, która występuje przy niskich udziałach etanolu, gdzie problemem jest przekroczenie górnej granicy prężności par dla benzyn silnikowych.

W związku z prawnym dopuszczeniem biopaliwa etanolowego E85 na polski rynek, dla technologa zestawiającego to paliwo istotne będzie określenie przebiegu krzywych przedstawionych na rysunku 3, w końcowym zakresie ich przebiegu. Ważne jest to, o ile obniży się prężność par benzyny bazowej po dodaniu do niej od 70 do 85% (*V/V*) etanolu. Ważne jest więc zidentyfikowanie od czego i w jakim stopniu zależy prężność par finalnego produktu.

Określenie zależności prężności par finalnego produktu od właściwości benzyny bazowej węglowodorowej i zawartości etanolu

Do tego celu wytypowano cztery benzyny bazowe o różnej prężności par oraz zawierające związki nienasycone. Do każdej z nich wprowadzono etanol na poziomach zawartości od 70 do 85% (*V/V*). Dla każdej z zestawionych benzyn bazowych oznaczono prężność par, przy czym prężność par benzyny bazowej wzrastała w kolejności od bazy 1 do bazy 4. W każdym przypadku zaobserwowano nieliniowy efekt obniżenia prężności par benzyny bazowej. Wielkości tego efektu zobrazowano na rysunku 4.

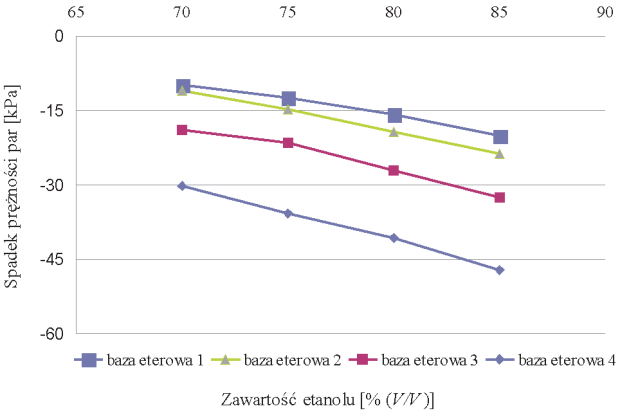
Z przedstawionych na rysunku 4 danych wynika, że w przypadku benzyn bazowych węglowodorowych, bezwzględny spadek prężności par benzyny bazowej spowodowany znacznym udziałem etanolu rośnie wraz ze wzrostem jego zawartości oraz ze wzrostem wyjściowej prężności par benzyny bazowej.



Rys. 4. Obniżenie prężności par benzyn bazowych węglowodorowych w zależności od udziału etanolu w biopaliwie E85 [kPa]

Określenie zależności prężności par finalnego produktu od właściwości benzyny bazowej zawierającej etery z pięcioma lub sześcioma atomami węgla i zawartości etanolu

Podobnie jak w przypadku bazowej benzyny węglowodorowej, a także dla określenia wpływu właściwości benzyny zawierającej etery, do doświadczenia przygotowano cztery benzyny bazowe, charakteryzujące się różną prężnością par oraz zawierające związki nienasycone, a także ETBE. Analogicznie do opisanego powyżej doświadczenia, do każdej z tych benzyn bazowych dodano etanol w ilości od 70 do 85% (*V/V*). Prężność par benzyny bazowej wzrastała w kolejności od bazy 1 do bazy 4. Dla zestawionych próbek oznaczono prężność par, a wielkość efektu obniżenia RVP dla poszczególnych próbek zobrazowano na rysunku 5. Podobnie jak w przypadku benzyn bazowych węglowodorowych, również efekt obniżenia prężności par benzyny bazowej eterowej zależny jest od właściwości benzyny bazowej i zawartości etanolu.



Rys. 5. Obniżenie prężności par benzyn bazowych węglowodorowych w zależności od udziału etanolu w biopaliwie E85 [kPa]

Podsumowanie

W trakcie zestawiania biopaliwa E85 następuje znaczące obniżenie prężności par benzyny bazowej; zarówno tej zawierającej etery, jak i węglowodorowej. Zaobserwowany efekt jest tym większy, im wyższa jest zawartość etanolu i prężność par benzyny bazowej.

Należy zwrócić uwagę na to, że w zależności od prężności par benzyny bazowej i jej składu chemicznego efekt obniżenia prężności par może być tak znaczący, że finalne paliwo może nie spełniać wymagań jakościowych. Nie jest oczywiste, że ze zmieszania dwóch komponentów (etanolu paliwowego i benzyny silnikowej) spełniających wymagania swoich specyfikacji otrzymamy produkt (E85), który te wymagania również spełni. Należy wspomnieć, że wielkość efektu obniżenia prężności par zależy także od innych czynników, np. zawartości związków nienasyconych w paliwie. Artykuł ten nie wyczerpuje całości zagadnień związanych z nieaddytywnym efektem obniżenia prężności par benzyny bazowej w mieszaninie E85. Zadanie wyznaczenia receptury biopaliwa E85 powinno być powierzone technologowi, który potafi przewidzieć wielkość obniżenia prężności par benzyny bazowej w zależności od jej właściwości, a także zmianę innych jej parametrów jakościowych.

Artykuł nadesłano do Redakcji 08.10.2009 r. Przyjęto do druku 18.12.2009 r.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

Literatura

[1] Cromier C.: *Global Powertrain Trends*. The European Fuels Conference 10th Anniversary Meeting, Paris 11-12.03.2009.
[2] http://www.beehive.govt.nz/release/biodiesel+now+selling+pump
[3] http://www.ifqc.org/InfoByCountryDetails.aspx?CountryId=107&RegionId=3&CountryName=Sweden&RegionName=Europe&Type=FUEL%20SPECIFICATIONS
[4] Kwiecień J.: *Raport o pozycji rynkowej Saab BioPower. Podsumowanie 2007 i plany na 2008*. Materiały konferencyjne "Paliwa alternatywne. Biopaliwa i biokomponenty w Polsce". Polska Izba Paliw Płynnych. Warszawa 27.09.2007 r.
[5] Pałuchowska M., Rogowska D., Kaczmarczyk A.: *E85 – nowe alternatywne paliwo silnikowe do samochodów z zapłonem iskrowym*. Praca niepublikowana.
[6] Peeter-Tanel Orro: *Regulations for biofuels in Estonia*. Biofuels Cities Workshop, Kraków, 07.11.2008.

Mgr inż. Delfina ROGOWSKA – starszy specjalista badawczo-techniczny, zastępca Kierownika Zakładu Paliw i Procesów Katalitycznych INiG. Od 10 lat zajmuje się tematyką technologii benzyn silnikowych zawierających związki tlenowe, w tym biokomponenty.

ZAKŁAD PALIW I PROCESÓW KATALITYCZNYCH

Zakres działania:

- opracowywanie, rozwijanie i wdrażanie technologii produkcji LPG, benzyn silnikowych, paliw lotniczych, olejów napędowych, biopaliw I i II generacji oraz olejów opałowych, prowadzenie nadzoru technologicznego nad opracowanymi i wdrożonymi technologiami;
- ocena i atestacja komponentów paliwowych, w tym biokomponentów I i II generacji oraz komponentów ze źródeł alternatywnych;
- opracowywanie technologii uszlachetniania paliw i biopaliw silnikowych oraz olejów opałowych i rozpuszczalników, dobór odpowiednich dodatków uszlachetniających;
- wykonywanie badań i ekspertyz dotyczących jakości paliw i biopaliw silnikowych, olejów opałowych, rozpuszczalników i ich komponentów oraz ocena zgodności ze specyfikacją;
- ocena skażenia mikrobiologicznego paliw w systemie produkcji i dystrybucji;
- ocena właściwości niskotemperaturowych olejów napędowych i opałowych;
- badania stabilności pozostałościowych olejów opałowych i kompatybilność ich komponentów;
- opracowywanie, rozwijanie i wdrażanie nowych wodorowych procesów katalitycznych, ocena testowa i procesowa katalizatorów stosowanych w przemyśle rafineryjnym w procesach zeoformingu, hydroodsiarczania, hydrorafinacji i katalitycznego odparafinowania;
- ocena oddziaływania na środowisko paliw, biopaliw i innych produktów pochodzących z przemysłu rafineryjnego i petrochemicznego w oparciu o analizę cyklu życia produktu (LCA).

Kierownik: mgr inż. Jan Lubowicz

Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków **Telefon:** 12 617-76-69 **Faks:** 12 617-75-22 **E-mail:** jan.lubowicz@inig.pl