

Bogusława Danek
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Wpływ właściwości frakcji benzynowych na parametry składu frakcyjnego paliwa etanolowego E85

Wprowadzenie

W paliwie etanolowym E85 jako składnik węglowodorowy, zgodnie z wymaganiami europejskiej specyfikacji technicznej CEN/TS 15293:2011 [4] (zastępującej dokument CEC CWA 15293:2005) i Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 22.01.2009 r. [10], stosowana jest benzyna silnikowa o jakości odpowiadającej wymaganiom aktualnie obowiązującej normy EN 228. Z definicji paliwa etanolowego E85, określonej we wspomnianych powyżej specyfikacjach jakościowych, wynika, że węglowodory stanowią zdecydowanie mniejszy udział w tym biopaliwie – od 15 do 30% (V/V) w porównaniu do zawartości etanolu – od 70 do 85% (V/V). Dlatego decydujący wpływ na skład frakcyjny paliwa etanolowego E85 ma jego główny składnik – bioetanol. Ten komponent tlenowy tworzy z niektórymi węglowodorami mieszaniny azeotropowe, których właściwości są zbadane i opisane w literaturze [7, 8, 9]. Przykłady dwuskładnikowych mieszanin azeotropowych etanolu z węglowodorami podano w tablicy 1.

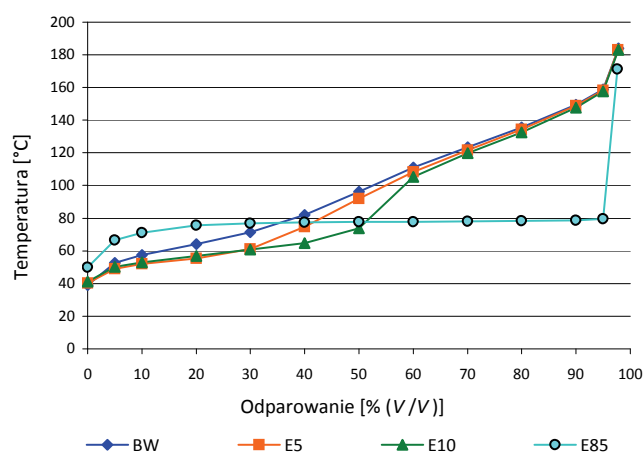
Temperatury wrzenia azeotropów wymienionych w tablicy 1 są niższe od temperatur wrzenia ich poszczególnych składników, co jest zjawiskiem charakterystycznym dla azeotropii dodatniej. Podobny efekt obniżenia temperatury wrzenia węglowodorów w obecności etanolu występuje w bardziej skomplikowanych układach, jakimi są mieszaniny benzyny silnikowej z etanolem. Na rysunku 1 przedstawiono skład frakcyjny paliw silnikowych o różnych udziałach etanolu: benzyny bezołowiowej 95 zawierającej 5% (V/V) etanolu (E5), benzyny bezołowiowej 95 o zawartości 10% (V/V) etanolu (E10) i paliwa etanolowego E85 z ilością 80% (V/V) etanolu (E85) [8, 9]. Jako wykres odniesienia na rysunku 1 zamieszczono krzywą destylacji benzyny bazowej węglowodorowej (BW), wchodzącej w skład wymienionych powyżej paliw silnikowych z etanolem.

Na krzywej destylacji benzyny silnikowej z etanolem obserwowano występowanie *plateau*, zakończonego

Tablica 1. Dwuskładnikowe azeotropy etanolu z węglowodorami [2, 3]

Węglowodór	Temperatura wrzenia węglowodoru [°C]	Temperatura wrzenia etanolu [°C]	Temperatura wrzenia azeotropu [°C]	Skład azeotropu [ułamek molowy]	
				etanol	węglowodór
Pentan	36,2	78,5	34,3	0,076	0,924
Cyklopentan	49,0		44,7	0,110	0,890
Heksan	68,9		58,7	0,3321	0,6679
Cykloheksan	80,7		64,9	0,445	0,555
Heptan	98,5		70,9	0,6675	0,3325
Oktan	125,6		77,0	0,898	0,102
Benzen	80,2		67,9	0,440	0,560
Toluen	110,6		76,7	0,8095	0,1905

punktem nagłego wzrostu temperatury (tzw. punktem przegięcia), który oddzielał *plateau* od dalszej części



Rys. 1. Skład frakcyjny benzyn silnikowych E5 i E10 oraz paliwa etanolowego E85

Skład frakcyjny paliwa etanolowego E85 z zastosowaniem wybranych komponentów węglowodorowych

W badaniach zastosowano serie próbek paliwa etanolowego E85, zróżnicowane pod względem zawartości komponentu węglowodorowego. Jako składnik węglowodorowy wykorzystane zostały wybrane komponenty benzynowe: benzyna krakingowa (BK), reformat (REF) i izomeryzat (IZO) oraz benzyna bazowa z udziałem eteru etylowo-tert-butyłowego (BE). W każdej serii paliwa etanolowego E85 badane były próbki, które zawierały od 50 do 80% (V/V) etanolu i stosowną ilość danego komponentu węglowodorowego. W tabelicy 2 zamieszczono parametry destylacyjne etanolu i komponentów benzynowych wykorzystanych jako składniki doświadczalnych próbek paliwa etanolowego E85.

Ocenianą właściwością próbek paliwa etanolowego E85 był ich skład frakcyjny. Według Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 22.01.2009 r. (zwanego dalej

krzywej destylacji, odpowiadającej zakresowi odparowania pozostałych węglowodorów obecnych w paliwie silnikowym [1, 11]. Obecność *plateau* jest spowodowana destylacją azeotropów etanol–węglowodory o zbliżonych temperaturach wrzenia. Wraz ze wzrostem zawartości etanolu w mieszaninach benzynowo-etanolowych na krzywych destylacji obserwuje się m.in.: zwiększanie zakresu *plateau*, przemieszczanie punktów przegięcia w kierunku wyższych stopni odparowania i bardziej stromy przebieg wykresu destylacji poza punktem przegięcia.

W paliwie etanolowym E85, z uwagi na wysoką zawartość etanolu, bardziej widoczne jest oddziaływanie mieszanin azeotropowych na skład frakcyjny tego biopaliwa niż w benzynach silnikowych zawierających 5% (V/V) i 10% (V/V) etanolu. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań dotyczących wpływu właściwości wybranych komponentów węglowodorowych na parametry składu frakcyjnego paliwa etanolowego E85.

specyfikacją), obowiązującymi wymaganiami w zakresie destylacji dla tego produktu są: temperatura końca destylacji – max. 210°C i pozostałość po destylacji – max. 2% (V/V). Analiza składu frakcyjnego badanych próbek paliwa etanolowego E85 wykonana została zgodnie z metodą badań PN-ISO 3405.

Kody opisujące próbki paliwa etanolowego E85, używane w dalszej części artykułu, zawierają informacje o **nazwie komponentu węglowodorowego i objętościowej ilości etanolu** obecnego w danej próbce.

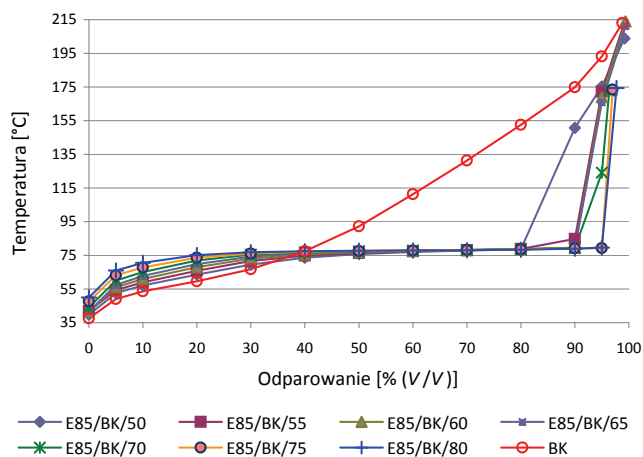
Skład frakcyjny paliwa etanolowego E85 z udziałem benzyny krakingowej

Benzyzna krakingowa jest komponentem benzynowym, zawierającym w swoim składzie grupowym wszystkie typy węglowodorów, w ilościach (przykładowo): parafi-

Tablica 2. Skład frakcyjny komponentów paliwa etanolowego E85

Parametr	Etanol	Benzyzna krakingowa	Reformat	Izomeryzat	Benzyzna bazowa eterowa
Temperatura początku destylacji (IBP) [°C]	77,7	37,6	54,9	33,6	37,0
Temperatura końca destylacji (FBP) [°C]	78,0	213,0	203,2	122,7	207,7
Pozostałość po destylacji [% (V/V)]	0,1	1,2	1,3	1,1	1,1
Do temperatury 70°C odparowuje, E70 [% (V/V)]	0,0	33,5	1,2	91,2	30,8
Do temperatury 100°C odparowuje, E100 [% (V/V)]	99,9	54,3	5,5	96,3	52,5
Do temperatury 150°C odparowuje, E150 [% (V/V)]	99,9	78,8	66,4	98,9	83,0

no-nafteny – około 45% (V/V), olefiny – około 27% (V/V) i aromaty – około 28% (V/V). Skład frakcyjny doświadczalnych próbek paliwa etanolowego E85 z udziałem benzyny krakingowej przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Skład frakcyjny próbek paliwa etanolowego E85 z udziałem benzyny krakingowej

Z porównania wykresów składu frakcyjnego serii próbek E85/BK wynika, że *plateau* na poszczególnych krzywych wystąpiło po przekroczeniu 40% (V/V) odparowania, powiększając swój zakres wraz z rosnącym udziałem etanolu w badanych próbkach. Charakterystyczny punkt przegięcia na krzywych destylacji, zamykający *plateau*, ulegał przesunięciu w kierunku wyższych wartości odparowania, lokując się w punkcie:

- 80% (V/V) dla próbki E85/BK/50,
- 90% (V/V) dla próbek E85/BK/55, E85/BK/60, E85/BK/65 i E85/BK/70,
- 95% (V/V) dla próbek E85/BK/75 i E85/BK/80.

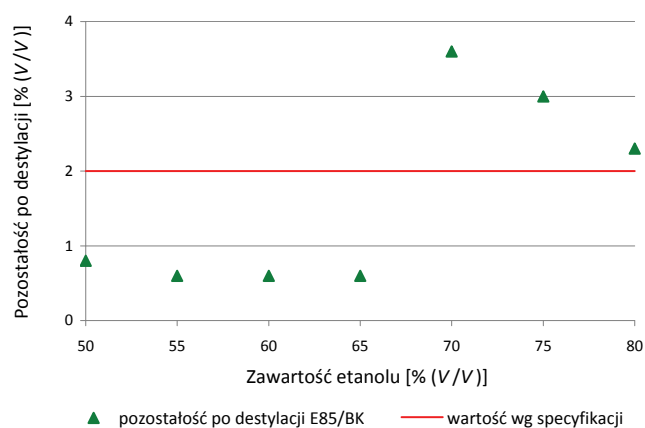
Temperatury wrzenia paliwa etanolowego z udziałem benzyny krakingowej, dla przedziału odparowania od 40% (V/V) do objętości odpowiadającej punktowi przegięcia, były niższe od temperatur wrzenia benzyny krakingowej, co świadczyło o tworzeniu się dodatnich azeotropów etanol–benzyna krakingowa.

Zmniejszanie zawartości benzyny krakingowej w próbkach E85/BK skutkowało wzrostem temperatury początku destylacji, co jest widoczne na wykresach krzywych destylacji dla poszczególnych próbek tej serii.

Ponadto, przy wysokiej zawartości etanolu, wynoszącej od 70 do 80% (V/V), temperatura końca destylacji próbek E85/BK/70, E85/BK/75 i E85/BK/80 obniżyła się o około 40°C w porównaniu z temperaturą końca destylacji benzyny krakingowej.

Dla niektórych próbek E85/BK obserwowano wzrost

pozostałości po destylacji powyżej 2% (V/V), czyli maksimum dozwolonego według wymagań specyfikacji. Niezgodności w zakresie tego parametru wystąpiły dla mieszanin E85/BK/70, E85/BK/75 i E85/BK/80. Dla tych próbek pozostałość po destylacji osiągnęła wartości od 2,3 do 3,6% (V/V), przy czym wielkość tego parametru zmniejszała się wraz z rosnącą zawartością etanolu w badanej próbce. Zależność między udziałem etanolu w próbkach analizowanej serii paliwa etanolowego E85/BK a objętością pozostałości po destylacji przedstawiono na rysunku 3.

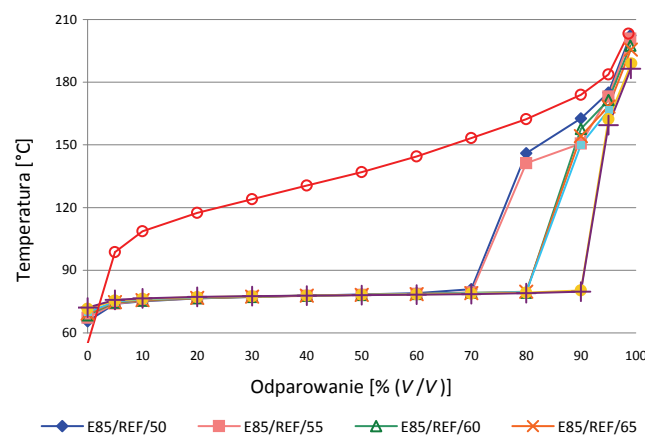


Rys. 3. Pozostałość po destylacji dla próbek paliwa etanolowego E85 z udziałem benzyny krakingowej

Skład frakcyjny paliwa etanolowego E85 z udziałem reformatu

Reformat jest komponentem o wysokiej zawartości węglowodorów aromatycznych – około 74% (V/V), pozostałymi jego składnikami węglowodorowymi są parafiny i nafteny.

Przebieg krzywych destylacji próbek paliwa etanolowego serii E85/REF o różnych zawartościach etanolu zamieszczono na rysunku 4.



Rys. 4. Skład frakcyjny próbek paliwa etanolowego E85 z udziałem reformatu

W przebiegu destylacji paliwa etanolowego E85 z reformatem obserwowano podobne tendencje tworzenia azeotropów dodatnich jak w przypadku składu frakcyjnego próbek **E85/BK**, jednakże *plateau* na poszczególnych krzywych destylacji próbek **E85/REF** pojawiło się już po odparowaniu 5% (V/V). Punkty nagłego wzrostu temperatury na krzywych destylacji próbek **E85/REF**, zamykające obszar tworzenia azeotropów, wystąpiły przy odparowaniu:

- 70% (V/V) – dla próbek **E85/REF/50** i **E85/REF/55**,
- 80% (V/V) – dla **E85/REF/60**, **E85/REF/65** i **E85/REF/70**,
- 90% (V/V) – dla **E85/REF/75** i **E85/REF/80**.

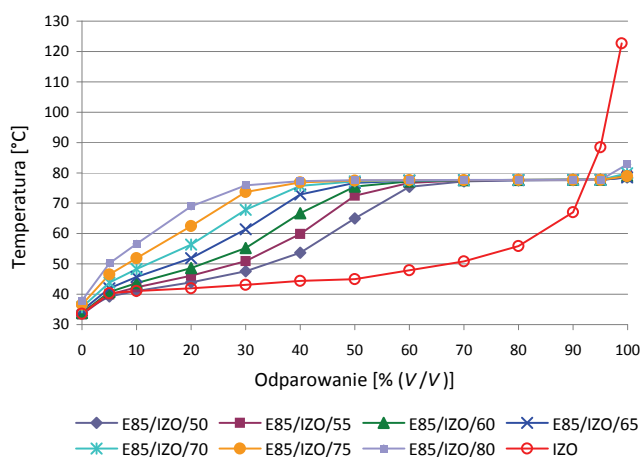
Również dla próbek paliwa etanolowego **E85/REF**, wraz ze wzrostem udziału etanolu, następowało przesunięcie punktów przegięcia krzywej destylacji w kierunku wyższych stopni odparowania, podobnie jak dla serii próbek **E85/BK**.

Temperatura końca destylacji próbek paliwa etanolowego **E85/REF** stopniowo zmniejszała się wraz z rosnącym udziałem etanolu w badanych mieszaninach. Wszystkie próbki paliwa etanolowego E85 z udziałem reformatu spełniły wymagania specyfikacji dotyczące pozostałości po destylacji, której ilość mieściła się w przedziale wartości od 0,8 do 1,3% (V/V).

Skład frakcyjny paliwa etanolowego E85 z udziałem izomeryzatu

Izomeryzat zastosowany jako komponent paliwa etanolowego **E85/IZO** zawierał wyłącznie węglowodory parafinowe. Krzywe destylacji próbek paliwa etanolowego E85 z udziałem izomeryzatu przedstawiono na rysunku 5.

Na uzyskanych doświadczalnie krzywych destylacji próbek paliwa etanolowego serii **E85/IZO** obserwowano zjawisko azeotropii ujemnej, tzn. temperatury wrzenia



Rys. 5. Skład frakcyjny próbek paliwa etanolowego E85 z udziałem izomeryzatu

azeotropów etanol–izomeryzat były wyższe od temperatur odparowania ich składników. Na wykresach destylacji dla kolejnych próbek serii **E85/IZO**, wraz z rosnącym udziałem etanolu, stwierdzono:

- wzrost temperatur wrzenia w zakresie odparowania do około 50% (V/V),
- pojawienie się *plateau* po osiągnięciu odparowania 60% (V/V),
- brak charakterystycznych punktów przegięcia, z wyjątkiem krzywej destylacji dla próbki **E85/IZO/80**.

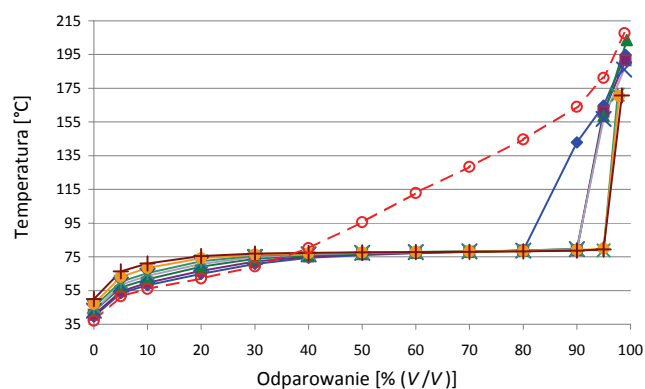
Temperatura końca destylacji próbek paliwa etanolowego **E85/IZO** była niższa o około 40°C w porównaniu z wartością tego parametru oznaczoną dla izomeryzatu i osiągała wartości zbliżone do temperatury końca destylacji etanolu.

Pozostałość po destylacji dla wszystkich próbek serii **E85/IZO** oznaczono na bardzo niskim poziomie – 0,1% (V/V). Tym samym, oba normowane parametry składu frakcyjnego próbek paliwa etanolowego serii **E85/IZO** spełniały wymagania specyfikacji.

W badaniach dotyczących składu frakcyjnego paliwa etanolowego E85, prowadzonych w INiG, podobne wyniki uzyskano dla mieszanin etanolu i frakcji C₅ o charakterze parafinowym [6].

Skład frakcyjny paliwa etanolowego E85 z udziałem benzyny bazowej eterowej

Serię próbek paliwa etanolowego **E85/BE** tworzyły mieszaniny, w skład których wchodził etanol – od 50 do 80% (V/V), natomiast pozostałą ilość stanowiła benzyna bazowa eterowa. W składzie tej benzyny obecne były węglowodory z grup: parafin, olefin i aromatów oraz eter etylowo-tert-butylowy. Wykresy krzywych destylacji doświadczalnych próbek paliwa etanolowego E85 z udziałem benzyny bazowej eterowej zamieszczono na rysunku 6.



Rys. 6. Skład frakcyjny próbek paliwa etanolowego E85 z udziałem benzyny bazowej eterowej

- [4] CEN/TS 15293:2011 *Automotive fuels – Ethanol (E85) automotive fuel – Requirements and test methods*, February 2011.
- [5] Danek B.: Niepublikowana dokumentacja INiG nr DK-4100-309/10.
- [6] Danek B.: Niepublikowana dokumentacja INiG nr DK-4100-61/11.
- [7] French R., Malone P.: *Phase equilibria of ethanol fuel blends*. „Fluid Phase Equilibria” 2005, vol. 228, s. 27–40.
- [8] Hadler A. B., Ott L. S., Bruno T. J.: *Study of azeotropic mixtures with the advanced distillation curve approach*. „Fluid Phase Equilibria” 2009, vol. 281, s. 49–59.
- [9] Pumphrey J. A., Brand J. I., Scheller W. A.: *Vapour pressure measurements and predictions for alcohol–gasoline blends*. „Fuel” 2000, vol. 79, s. 1405–11.
- [10] *Rozporządzenia Ministra Gospodarki w sprawie wymagań jakościowych dla biopaliw ciekłych z dnia 22.01.2009 r.* (Dz.U. z 2009 roku nr 18, poz. 98).
- [11] Takeshita E. V., Rezende R. V. P., Guelli S. M. A., de Souza U., 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 Instytutu Nafty i Gazu. Od ponad 25 lat zajmuje się tematyką technologii benzyn silnikowych, w tym zawierających biokomponenty, a także tematyką związaną z biopaliwami.