

KRZYSZTOF GÓRSKI, WIESŁAW OLSZEWSKI, WINCENTY LOTKO*

ALKOHOLE I ETERY JAKO PALIWA DLA SILNIKÓW O ZAPŁONIE SAMOCZYNNYM

ALCOHOLS AND ETHERS AS FUELS FOR DIESEL ENGINES

Streszczenie

W niniejszym artykule opisano etanol i wybrane etery jako komponenty, które można wykorzystać w mieszaninach z olejem napędowym i/lub estrami metylowymi nienasyconych kwasów tłuszczowych. Poddano ocenie stabilność faz tych mieszanin paliwowych w zależności od zmian temperatury otoczenia. Oceniono także ich wpływ na korozję próbek miedzi. Przedstawiono wybrane właściwości fizykochemiczne badanych paliw, które mogą być użyte do zasilania silników o zapłonie samoczynnym.

Słowa kluczowe: biodiesel, etanol, silnik wysokoprężny, FAME (estry metylowe nienasyconych kwasów tłuszczowych), etery

Abstract

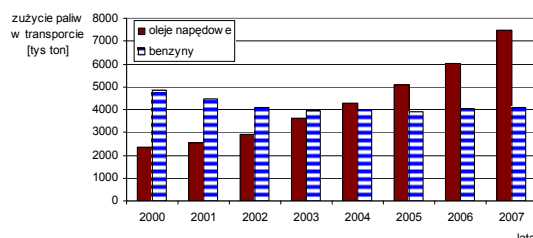
This paper presents ethanol and selected ethers as blending components for fossil oil and/or fatty acid methyl esters. The solubility and phase stability of these fuels blends were examined for different ambient temperatures. The influence of these fuels on copper corrosion process were tested as well. Paper presents selected physicochemical properties of the tested fuels, which could be used for diesel engine fuelling.

Keywords: biodiesel, ethanol, diesel engine, FAME, ethers

* Dr inż. Krzysztof Górski, dr inż. Wiesław Olszewski, prof. dr hab. inż. Wincenty Lotko, Instytut Eksploatacji Pojazdów i Maszyn, Wydział Mechaniczny, Politechnika Radomska.

1. Wstęp

Od kilku lat obserwuje się tendencję polegającą na wzroście udziału silników o zapłonie samoczynnym stosowanych w nowych pojazdach samochodowych. Spowodowane jest to znacznym postępem, jaki dokonał się w zakresie doskonalenia tych silników, dzięki czemu zużywają one mniej paliwa, są cichsze i emitują mniejszą ilość szkodliwych składników spalin. Jednocześnie dostarczają tzw. przyjemności z jazdy, co jest ważne dla wielu użytkowników pojazdów. Dzięki tym cechom silniki o zapłonie samoczynnym są coraz chętniej wybierane przez osoby kupujące nowe pojazdy samochodowe. Zarówno to, jak i postępujący rozwój gospodarczy powodują wzrost zapotrzebowania na oleje napędowe (rys. 1).



Rys. 1. Zużycie paliw przez pojazdy w latach 2000–2007

Fig. 1. Fuel consumption by vehicles in years 2000–2007

Szacuje się, że w kolejnych latach zużycie oleju napędowego na potrzeby transportu może osiągnąć wartość 9 mln ton. Dla porównania, w 2006 r. było to o połowę mniej, a zużycie benzyn silnikowych wynosiło wtedy ok. 4 mln ton.

Wzrastający popyt na paliwa do silników o zapłonie samoczynnym może być zaspokojony głównie przez zwiększenie importu ropy naftowej. Jednak ze względu na jej rekordowe ceny może się to przyczyniać do pogorszenia bilansu wymiany handlowej z zagranicą. Z tego powodu korzystne może być rozwijanie produkcji rodzimych biopaliw, jak np. estrów metylowych nienasyconych kwasów tłuszczowych (FAME) oraz bioetanolu. W tym zakresie istnieją bogate doświadczenia innych krajów, które dowodzą słuszności idei rozwoju sektora biopaliwowego. Sztandarowym tego przykładem jest Brazylia. W 1975 r. rozpoczęto w tym kraju program rozwoju sektora spirytusowego na potrzeby paliwowe. Dzięki odpowiednim uregulowaniom prawnym i podatkowym już w 1986 r. ok. 90% nowych pojazdów sprzedawanych w Brazylii było przystosowanych do zasilania mieszankami benzyn i bioetanolu. Aktualnie udział bioetanolu w rynku benzyn sprzedawanych w Brazylii wynosi ok. 20%. Warto zauważyć, że w ostatnich latach cena brazylijskiego etanolu znacznie wzrosła i wynosi obecnie ok. 1 zł za litr (rys. 2).

Znaczącym producentem bioetanolu są także USA oraz kraje Unii Europejskiej. W 2004 r. produkcja bioetanolu wytwarzanego w UE stanowiła ok. 10% produkcji światowej [12]. Spośród krajów europejskich największym konsumentem bioetanolu jest Szwecja. W tym kraju opracowano m.in. paliwo etanolowe o nazwie Etamax D przeznaczone dla silników o zapłonie samoczynnym. Podstawowe składniki tego paliwa to etanol (ok. 90% – udział wagowy) oraz związek chemiczny o nazwie Beraid 3540 (ok. 7% – udział wagowy), który ułatwia samozapłon alkoholu. Pozostałe składniki Etamaxu to:

EMTB, izobutanol oraz inhibitory korozji. Koncern Scania wykorzystuje to paliwo do zasilania odpowiednio przygotowanych silników o zapłonie samoczynnym stosowanych w autobusach komunikacji miejskiej Sztokholmu.

United States Ethanol and Commodity Prices

FUTURES MARKET						
Product	Stock Exchange	Month	15 Minutes Delayed	Settlement Prices	Change	Contract Specs
			March 25	March 25		
Ethanol	CBOT/CME	Apr/08	Click here	\$ 2.450	0.03	US\$/Gallon
Corn	CBOT	May/08	Click here	\$c 544.60	20.00	US\$/Bushel
Crude Oil	ICE	May/08	Click here	\$ 100.80	0.94	US\$/Barrel
Natural Gas	ICE	Apr/08	Click here	£ 53.00	-0.57	GBP/Therm
Sugar	CSCE	May/08	Click here	\$ 12.28	0.36	US\$/50kg
Wheat	CBOT	May/08	Click here	\$c 1067.40	47.40	US\$/Bushel
Soybeans	CBOT	May/08	Click here	\$c 1307.00	50.00	US\$/Bushel

UNITED STATES VERSUS BRAZILIAN ETHANOL PRICES					
	\$ per Gallon	\$ per liter	Change	Last Update	Month
 	2.450	0.647	1.240 %	March 25	Apr/08
 	1.910	0.505	-0.980 %	March 25	Apr/08

WORLD FUEL INDICATORS						
Product	Date	Price	Change 1 Month	Change 6 Months	Change 12 Months	
		Crude Oil (US\$/bbl)				
WTI - Oklahoma	March 18	\$109.57	\$91.69 (-16.32%)	\$79.91 (-27.07%)	\$60.44 (-44.84%)	
Brent - Europe	March 18	\$105.35	\$90.93 (-13.69%)	\$77.17 (-26.75%)	\$62.05 (-41.10%)	
		RBOB Regular Gasoline (US\$/gal)				
New York Harbor	March 18	\$243.10	\$233.03 (-4.14%)	\$207.74 (-14.55%)	\$194.31 (-20.07%)	
U.S. Gulf Coast	March 18	\$259.35	\$227.06 (-12.45%)	\$211.12 (-18.60%)	\$189.51 (-26.93%)	
Los Angeles	March 18	\$269.60	\$252.67 (-6.28%)	\$220.79 (-18.10%)	\$237.29 (-11.98%)	

Rys. 2. Notowania cen etanolu na giełdzie w USA i Brazylii w kwietniu 2008 r.

Fig. 2. Ethanol market prices in USA and Brazil in April 2008

Od 1980 roku Scania dostarczyła do szwedzkich miast blisko 600 autobusów przystosowanych do zasilania etanolem. Od 2006 r. autobusy marki Scania zasilane etanolem są testowane także w Słupsku [1].

W 2001 roku w Danii były prowadzone testy pojazdów ciężarowych przystosowanych do zasilania odwodnionym etanolem w mieszaninie z olejem napędowym i dodatkiem uszlachetniającym, który spełniał rolę emulgatora, inhibitora korozji, zwiększał liczbę ceta-nową oraz poprawiał własności smarne mieszaniny paliwowej. Stwierdzono, że 10% dodatek etanolu do oleju napędowego spowodował wyraźne obniżenie emisji szkodliwych składników spalin. Uzyskano obniżenie emisji cząstek stałych o 31%, tlenków węgla o 29% i tlenków azotu o 5% w stosunku do silnika zasilanego standardowym olejem napędowym. Badania zawartości miedzi, żelaza oraz ołowiu w oleju silnika zasilanego biopaliwem wskazały, że nie podlegał on intensywniejszym procesom zużycia w stosunku do jednostki referencyjnej zasilanej standardowo. Negatywnym skutkiem stosowania etanolu w mieszaninie z olejem napędowym był wzrost zużycia paliwa o ok. 16 % w stosunku do silnika zasilanego konwencjonalnie.

Przykładów badań silników o zapłonie samoczynnym zasilanych paliwami etanolo-wymi jest bardzo wiele i nie sposób ich opisać w niniejszym artykule. Warto jednak zwrócić uwagę, że jest to zagadnienie ważne, czego potwierdzeniem są liczne publikacje i projekty badawczo-rozwojowe realizowane w ostatnich latach w wielu różnych krajach świata. Odpowiednie informacje z tego zakresu można znaleźć w [5–10]. W Polsce także obser-

wuje się wzrost zainteresowania tą tematyką [3, 4, 9]. W przeszłości badania z tego zakresu dotyczyły przede wszystkim dwupaliwowego zasilania silników o zapłonie samoczynnym. Dwupaliwowy system zasilania polegał na dostarczeniu etanolu i oleju napędowego do komory spalania poprzez, odpowiednio, kanał dolotowy oraz wtryskiwacz paliwa [4, 9]. Samozapłon oleju napędowego był źródłem energii wymaganej dla zapoczątkowania procesu spalania etanolu. Jednak ze względu na komplikacje układu zasilania taki system miał szansę zastosowania jedynie dla silników stacjonarnych.

2. Zastosowanie realizowanych badań własnych

W niniejszym artykule przedstawiono wybrane wyniki badań wstępnych prowadzonych w Instytucie Eksploatacji Pojazdów i Maszyn Politechniki Radomskiej w zakresie oceny możliwości wykorzystania etanolu lub eterów w mieszaninie z olejem napędowym i/lub estrami metylowymi nienasyconych kwasów tłuszczowych na potrzeby zasilania silników o zapłonie samoczynnym. Szczególną uwagę poświęcono kwestiom wzajemnej mieszalności paliw, ich oddziaływania korozyjnego, a także ocenie wybranych własności fizykochemicznych.

3. Wykorzystanie etanolu i eterów jako paliw dla silników o zapłonie samoczynnym

Przydatność alkoholi i ich pochodnych jako paliw do silników o zapłonie samoczynnym jest uzależnione od wielu czynników, na które składają się m.in.: własności fizykochemiczne, koszty wytwarzania oraz aspekty ekologiczne. Stosunkowo najtańsze w produkcji są alkohole zawierające małą liczbę atomów węgla w cząsteczce, jak np. metanol i etanol. W 2006 r. w Polsce koszt produkcji 1 litra bioetanolu wynosił ok. 2 zł.

Jednak ze względów fizykochemicznych jako paliwo do silników o zapłonie samoczynnym korzystniejsze jest stosowanie alkoholi lub eterów o bardziej złożonej budowie cząsteczkowej. Przykładem tego mogą być etery dimetylowy (DME) oraz dietylowy (DEE). Warto zauważyć, że liczba cetanowa dla DME wynosi ok. 70, a dla etanolu jedynie 8. Niska wartość liczby cetanowej etanolu nie dyskwalifikuje jednak tego alkoholu jako paliwa dla silników o zapłonie samoczynnym.

Wytwarzanie syntetycznych paliw o odpowiednich własnościach fizykochemicznych do silników o zapłonie samoczynnym jest jednak w dalszym ciągu droższe od produkcji etanolu. Między innymi z tego powodu jego wykorzystanie dla potrzeb zasilania silników o zapłonie samoczynnym wydaje się w dalszym ciągu najbardziej korzystne i dlatego warto realizować w tym zakresie odpowiednie badania. Niniejszy artykuł wpisuje się w zakres badań, a w szczególności dotyczy oceny wybranych własności fizykochemicznych etanolu i eterów: metylo-tert-butyłowego (EMTB) oraz etylo-tert-butyłowego (EETB), a także ich mieszanin z olejem napędowym lub/i estrami nienasyconych kwasów tłuszczowych (FAME) jako paliw, które można zastosować dla potrzeb zasilania silników o zapłonie samoczynnym. Dobór wymienionych biopaliw do badań nie jest przypadkowy, ale wynika przede wszystkim z ich dostępności na rynku krajowym. W większości są one wytwarzane w Polsce na bazie rodzimych surowców. Mieszaniny tych biopaliw z olejem napędowym charakteryzują się określonymi własnościami, które zostaną scharakteryzowane w kolejnych punktach artykułu.

3.1. Właściwości fizykochemiczne badanych paliw

W badaniach wykorzystano następujące rodzaje paliw: ON, FAME, EMTB, EETB, odwodniony etanol oraz metanol. Zakupiony ON odpowiadał wymaganiom jakościowym zawartym w PN 590/2006. Paliwo FAME zostało wyprodukowane przez Rafinerię w Trzebinie i było ono zgodne z wymaganiami PN 14214. Odwodniony etanol o stężeniu 99,8% został zakupiony w firmie Wiraset w procedurze zwolnienia z podatku akcyzowego przysługującej jednostkom naukowym. Firma Wiraset ma w swojej ofercie także etanol syntetyczny o stężeniu 100%. W przypadku EETB jego jedynym znaczącym producentem w Polsce jest PKN Orlen S.A. Eter metylo-tert-butylowy, a także metanol można zakupić w odpowiednich hurtowniach chemicznych. Wybrane własności fizykochemiczne badanych paliw przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Wybrane właściwości fizykochemiczne badanych paliw

Nazwa właściwości	Oznaczenie paliwa					
	DME	FAME	ON	EETB	Etanol	EMTB
Napięcie powierzchniowe [N/m]	–	–	–	20,6	22,3	19,1
Prężność par w $t = 20^{\circ}\text{C}$ [hPa]	–	–	–	–	59	–
Masa cząsteczkowa [g/mol]	46	~300	~200	102	46	88
Gęstość w temp. 20°C [kg/m^3]	660	881	834	752	789	740
Gęstość w temp. 15°C [kg/m^3]	–	884	838	750	790	740
Lepkość kin. w temp. 40°C [mm/s^2]	–	4,8	3,49	–	0,9	–
Lepkość kin. w temp. 20°C [mm/s^2]	–	–	–	1,5	1,5	0,7
Indeks cetanowy [–]	60	–	50	–	8	–
Wartość opałowa [MJ/kg]	28,2	37,8	43,2	36,4	27,2	35,0
Wartość opałowa [MJ/dm ³]	18,6	33,3	36,0	27,3	21,5	25,9
Klasa odporności korozyjnej na	–	1	1	1	1	1
Temp. zapłonu [$^{\circ}\text{C}$]	–42	170	62	–25	12	–28
Temp. samozapłonu [$^{\circ}\text{C}$]	235	–	~230	310	365(665)*	425(460)
Temp. wrzenia [$^{\circ}\text{C}$]	–24	>300	>170	73,1	78,4	55,2
Prężność par w temp. 25°C [hPa]	–	–	–	128	50	270
Rozpuszczalność H ₂ O w paliwie	–	–	–	1,2	–	4,8
Skład elementarny						
kg C/kg paliwa	0,52	0,77	0,86	0,705	0,5214	0,6813
kg H/kg paliwa	0,13	0,12	0,14	0,138	0,1313	0,1372
kg O/kg paliwa	0,35	0,11	–	0,157	0,3473	0,1815

* Autorzy podają różne wartości temperatury samozapłonu etanolu, które zawierają się w zakresie 365–665 $^{\circ}\text{C}$.

Wartości wybranych parametrów fizykochemicznych badanych eterów oraz etanolu zebrane w tab. 1 wskazują na ich nieprzydatność w zastosowaniu jako samodzielnych paliw do silników o zapłonie samoczynnym. DME charakteryzuje się wprawdzie wysoką wartością indeksu cetanowego, ale jednocześnie jest to substancja o niskiej temperaturze zapłonu i niewielkiej wartości opałowej. Spośród wielu różnych eterów stosunkowo najlepszymi właściwościami charakteryzują się eter dipentylowy DNPE oraz dibutylowy DEE, których liczba cetanowa wynosi powyżej 90, wartość opałowa ok. 42 MJ/kg, a temperatura zapłonu jest wyższa od 25 $^{\circ}\text{C}$. Jednak ze względu na różne zagrożenia wynikające z ich stosowania,

a także trudności związane z ich zakupem nie były one przedmiotem prowadzonych doświadczeń. Dalsze badania i analizy realizowano wyłącznie z zastosowaniem mieszanin składających się z: ON, FAME, EETB, EMTB oraz odwodnionego etanolu i metanolu.

3.2. Wpływ temperatury na mieszalność badanych paliw

Mieszaniny paliwowe, które można zastosować dla potrzeb zasilania silników o zapłonie samoczynnym muszą zachowywać jednorodność w szerokim zakresie zmian temperatury. Badane paliwa mieszano w różnych proporcjach, a następnie obserwowano zmiany jednorodności uzyskanych próbek w zależności od ich temperatury. Zebrane doświadczenia potwierdziły, że paliwa typu FAME są dobrym emulgatorem, który umożliwia uzyskanie stabilnych mieszanin odwodnionego etanolu z olejem napędowym. Jednocześnie zauważono, że zastosowanie FAME nie zapewnia jednorodności mieszanin metanolu (MT) z olejem napędowym (ON) (rys. 3).



Rys. 3. Widok badanych mieszanin paliwowych przechowywanych w temperaturze 20°C

Fig. 3. The view of tested fuel blends contained in temperature of 20°C

Z tego powodu, a także ze względu na toksyczne właściwości metanolu zrezygnowano z prowadzenia dalszych badań z jego wykorzystaniem na rzecz ich kontynuowania z zastosowaniem EETB, EMTB oraz odwodnionego etanolu (ET). Warto zauważyć, że właściwości fizykochemiczne EMTB i EETB są zbliżone, jednak EMTB charakteryzuje się mniej korzystnymi właściwościami ekologicznymi. Badania, które prowadzono głównie w USA wskazywały na niekorzystne oddziaływanie EMTB na środowisko naturalne i zdrowie ludzi oraz zwierząt. Wykazano, że EMTB po przeniknięciu do wód gruntowych doprowadza do ich długotrwałego skażenia. Między innymi z tego powodu korzystniejsze wydaje się wykorzystanie EETB jako dodatku tlenowego, który może być stosowany zarówno do benzyn silnikowych, jak i olejów napędowych.

Przeprowadzone obserwacje wykazały bardzo dobrą mieszalność badanych eterów z olejem napędowym bez konieczności stosowania dodatkowych emulgatorów (rys. 4).



Rys. 4. Mieszanki ON:EMTB (50:50%, v/v) przechowywane w różnych temperaturach

Fig. 4. ON:EMTB fuel blends (50:50%, v/v) contained in different temperatures

Butelki przechowywane w ujemnych temperaturach po ich wyjęciu z zamrażarki pokrywały się szronem i dlatego oglądając je na zdjęciach, można odnieść wrażenie, że ich zawartość jest mętna. W rzeczywistości była ona klarowna, bez jakichkolwiek wytrąceń i rozwarstwień fazowych. W zakresie badanych temperatur, tj. od -10°C do $+30^{\circ}\text{C}$ uzyskano jednofazowe i klarowne mieszaniny, które zachowywały stabilność podczas trzdniowej obserwacji. W przypadku mieszanin ON i eterów można rozważyć wprowadzenie do nich dodatku FAME. Powoduje on wzrost lepkości mieszaniny oraz zwiększa wartość jej indeksu cetanowego. Doniesienia zamieszczone w literaturze przedmiotu wskazują także, że już kilkuprocentowy dodatek FAME do oleju napędowego wyraźnie poprawia jego własności smarne. Ma to znaczenie ze względu na zachowanie odpowiedniej trwałości aparatury wtryskowej paliwa.

W przypadku etanolu jego mieszalność z olejem napędowym jest uzależniona przede wszystkim od zawartości wody oraz zmian temperatury. Uzyskanie jednorodnej mieszaniny oleju napędowego z etanolem wymaga m.in. jego wcześniejszego odwodnienia. W ten sposób można uzyskać etanol o stężeniu ok. 99,8%. Warto zauważyć, że realizując reakcję Kuczzerowa, możliwe jest uzyskanie syntetycznego etanolu o stężeniu 100%. Molekuły etanolu są cząsteczkami polarnymi, co powoduje, że są one higroskopijne. W związku z tym odwodniony etanol należy przechowywać w szczelnych zbiornikach. Niezachowanie tego rygору spowoduje powstanie mieszaniny azetropowej wody i etanolu o stężeniu ok. 95,6%, która nie miesza się z olejem napędowym. Zastosowanie emulgatora typu FAME i intensywne mieszanie pozwalają uzyskać jednofazową mieszaninę, ale ma ona tendencję do rozwarstwiania. Doniesienia zawarte w stosownych publikacjach wskazują, że zastosowanie dodatku odpowiednich estrów do ON zawierającego odwodniony etanol wpływa korzystnie na ograniczenie intensywności pochłaniania wody przez taką mieszaninę [3]. W przypadku odwodnionego etanolu o mocy 99,8% zauważono, że jego mieszalność z olejem napędowym zależy głównie od zmian temperatury. Jednorodną i klarowną w całej objętości mieszaninę, składającą się z 50% (v/v) etanolu i 50% ON można uzyskać w temperaturze powyżej 30°C . Poniżej tej temperatury następuje podział mieszaniny na dwie fazy, z których jedna jest klarownym roztworem ON w etanolu, a druga klarownym roztworem etanolu w ON (rys. 5).

Za pomocą trójkąta zaznaczono na rys. 5 i 3 poziomy, przy których występowały podziały faz roztworów badanych cieczy.



Rys. 5. Mieszaniny ON:ET (50:50%, v/v) przechowywane w różnych temperaturach

Fig. 5. ON:ET fuel blends (50:50%, v/v) contained in different temperatures

Objętościowy udział tych faz w pełnej objętości mieszaniny uzależniony jest m.in. od zmian temperatury cieczy (energii kinetycznej cząsteczek). Klarowność faz składających się z etanolu i oleju napędowego zanika w temperaturach ujemnych. Zauważono, że w temperaturze -10°C faza stanowiąca nasycony roztwór oleju napędowego w etanolu staje się mętna. Jednak ogrzanie próbki powoduje ponowne wyklarowanie takiej mieszaniny paliwowej.

Wydaje się, że ze względu na trudności wynikające z mieszalności oleju napędowego z odwodnionym etanolem korzystniejsze może być jego zastąpienie eterem etylo-tert-butylovym. Charakteryzuje się on większą wartością opałową, mniejszym powinowactwem do cząsteczek wody oraz bardzo dobrą mieszalnością zarówno z ON, jak i FAME w dowolnych proporcjach składu. Możliwe jest także zasilanie silnika o zapłonie samoczynnym mieszaniną składającą się z etanolu i FAME. Jednak odpowiednie próby z tego zakresu badań nie były jeszcze realizowane.

Kolejny problem, który wiąże się z zastosowania etanolu jako paliwa dla silników o zapłonie samoczynnym dotyczy jego właściwości korozyjnych. W tym zakresie postanowiono zrealizować dodatkowe badania.

3.3. Ocena oddziaływania korozyjnego badanych paliw

Oceny oddziaływania korozyjnego badanych próbek paliwowych dokonano z użyciem płytek miedzianych. Odpowiednią procedurę badawczą przeprowadzono zgodnie z normą ISO 2160. Wydaje się jednak, że byłoby korzystne sprawdzenie oddziaływania korozyjnego badanych paliw także z użyciem innych metali, które występują w układzie paliwowym silników o zapłonie samoczynnym.




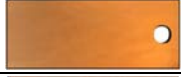













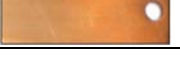
Na etapie realizowanych doświadczeń wstępnych nie stwierdzono, aby pod wpływem badanych paliw powierzchnia miedzianych płytek podlegała zauważalnym procesom koro-

zyjnym. Stwierdzono jedynie nieznaczne ślady korozji powierzchniowej na płytce, którą zanurzono w eterze metylo-tert-butylovym. Po trzech godzinach obserwacji zauważono także znaczne skorodowanie płytki miedzianej zanurzonej w etanolu. Aby potwierdzić obserwację, zdecydowano się ponowić badanie dla nowych próbek paliwowych. Nowa próba nie potwierdziła jednak oddziaływania korozyjnego etanolu na powierzchnię miedzianej płytki. Zarówno po upływie 3, jak i 24 h obserwacji jej powierzchnia była pozbawiona przebarwień, które mogłyby świadczyć o postępujących procesach korozyjnych. Wydaje się, że zauważone w pierwszej próbie skorodowanie płytki miedzianej zanurzonej w etanolu mogło być spowodowane jedynie przypadkowym zanieczyszczeniem próbki. Doniesienia zamieszczone w publikacjach wskazują, że już niewielka ilość wody w alkoholu może wyraźnie zmieniać jego oddziaływanie korozyjne. Ograniczenie tych procesów wymaga zastosowania odpowiednich inhibitorów. Widok miedzianych płytek, które poddano badaniom odporności korozyjnej przedstawiono w tab. 2.

Ostatnie czynności, które wykonano w ramach badań prezentowanych w niniejszym artykule to przeprowadzenie destylacji wybranych mieszanin paliwowych, wyznaczenie ich gęstości oraz indeksów cetanowych.

Tabela 2

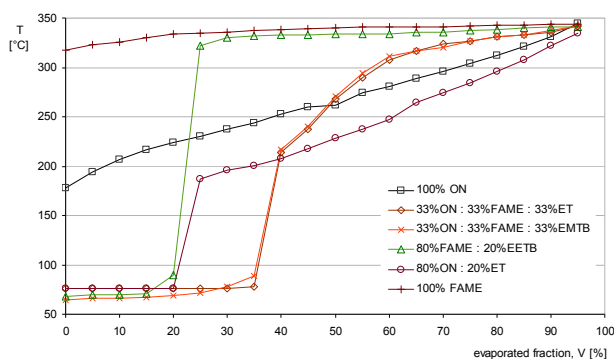
Klasy odporności korozyjnej badanych próbek paliwowych

Oznaczenie badanego paliwa	Czas trwania próby [h]			Klasa odporności korozyjnej
	0	3	24	
ON				I
Etanol				I
EMTB				I
EETB				I
FAME				I
ON:Et (50:50 v/v)				I

3.4. Krzywe destylacji

W badaniach starano się wyznaczyć indeksy cetanowe różnych mieszanin paliwowych, które można zastosować do zasilania silników o zapłonie samoczynnym. W tym celu przeprowadzono destylację tych mieszanin, a uzyskane przebiegi przedstawiono na rys. 6.

Znając wartości temperatur, przy których oddestylowało: 10, 50 oraz 90% objętości badanych mieszanin paliwowych wyznaczono wartości ich indeksów cetanowych. Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 3.



Rys. 6. Krzywe destylacji wybranych mieszanin paliwowych

Fig. 6. Distillation curves of selected fuel blends

Tabela 3

Wartości indeksów cetanowych badanych mieszanin paliwowych

Skład mieszaniny (udziały objętościowe)	Indeks cetanowy
100% ON	49,9
33% ON: 33% FAME : 33% ET	53,8
33% ON : 33% FAME : 33% EMTB	59,6
80% FAME : 20% EETB	42,8
80% ON : 20% ET	48,1
100% FAME	55,1

Obliczenia wartości indeksów cetanowych wykonano zgodnie z normą ISO 4264. Uzyskane wyniki wskazują na zasadność stosowania mieszanin trójskładnikowych, których wartości indeksu cetanowego były największe.

4. Podsumowanie

Chęć zastosowania alkoholi, a szczególnie etanolu lub odpowiednich eterów dla potrzeb zasilania silników o zapłonie samoczynnym wynika przede wszystkim z tego, że są to paliwa, które można wytwarzać z krajowych surowców pochodzenia roślinnego. Dzięki temu istnieje możliwość ograniczenia importu ropy naftowej, a także stymulowania rozwoju krajowego przemysłu spirytusowego i rolnictwa. Warto zwrócić uwagę, że etanol może być produkowany także z odpadów drzewnych. W tym celu należy wykorzystać odpowiednie enzymy, np. Accellerase firmy Genecor, które umożliwiają uzyskanie etanolu z celulozy. Odbywa się to poprzez przekształcenie biomasy ligninowo-celulozowej pod wpływem enzymu w odpowiednie cukry, które następnie podlegają procesowi fermentacji aż do uzyskania etanolu. Takie działanie wydaje się być ekologiczne i może sprzyjać ograniczeniu emisji toksycznych składników spalin, a także dwutlenku węgla do atmosfery.

Najkorzystniejszymi właściwościami paliwowymi dla silników o zapłonie samoczynnym charakteryzują się alkohole i etery o dużej masie cząsteczkowej. Jednak ze względu na wysokie koszty ich wytwarzania, a czasami także toksyczność wydają się być one mniej korzystne w zastosowaniach paliwowych niż etanol. Prawdopodobnie z tego powodu jest on w dalszym ciągu postrzegany jako podstawowe paliwo, które może być użyte na potrzeby zasilania zarówno silników o zapłonie iskrowym, jak i samoczynnym. Jednak ze względu na jego charakterystyczne własności fizykochemiczne ma on aktualnie zastosowanie wyłącznie jako dodatek do benzyn silnikowych. Zarówno Petrochemia Gdańska, jak i PKN Orlen S.A. od wielu lat dodają odwodniony etanol lub EETB do produkowanych przez siebie benzyn.

Doświadczenia innych krajów wskazują, że etanol może być z sukcesem stosowany także jako paliwo dla silników o zapłonie samoczynnym. Istnieje możliwość wykorzystania go jako paliwo samoistne z odpowiednio opracowanym pakietem dodatków uszlachetniających lub w mieszaninie z olejem napędowym i emulgatorem zabezpieczającym przed rozwarstwieniem. Wolna od tego niebezpieczeństwa wydaje się być mieszanina oleju napędowego z EMTB lub EETB. Obydwa wymienione etery charakteryzują się wyższą od etanolu wartością opałową i niską higroskopijnością. Jednak w dalszym ciągu wymagane jest zastosowanie odpowiednich dodatków uszlachetniających, jak np.: inhibitory korozji, dodatki poprawiające smarność i samozapłon paliwa.

Na podstawie przeprowadzonych badań własnych, a także analizy dostępnej literatury można stwierdzić, że interesującym paliwem dla silników o zapłonie samoczynnym mogą być mieszaniny FAME z EETB lub odwodnionym etanolem. Zastosowanie estrów w takiej mieszaninie wpływa korzystnie na poprawę smarności i lepkości paliw, może też ułatwiać jego samozapłon w niskich temperaturach.

W zrealizowanych badaniach wyznaczono wartości indeksów cetanowych wybranych mieszanin paliwowych, które składały się m.in. z oleju napędowego, FAME oraz etanolu. Takie mieszaniny charakteryzują się wysoką wartością indeksu cetanowego wyznaczonego zgodnie z normą ISO 4264. W wielu publikacjach autorzy wykorzystują tę normę dla potrzeb wyznaczenia indeksu cetanowego podobnych mieszanin. Należy jednak zauważyć, że wspomniana norma ma zastosowanie dla produktów uzyskiwanych z przetwórstwa ropy naftowej. Z tego powodu wartości indeksów cetanowych, które uzyskuje się dla innych paliw mogą być nieadekwatne do ich liczby cetanowej.

Literatura

- [1] *Ekologiczne autobusy Scania Omnilink – Pionierski projekt w Słupsku*, Magazyn Scania w Polsce, Nr 3/2006.
- [2] Gray C., Webster G., *A Study of Dimethyl Ether (DME) as an Alternative Fuel for Diesel Engine Applications*, Advanced Engine Technology LTD, Project no. 9493–94 – final report, Canada 2001.
- [3] Kołodziej H., Piętak A., Struś M., Vogt A., *Właściwości paliw z komponentami etylowymi do silników o zapłonie samoczynnym*, Journal of Kones, No. 3/2006.
- [4] Kowalewicz A., *Eco-diesel engine fuelled with rapeseed oil methyl ester and ethanol*, Part 1: efficiency and emission, Proc. ImechE, Vol. 219/2005.

- [5] Liquid Fuels Management Group Ltd., *Technical Improvements in Ethanol Fuel Blend Mixtures*, The Energy Research and Development Corporation, 1994.
- [6] Monitor Polski z 2007 r. Nr 49, poz. 569 *Obwieszczenie Ministra Gospodarki z dnia 18 lipca 2007 r. w sprawie ogłoszenia raportu dla Komisji Europejskiej dotyczącego wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych za 2006 r.*
- [7] Nord K., *Particles and Unregulated Emissions from CI Engines Subjected to Emission Control*, Doctoral Thesis, Luleå University of Technology, Sweden 2005.
- [8] Schieder D., *Bio-ethanol: Existing pathways*, 1st European Summer School on Renewable Motor Fuels, Germany 2005.
- [9] Szlachta Z., Dudek S., *Zasilanie biopaliwami silników pojazdów rolniczych*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków.
- [10] Trans Energy Consulting Ltd., *Alcohols/Ethers as Oxygantes in Diesel Fuel: Properties of Blended and Evaluation of Practical Experiences*, Report TEC 3/2005
- [11] Tys J., Piernikarski W., Jackowska I., Kaczor A., Zając G., Starobrat P., *Technologiczne i ekonomiczne uwarunkowania produkcji biopaliwa z rzepaku*, Acta Agrophysica, Lublin 2003.
- [12] Komunikat Komisji pt. „Strategia UE na rzecz biopaliw”, Bruksela 2006.