

# Prężność par butanolu jako komponentu benzyn silnikowych

## Vapour pressure of butanol as a component of gasoline

Delfina Rogowska

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** Polityka w zakresie dekarbonizacji paliw silnikowych powoduje stały wzrost zainteresowania biopaliwami. Wśród nich, jako komponent benzyn silnikowych, najpopularniejszy jest etanol oraz eter ETBE. Jednak ze względu na korzystne właściwości użytkowe i pojawiające się technologie produkcji biobutanolu, wydaje się, że ten komponent benzyn silnikowych nabiera wagi. (Bio)butanol, podobnie jak etanol podczas komponowania benzyn w przypadku wielu parametrów wykazuje efekty nieliniowe, tzn. dla mieszaniny wyliczona – w oparciu o udziały i właściwości komponentów – wielkość danego parametru jest inna niż oznaczona laboratoryjnie. Dotyczy to głównie takich parametrów jak liczby oktanowe, destylacja, prężność par. Należy zauważyć, że do planowania i optymalizacji produkcji paliw silnikowych wykorzystywane jest programowanie liniowe, które wymaga, aby układ był opisany w sposób liniowy. Z tego względu dla wspomnianych parametrów wyznacza się liczby blendingowe (addytywne wskaźniki mieszanina), które odwzorowują „zachowanie” danego komponentu w konkretnym układzie. W niniejszym artykule wyznaczono liczby blendingowe dla prężności par n-butanolu oraz i-butanolu w układzie z innymi związkami tlenowymi i komponentami benzynowymi dla benzyn zawierających powyżej 2,7% (*m/m*) tlenu. Doświadczenie zostało zaplanowane według zmodyfikowanej metody Andersona i McLeana planowania doświadczeń. Do wyznaczenia liczb blendingowych wykorzystano wbudowaną w arkusz kalkulacyjny Excel funkcję statystycznej analizy danych „regresja”, stanowiącą element dodatku Analysis ToolPak. W układzie etanolu z ETBE, alkoholami butylowymi i komponentami węglowodorowymi liczba blendingowa etanolu jest dużo wyższa niż jego wartość prężności par (98,0 kPa vs 16,1 kPa), a blendingowa ETBE jest niższa (blendingowa 15,7 kPa, oznaczona 32,0 kPa). Natomiast wyznaczona liczba blendingowa prężności par zarówno n-butanolu, jak i i-butanolu jest zbliżona do wartości oznaczonej (n-butanol: oznaczona 1,3 kPa, blendingowa 2,0 kPa; i-butanol: oznaczona 2,6 kPa, blendingowa 3,0).

Słowa kluczowe: benzyna E10, biobutanol, liczby blendingowe prężności par.

**ABSTRACT:** The policy on motor fuels decarbonization results in a steady increase in interest in biofuels. Among them, the most popular gasoline components are ethanol and ETBE ether. However, because of advantageous performance properties and new production technologies of biobutanol, this gasoline component is gaining importance. During gasoline blending, (bio-)butanol as well as ethanol shows non-linear effects in case of many parameters, it is that parameter value calculated based on the share and properties of components that is different than that measured in a laboratory. This applies mainly to such parameters as octane numbers, distillation parameters, vapour pressure. It should be noticed that linear programming is used very often for optimization and production planning, which requires a set to be linear. Having the above in mind, blending numbers (additive mixing factors) are calculated for the above parameters, which reflect “behavior” of a given component in specific component set. In this article, the blending number for vapour pressure of n-butanol and i-butanol in combination with other oxygen components and gasoline components for gasoline containing above 2.7% (*m/m*) of oxygen were assessed. The experiment was planned according to modified Anderson’s and McLean’s methodology of planning of experiments. In order to establish the blending numbers, the “regression” statistical data analysis function, which is a component of Excel sheet Analysis ToolPak, was used. In the set of such components as ethanol, ETBE, butyl alcohols and hydrocarbon components, the vapor pressure blending number of ethanol is much higher than its real vapor pressure value (98.0 kPa vs 16.1 kPa), the ETBE blending value is lower (the blending number is 15.7, the determinate number is 32.0 kPa). In turn, the established vapour pressure blending value of both n-butanol and i-butanol is close to the determinate value (the determinate value for n-butanol is 1.3 kPa, the blending number is 2.0 kPa, for i-butanol the determinate value is 2.6 kPa, the blending number is 3.0 kPa).

Key word: E10 gasoline, biobutanol, vapour pressure blending numbers.

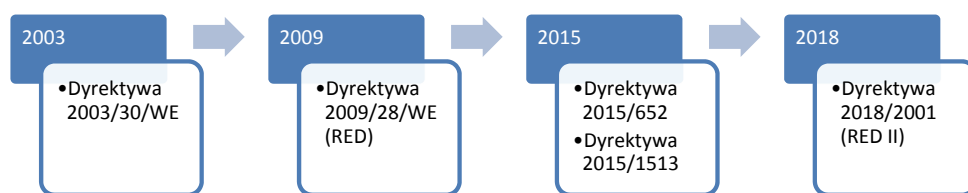
---

Autor do korespondencji: D. Rogowska, e-mail: [delfina.rogowska@inig.pl](mailto:delfina.rogowska@inig.pl)

Artykuł nadesłano do Redakcji: 07.01.2020. Zatwierdzono do druku: 29.04.2020 r.

## Wstęp

Kierunki rozwoju technologii produkcji paliw silnikowych i biopaliw, w tym przerobu surowców do produkcji biopaliw, determinowane są dziś zarówno osiągnięciami w dziedzinie systemów zasilania i samych silników samochodowych, jak i polityką państwa czy wspólnot państw. Nowoczesne układy zasilania silników samochodowych stawiają coraz to wyższe wymagania jakościowe paliwom silnikowym, a polityki państw skupiają się na zapewnieniu bezpieczeństwa energetycznego i ochrony środowiska. Rozwój polityki promowania energii ze źródeł odnawialnych w Unii Europejskiej w sposób schematyczny przedstawiono na rysunku 1.



**Rys. 1.** Europejskie akty prawne w zakresie odnawialnych źródeł energii w transporcie wydane w latach 2003–2018

**Fig. 1.** European legal acts in terms of renewable energy sources in transport issued in 2003–2018

Historię promocji energii ze źródeł odnawialnych rozpoczęła w 2003 roku dyrektywa 2003/30/WE, która po raz pierwszy ustanowiła obowiązkowe cele udziałów biokomponentów w paliwach silnikowych, a następnie dyrektywa 2009/28/WE, zwana dyrektywą RED (Dyrektywa 2009/28/WE), dyrektywa 2015/1513, zwana dyrektywą ILUC, oraz przyjęta w grudniu 2018 r. tzw. dyrektywa RED II (Dyrektywa 2018/2001), która definiuje politykę biopaliwową w Europie w latach 2021–2030.

Dyrektywa RED wyznaczyła udział energii ze źródeł odnawialnych w transporcie na poziomie 10% w roku 2020. Mając na uwadze, że tak duże zapotrzebowanie na biopaliwa może powodować, że uprawa surowców do ich produkcji będzie miała negatywny wpływ na środowisko, wprowadzono kryteria zrównoważonego rozwoju. W czasie obowiązywania tej dyrektywy zebrane zostały doświadczenia z rynku, a wnioski z analizy wprowadzono w życie dyrektywą ILUC. Dyrektywa ta zmieniła priorytety w obszarze biopaliw, wskazując na konieczność stopniowej redukcji ilości biopaliw produkowanych z surowców rolnych, kładąc nacisk na biopaliwa otrzymywane z surowców nieżywnościowych, w tym głównie odpadów i pozostałości. Znajduje to wyraz w ustanowieniu celu dla biopaliw zaawansowanych oraz rozliczaniu ich wkładu w udział energetyczny podwójnie. Biopaliwa zaawansowane są to biopaliwa wytworzone z surowców wymienionych w załączniku IX do dyrektywy ILUC, niezależnie od technologii ich przetwarzania, a są to m.in.: algi, surowce

odpadowe, w tym zmieszane odpady komunalne, surowce lignocelulozowe, słoma i obornik.

W latach 2020–2030 największym wyzwaniem dla przemysłu biopaliwowego będzie produkcja biokomponentów z surowców wymienionych w załączniku IX. Oczywistym wymogiem pozostaje obowiązek wykazania spełnienia kryteriów zrównoważonego rozwoju, czyli certyfikacji na zgodność z systemami certyfikacji takimi jak np. KZR INiG (System KZR INiG). Oprócz potwierdzenia spełnienia kryteriów zrównoważonego rozwoju biokomponenty te muszą mieć taki charakter chemiczny i właściwości fizykochemiczne, aby możliwe było ich bezpośrednie wkomponowanie do paliw silnikowych, spełniających wymagania jakościowe. W przypadku

benzyn silnikowych komponentami takimi mogą być komponenty węglowodorowe pozyskiwane w procesie przeróbki biomasy lub związki tlenowe pochodzenia biologicznego. Najpopularniejszym tego rodzaju związkiem jest etanol uzyskiwany w procesie fermentacji etanolowej.

Natomiast jak wykazano (Pałuchowska, 2014), wiele ośrodków w świecie pracuje nad tech-

nologiami produkcji biobutanolu z surowców takich jak: sok z trzciny cukrowej, ziarna kukurydzy (źródło cukru), burak cukrowy, sorgo (kompleks cukru), trawa miskant, proso różgowe (technologia celulozowa), odpady drzewne, odpady z upraw, topola, biomasa z alg, odpady z przetwórstwa spożywczego, odpady z gospodarstw domowych, a więc między innymi z surowców niekonkurujących z żywnością, w związku z czym biokomponenty z nich produkowane mogą być podwójnie zaliczane do NCW<sup>1</sup>. Co więcej, biobutanol charakteryzuje się wyższą w stosunku do etanolu wartością opałową (etanol: 28,9 MJ/kg, butanol: 33,1 MJ/kg, benzyna silnikowa: 44,4 MJ/kg) (Pałuchowska, 2014, 2015). Udział etanolu w benzynie na poziomie 5% (*m/m*) stanowi zatem 3,3% udziału liczonego energetycznie, podczas gdy taki sam udział butanolu stanowi 3,8% udziału liczonego energetycznie. Tak więc z punktu widzenia realizacji NCW, który jest rozliczany względem wartości opałowych, wykorzystanie biobutanolu jest bardziej efektywne. Co więcej, w badaniach wykazano, że bez

<sup>1</sup>NCW – Narodowy Cel Wskaźnikowy – zgodnie z ustawą o biokomponentach i biopaliwach ciekłych (Ustawa z 25 sierpnia 2006) minimalny udział innych paliw odnawialnych i biokomponentów zawartych w paliwach stosowanych we wszystkich rodzajach transportu w ogólnej ilości paliw ciekłych i biopaliw ciekłych zużywanych w ciągu roku kalendarzowego w transporcie drogowym i kolejowym, liczony według wartości opałowej.

zmiany kąta wyprzedzenia zapłonu  $\theta$  mieszanka benzyny zawierająca 10% n-butanolu (w badaniach wykorzystano biobutanol) nie ma zasadniczo negatywnego wpływu na moc silnika, moment obrotowy silnika i zużycie paliwa (Kukharonak et al., 2017). Generalnie zwiększenie stężenia n-butanolu powoduje zmniejszenie maksymalnego momentu obrotowego silnika i mocy efektywnej. Badania wykazały, że dodanie do benzyn jednocześnie etanolu i butanolu ma korzystny wpływ na skład spalin (Zaharin, 2018; Mourad i Mahmoud, 2019). Wydaje się, że butanol jest bardzo perspektywicznym komponentem benzyn silnikowych (Trindade i Gonçalves dos Santos, 2017).

Zwiększane w perspektywie do roku 2030 cele udziału biokomponentów w paliwach stawiają przed producentami paliw wyzwanie realizacji tych celów przy ograniczonych możliwościach blendingu biokomponentów. Z tego względu perspektywiczne wydaje się zwiększenie znaczenia i udziału w rynku paliwa popularnie zwanego E10, czyli benzyny silnikowej o zawartości etanolu do 10% (V/V).

W Europie etanol może być składnikiem benzyn silnikowych w ilości do 10% (V/V) (benzyna popularnie zwana E10) lub do 5% (V/V) (benzyna popularnie zwana E5) (PN-EN 228 + A1:2017-06). Norma PN-EN 228 dopuszcza jeszcze stosowanie innych związków tlenu, przy czym sumaryczna zawartość tlenu w benzynie silnikowej nie może przekroczyć 3,7% (m/m). Wymagania normy w zakresie dopuszczalnych związków tlenowych za PN-EN 228 + A1:2017-06 przytoczono w tabeli 1.

Benzyzna E10 jest gatunkiem formalnie dopuszczonym na rynek europejski. W najbliższej przyszłości będzie dostępna w Austrii, Belgii, Czechach, Estonii, Finlandii, Francji, Niemczech, na Węgrzech, w Luksemburgu, na Łotwie, Litwie, w Holandii, Rumunii, na Słowacji, w Wielkiej Brytanii i Szwecji (Szałkowska, 2019). Obecnie jej udział w rynku europejskim nie jest znaczący, ale przewiduje się jego wzrost. W tabeli 2 przedstawiono udział poszczególnych gatunków benzyn w Europie obecnie oraz według prognoz w perspektywie roku 2025 (Szałkowska, 2019).

Z danych przedstawionych w tabeli 2 wynika, że udział benzyny E10 w Europie wzrasta kosztem benzyny E5, ale w obrębie benzyny 95-oktanowej. Udział benzyny 98-oktanowej pozostaje stały i według Szałkowskiej (2019) pozostanie w Europie na obecnym poziomie. Natomiast według Andersona et al. (2012) etanol jest postrzegany w USA jako kluczowy komponent wysokooktanowych benzyn silnikowych. Prognozuje się tam również rozwój benzyn wysokoetanolowych (powyżej E10). Potrzebę rozwoju rynku benzyny E10 widzą również Chiny, gdzie do roku 2020 uruchomiony miał

zostać zakrojony na szeroką skalę program rządowy (Man et al., 2018). Jednym z elementów tego programu jest planowane wdrożenie produkcji zaawansowanych biopaliw, w tym etanolu z celulozy, do roku 2025. Według Mana et al. (2018) to pierwszy raz, gdy rząd chiński ustanawia program wraz z podaniem terminu jego wdrożenia.

Etanol daje pewien potencjał produkcji zaawansowanych biokomponentów, szczególnie w obszarze wykorzystania lignocelulozy jako surowca oraz odpadów z przemysłu rolno-spożywczego. Drugim takim związkiem, jak wspomniano powyżej, jest butanol. Obecnie w świecie rozwijane są technologie produkcji butanolu z biomasy (Pałuchowska, 2014, 2015).

**Tabela 1.** Dopuszczalne udziały związków tlenowych w benzynie silnikowej według PN-EN 228 przy maksymalnej zawartości tlenu 3,7% (m/m)

**Table 1.** Permitted oxygen components share in motor gasoline, according to PN-EN 228, with a maximum oxygen content of 3.7% (m/m)

Właściwość	Jednostki	Zakres maksimum	Metody badań
Zawartość związków tlenowych	% (V/V)		EN 1601 EN 13132 EN ISO 22854
– metanol		3,0	
– etanol <sup>1)</sup>		10,0	
– alkohol izopropylowy		12,0	
– alkohol izobutyłowy		15,0	
– alkohol tert-butyłowy		15,0	
– etery (z 5 lub więcej atomami węgla)		22,0	
– inne związki tlenowe <sup>2)</sup>		15,0	

<sup>1)</sup> Etanol użyty jako komponent powinien spełniać wymagania EN 15376 (patrz 5.1). Może być konieczne dodanie stabilizatora.

<sup>2)</sup> Inne alkohole z jedną grupą hydroksylową oraz etery o temperaturze końca wrzenia nie wyższej niż 210°C.

**Tabela 2.** Udział procentowy poszczególnych gatunków benzyn w Europie

**Table 2.** Percentage share of particular gasoline grades in Europe

Gatunek benzyny	Rok			
	2016	2018	2019	2025
LOB 91 E5	0,28	0,28	0,29	0,28
LOB 95 E5	85,01	81,87	78,1	55,05
LOB 95 E10	7,89	10,83	14,19	36,59
LOB > 98	6,82	7,02	7,42	8,08

### Wpływ cięższych alkoholi na parametry lotnościowe benzyn silnikowych

Powszechnie wiadomo, że takie parametry benzyn silnikowych jak liczby oktanowe, parametry składu frakcyjnego, prężność par są parametrami nieaddytywnymi, tzn. wyznaczona wartość danego parametru na podstawie udziałów i właściwości

komponentów jest różna od wartości tego parametru dla mieszaniny. Dlatego istotne jest dogłębne poznanie interakcji, które zachodzą podczas blendingu benzyn, tak by benzyny spełniały wymagania normy PN-EN 228 + A1:2017-06.

Wpływ etanolu na parametry lotnościowe benzyn silnikowych, również w zakresie do 10% (V/V), został dobrze rozpoznany (Pałuchowska i Rogowska, 2009; Rogowska, 2010, 2011; Pałuchowska, 2017). Przeprowadzono natomiast stosunkowo niewiele prac rozeznających problem nieaddytywnych efektów mieszania występujących przy komponowaniu czy współkomponowaniu cięższych alkoholi, w tym izomerów butanolu. Cięższe alkohole wykazują odmienny wpływ na parametry lotnościowe paliw niż etanol. Według Shiraziego et al. (2019), gdy niepolarne węglowodory oddziałują na polarne składniki mieszaniny, równowaga pomiędzy fazą ciekłą i gazową może odbiegać od stanu idealnego opisanego prawem Raoult'a ze względu na tworzenie się azeotropów. Alkohole o niskiej masie cząsteczkowej, takie jak metanol i etanol, tworzą dodatnie azeotropy z węglowodorami C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub>, co wynika z polarności tych alkoholi. W miarę jak zmniejsza się polarność cząsteczki, zmniejsza się również energia towarzysząca azeotropom. Wyższe alkohole charakteryzują się niższą biegunowością, a zatem równowaga pomiędzy fazą ciekłą i gazową w mniejszym stopniu odbiega od równowagi stanu idealnego niż w przypadku lżejszych alkoholi.

Wyniki doświadczeń przedstawionych w artykule Shiraziego et al. (2019) potwierdziły przedstawioną powyżej teorię. Najwyższy wzrost prężności par zaobserwowano w przypadku mieszanin benzyn z metanolem, natomiast dodanie do benzyny i-butanolu lub mieszaniny metanolu i propanolu nie powoduje już nieaddytywnego efektu wzrostu prężności par.

Analogiczne wyniki uzyskano w pracy Pałuchowskiej (2014), w której stwierdzono, że zarówno n-butanol, jak i i-butanol obniżały prężność par wraz ze wzrostem ich zawartości. W większym stopniu do obniżania prężności par w benzynie węglowodorowej przyczyniał się alkohol n-butyłowy, podczas gdy w benzynie etanolowej w większym stopniu prężność par obniżał alkohol i-butyłowy. W pracy Pałuchowskiej (2014) oceniono również wpływ izomerów butanolu na parametry składu frakcyjnego. Stwierdzono, że oba izomery alkoholu butylowego obniżały E70 wraz ze wzrostem ich zawartości zarówno w benzynie węglowodorowej, jak i etanolowej. Izobutanol powodował wzrost E100.

### Część eksperymentalna

Mając na uwadze zebrane w części literaturowej informacje, zaplanowano i przeprowadzono doświadczenie, którego

celem była ocena nieaddytywnych efektów występujących podczas blendingu benzyn zawierających różne związki tlenowe, obecnie wykorzystywane na polskim rynku i perspektywiczne do wdrożenia, w tym izomery butanolu.

### Plan doświadczenia

Celem przeprowadzonego eksperymentu było wyznaczenie addytywnych wskaźników mieszania (liczb blendingowych) prężności par typowych komponentów benzynowych w układzie z butanolami. Jak wykazano powyżej, perspektywiczny jest rozwój benzyn zawierających do 3,7% (m/m) tlenu, czyli benzyn powszechnie zwanych E10. Benzyny takie mogą zawierać różne komponenty tlenowe, takie jak:

- metanol;
- etanol;
- alkohol izopropylowy;
- alkohol izobutyłowy;
- alkohol tert-butyłowy;
- etery (z 5 lub więcej atomami węgla);
- inne związki tlenowe (inne alkohole z jedną grupą hydroksylową oraz etery o temperaturze końca wrzenia nie wyższej niż 210°C).

Ze względu na politykę Unii Europejskiej w zakresie promocji energii ze źródeł odnawialnych, w tym w szczególności biopaliw produkowanych z odpadów i pozostałości, najbardziej pożądane będą te biokomponenty, dla których dostępne są właśnie takie technologie produkcji. Powszechnie wiadomo, że takim biokomponentem jest etanol i produkowany na jego podstawie eter etylowo-tert-butyłowy. Jak wykazano w pracy Pałuchowskiej (2014), w świecie rozwija się również trend produkcji biobutanolu z surowców niekonkurujących z żywnością. Dlatego zdecydowano o włączeniu do doświadczenia właśnie tych trzech biokomponentów.

Ze względu na rosnące unijne cele biopaliwowe w transporcie i limity zawartości biokomponentów tlenowych istotną rolę w realizacji tych celów mogą odegrać biokomponenty węglowodorowe. Do takich biokomponentów zalicza się biokomponent wyprodukowany w technologii EtG (*ethanol to gasoline*), obecnie dostępny na rynku w firmie Ekobenz (Ekobenz). Z tego względu zdecydowano również o włączeniu tego biokomponentu do planu doświadczenia.

Jako pozostałe komponenty wybrano typowe frakcje pochodzące z przerobu ropy naftowej, takie jak: alkilat, izomeryzat, reformat.

Ponieważ wyznaczenie wskaźników addytywnych oznacza linearyzację zależności nieliniowych, ich wartości mogą być stosowane tylko dla układu komponentów, dla którego zostały wyznaczone.

**Tabela 3.** Granice udziałów poszczególnych komponentów przyjęte do wyznaczenia planu doświadczenia [% (V/V)]

**Table 3.** Boundaries of share of particular components assumed for establishing the plan of the experiment [% (V/V)]

	Alkilat	Ekobenz	Izomeryzat	Reformat	EtOH	ETBE	n-butanol	i-butanol
Dolna granica udziału	0	0	0	30	0	0	0	0
Górna granica udziału	15	15	50	43	8,5	20	7	8

Plan doświadczenia skonstruowano zgodnie z metodą McLeana–Andersona planowania doświadczeń dla opracowania modeli matematycznych właściwości mieszanin (Kaczmarczyk i Rogowska, 2002). Do wygenerowania puli mieszanin doświadczalnych przyjęto granice udziałów poszczególnych komponentów zestawione w tabeli 3.

Zadano również ograniczenia jakościowe, które muszą być spełnione przez każdą z mieszanin, aby została włączona do planu. Z tego względu, że plan doświadczenia zawierał biokomponenty, których interakcje w zakresie parametrów nieaddytywnych nie zostały dobrze rozpoznane w układzie z tradycyjnymi komponentami, właściwości mieszanin wyznaczane były w sposób addytywny z przyjętymi szerokimi dopuszczalnymi granicami wartości. Jednak mając informacje literaturowe odnośnie do prawdopodobnych ujemnych efektów mieszania dla liczb oktanowych, założono, że addytywnie wyznaczone liczby w planie doświadczenia w przypadku mieszanin muszą charakteryzować się wartościami powyżej dolnych limitów. Ponieważ doświadczenie

miało na celu określenie efektów mieszania występujących dla benzyny E10, jedynym restrykcyjnie ustawionym ograniczeniem była zawartość tlenu. Graniczne wartości parametrów uwzględnionych przy planowaniu doświadczenia przedstawiono w tabeli 4.

Opierając się na przedstawionych założeniach, skonstruowano plan doświadczenia. Otrzymane składy mieszanin podano w tabeli 5.

W zakresie analiz, którym poddano zarówno komponenty, jak i mieszaniny doświadczalne, uwzględniono nieaddytywne parametry benzyn silnikowych takie jak prężność par,

**Tabela 4.** Graniczne wartości parametrów przyjętych przy planowaniu doświadczenia

**Table 4.** Limits of parameters assumed while planning the experiment

Parametr	Dolna granica	Górna granica
LOB [jedn.]	95,5	120
LOM [jedn.]	85,5	100
E70 [% (V/V)]	15	50
E100 [% (V/V)]	20	100
E150 [% (V/V)]	30	100
Zawartość związków tlenowych [% (m/m)]	2,7	3,6

**Tabela 5.** Składy mieszanin doświadczalnych [% (V/V)]

**Table 5.** Compositions of experimental mixtures [% (V/V)]

Nr mix	Alkilat	Ekobenz	Izomeryzat	Reformat	EtOH	ETBE	n-butanol	i-butanol
1	0,0	10,0	36,0	43,0	4,0	0,0	0,0	7,0
2	15,0	3,0	36,0	34,0	4,0	0,0	0,0	8,0
3	0,0	12,0	36,0	43,0	7,0	0,0	0,0	2,0
4	5,0	4,0	36,0	43,0	7,0	0,0	5,0	0,0
5	5,0	4,0	36,0	33,0	0,0	20,0	2,0	0,0
6	5,0	0,0	50,0	31,0	0,0	0,0	7,0	7,0
7	15,0	0,0	30,0	43,0	8,0	0,0	0,0	4,0
8	15,0	0,0	30,0	42,5	5,5	0,0	0,0	7,0
9	15,0	0,0	30,0	43,0	5,5	0,0	4,0	2,5
10	0,0	0,0	43,0	43,0	6,0	5,0	0,0	3,0
11	15,0	0,0	30,0	37,0	0,0	15,0	0,0	3,0
12	0,0	0,0	50,0	32,0	0,0	10,0	0,0	8,0
13	3,0	0,0	36,0	43,0	0,0	15,0	0,0	3,0
14	0,0	0,0	44,0	43,0	0,0	0,0	5,0	8,0
15	0,0	0,0	45,0	43,0	4,0	0,0	0,0	8,0

parametry składu frakcyjnego. Z przeglądu literaturowego wynikało, że cięższe alkohole wpływają znacząco na gęstość benzyn silnikowych, więc aby mieć pewność, że modelowe mieszaniny spełniają wymagania normy produktowej w tym zakresie, również włączono ten parametr do oceny. Metody badań wykorzystane podczas eksperymentu zestawiono w tabeli 6.

**Tabela 7.** Właściwości komponentów

**Table 7.** Properties of components

Parametr	Alkilat	Ekobenz	Izomeryzat	Reformat	EtOH	ETBE	n-butanol	i-butanol
Zawartość związku tlenu [% (m/m)]	0	0	0	0	34,8	15,7	21,6	21,6
Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]	709,3	748,7	657,2	827,7	792,0	745,0	813,2	805,4
Prężność par [kPa]	20,4	56,6	87,6	14,2	16,1	32,0	1,3	2,6
Skład frakcyjny								
IBP [°C]	68,8	33,4	35,7	58,1	78,3	69,0	117,7	108,0
E70 [% (V/V)]	0,6	26,1	94,5	0,8	0	0,8	0	0
E100 [% (V/V)]	13,4	48,2	98,0	5,7	100	97,9	0	0
E150 [% (V/V)]	93,1	76,8	98,0	68,3	100	97,9	100	100
FBP [°C]	227,1	190,1	113,6	209,9	78,3	106,9	117,7	108

### Analiza fizykochemiczna komponentów i zestawienie mieszanek doświadczalnych

Podstawowe właściwości fizykochemiczne komponentów wytypowanych do przeprowadzenia doświadczenia zamieszczono w tabeli 7.

Z wykorzystaniem komponentów o właściwościach podanych w tabeli 7 zestawiono mieszaniny doświadczalne o składach podanych w tabeli 5. Wyniki analiz mieszanin doświadczalnych przedstawiono w tabeli 8. Ponieważ przedmiotem analizy jest parametr prężność par, w tabeli zamieszczono również niepewność pomiaru tego parametru. Parametry temperatura początku (IBP) i końca destylacji (FBP) podano informacyjnie.

Wszystkie mieszaniny spełniały wymagania jakościowe w zakresie gęstości oraz – z wyjątkiem jednej (nr 11) – prężności par dla okresu letniego. Oznacza to, że w przypadku zaproponowanych formułacji możliwe jest jeszcze dodanie frakcji butanowej, tak by spełnić wymagania prężności par dla okresu zimowego.

### Wyznaczenie efektów mieszania prężności par

W celu wyznaczenia efektów mieszania dla wszystkich zestawionych mieszanin w pierwszej kolejności obliczono ich właściwości addytywnie, a następnie wyniki porównano z tymi uzyskanymi doświadczalnie. Rezultaty zawarto w tabelach 9 i 10.

**Tabela 6.** Metody badań

**Table 6.** Test methods

Parametr	Metoda
Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]	PN-EN ISO 12185:2002
Prężność par [kPa]	PN-EN 13016-1:2018-05

**Tabela 8.** Właściwości mieszanin doświadczalnych

**Table 8.** Properties of experimental mixtures

Nr mix	Gęstość	Prężność par	IBP	FBP
	[kg/m <sup>3</sup> ]	[kPa]	[°C]	[°C]
1	755,9	55,2 ± 1,1	36,8	196,0
2	743,5	52,5 ± 1,1	37,2	194,5
3	754,3	59,0 ± 1,1	36,1	194,9
4	754,6	55,1 ± 1,1	36,9	195,8
5	742,8	49,6 ± 1,1	39,5	194,5
6	734,6	57,8 ± 1,1	37,3	193,2
7	755,1	50,0 ± 1,1	38,4	196,0
8	755,4	48,0 ± 1,1	38,7	195,9
9	756,1	47,6 ± 1,1	38,2	201,4
10	748,7	58,7 ± 1,1	37,1	196,5
11	747,5	43,6 ± 1,1	40,5	195,8
12	734,3	57,4 ± 1,1	37,6	188,6
13	752,1	47,6 ± 1,1	38,8	196,8
14	750,9	52,7 ± 1,1	38,2	196,2
15	748,3	57,7 ± 1,1	36,6	194,3

Wartości nieaddytywnego przyrostu prężności par są znacznie wyższe niż niepewność pomiaru i tu podobnie jak dla benzyn E5 obserwuje się dodatnie efekty nieaddytywnego przyrostu prężności par. Jednak w przypadku mieszanin, które nie zawierały etanolu, efekt ten był znacznie niższy.

**Tabela 9.** Addytywnie obliczone parametry mieszanin doświadczalnych

**Table 9.** Additively calculated parameters of experimental mixtures

Nr mieszaniny	Prężność par	Gęstość
	[kPa]	[kg/m <sup>3</sup> ]
1	44,1	755,4
2	42,0	743,0
3	45,6	753,9
4	42,1	754,0
5	45,9	740,4
6	49,5	734,0
7	36,8	755,0
8	36,4	755,3
9	36,4	755,7
10	46,4	747,4
11	39,5	745,7
12	51,8	732,4
13	43,1	749,7
14	44,9	750,2
15	46,4	747,8

**Tabela 10.** Efekty mieszania doświadczalnych próbek benzyn dla wybranych parametrów

**Table 10.** Blending effects for experimental samples of gasoline for chosen parameters

Nr mieszaniny	Prężność par	Gęstość
	[kPa]	[kg/m <sup>3</sup> ]
1	11,1	0,5
2	10,5	0,5
3	13,4	0,4
4	13,0	0,6
5	3,7	2,4
6	8,3	0,6
7	13,2	0,1
8	11,6	0,1
9	11,2	0,4
10	12,3	1,3
11	4,1	1,8
12	5,6	1,9
13	4,5	2,4
14	7,8	0,7
15	11,3	0,5

W praktyce rafinerijnej bardzo często ze względu na stosowanie liniowych modeli do planowania i optymalizacji produkcji konieczne jest również wykorzystanie addytywnych wskaźników nieaddytywnych parametrów benzyn silnikowych. Takie wskaźniki zwane są również liczbami blendingowymi i charakteryzują nieaddytywne „zachowanie” danego komponentu w określonym układzie technologicznym.

**Addytywne wskaźniki prężności par**

Na podstawie uzyskanych wyników analiz wyznaczono liczby blendingowe (addytywne wskaźniki) dla komponentów zastosowanych w doświadczeniu. Do wyznaczenia liczb blendingowych wykorzystano wbudowaną w arkusz kalkulacyjny Excel funkcję statystycznej analizy danych „regresja”, stanowiącą element dodatku Analysis ToolPak. Wyniki zamieszczono w tabeli 11.

Analizując dane zawarte w tabeli 11, należy stwierdzić, że blendingowe wartości prężności par dla wszystkich komponentów z wyjątkiem ETBE były wyższe od wartości oznaczonych. Potwierdza to, że zaobserwowane w przypadku benzyn E5 zjawisko obniżania prężności par przez eter etylowo-tert-butyloowy występuje również w przypadku benzyn E10. Na uwagę zasługuje fakt, że blendingowe wartości prężności par butanolu

**Tabela 11.** Addytywne wskaźniki prężności par

**Table 11.** Vapour pressure additive blending factors

	Prężność par komponentu oznaczona	Prężność par blendingowa
	[kPa]	[kPa]
Alkilat	20,4	24,6
Ekobenz	56,6	64,0
Izomeryzat	87,6	99,1
Reformat	14,2	20,6
EtOH	16,1	98,0
ETBE	32,0	15,7
n-butanol	1,3	2,0
i-butanol	2,6	3,0

są zbliżone do wartości oznaczonych laboratoryjnie, co oznacza, że nieliniowy efekt w przypadku tych dwóch komponentów nie jest znaczący. Znaczący w układzie z butanolem pozostaje nieliniowy efekt przyrostu prężności par dla etanolu i eteru ETBE. Wartość oznaczona prężności par dla tego pierwszego wynosi 16,1 kPa, podczas gdy wskaźnik addytywny – aż 98,0 kPa. W przypadku ETBE efekt nieliniowy jest odwrotny, tzn. w mieszaninie ten komponent przyjmuje niższą wartość prężności par niż badany indywidualnie.

## Weryfikacja modelu

W celu zweryfikowania zdolności predykcyjnych opracowanego modelu obliczono prężności par mieszania modelowych mieszanin (o składach podanych w tabeli 5) z wykorzystaniem wyznaczonych addytywnych wskaźników. Wyniki zamieszczono w tabeli 12.

**Tabela 12.** Wartości prężności par obliczone z wykorzystaniem addytywnych wskaźników

**Table 12.** Vapour pressure results calculated with the use of additive factors

Nr mix	Prężność par obliczona na podstawie wskaźników addytywnych	Prężność par oznaczona	Delta
1	55,1	55,2	0,1
2	52,5	52,5	0,1
3	59,1	59,0	-0,1
4	55,3	55,1	-0,2
5	49,4	49,6	0,2
6	57,5	57,8	0,3
7	50,2	50,0	-0,2
8	47,8	48,0	0,2
9	47,8	47,6	-0,2
10	58,2	58,7	0,5
11	43,5	43,6	0,1
12	58,0	57,4	-0,6
13	47,7	47,6	-0,1
14	52,8	52,7	-0,1
15	57,6	57,7	0,1

Dla żadnej z modelowych mieszanin różnica pomiędzy wartością obliczoną i wyznaczoną doświadczalnie nie przekroczyła wielkości niepewności metody, co świadczy o dobrych właściwościach predykcyjnych modelu.

## Podsumowanie

W przypadku benzyn zawierających powyżej 2,7% (m/m) tlenu nie zaobserwowano efektu znaczącego przyrostu prężności par. Generalnie prężność par wyznaczona doświadczalnie jest niższa niż obliczona arytmetycznie. Zakres odchyłań od addytywności zawierał się w przedziale od 3,7 kPa do 13,4 kPa. Obydwa alkohole butylowe będące przedmiotem pracy charakteryzują się niską prężnością par, a wyznaczone podczas eksperymentu wskaźniki addytywne są zbliżone do wartości oznaczonych.

Artykuł opracowano na podstawie dokumentacji Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego; nr zlecenia TP/0021/2019, nr archiwalny: DK-4100-0013/2019.

## Literatura

- Anderson J.E., DiCicco D.M., Ginder J.M., Kramer U., Leone T.G., Raney-Pablo H.E., Wallington T.J., 2012. High octane number ethanol-gasoline blends: Quantifying the potential benefits in the United States. *Fuel*, 97: 585–594. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.03.017.
- Ekobenz. <<https://www.ekobenz.pl>> (dostęp: listopad 2019).
- Kaczmarczyk A., Rogowska D., 2002. Zmodyfikowana metoda McLeana-Andersona planowania doświadczeń dla opracowania modeli matematycznych właściwości mieszanin. *Biuletyn Instytutu Technologii Nafty*, 2: 94–100.
- Kukharonak H., Ivashko V., Pukalskas S., Rimkus A., Matijošius J., 2017. Operation of a Spark-Ignition Engine on Mixtures of Petrol and N-Butanol. *Procedia Engineering*, 187: 588–598.
- Man H., Liu H., Xiao Q., Deng F., Yu Q., Wang K., Yang Z., Wu Y., He K., Hao J., 2018. How ethanol and gasoline formula changes evaporative emissions of the vehicles. *Applied Energy*, 222: 584–594. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.03.109.
- Mourad M., Mahmoud K., 2019. Investigation into SI engine performance characteristics and emissions fuelled with ethanol/butanol-gasoline blends. *Renewable Energy*, 143: 762–771.
- Pałuchowska M., 2014. Badanie wpływu izomerów biobutanolu na właściwości fizykochemiczne benzyny silnikowej. *Dokumentacja Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego*, nr arch. TP-4101-75/14.
- Pałuchowska M., 2015. Biobutanol produkowany z biomasy. *Nafta-Gaz*, 7: 502–509.
- Pałuchowska M., 2017. Formuły paliw etanolowych – wpływ na właściwości eksploatacyjne. *Nafta-Gaz*, 9: 668–674. DOI: 10.18668/NG.2017.09.06.
- Pałuchowska M., Rogowska D., 2009. Wpływ bioetanolu na nieaddytywne właściwości benzyny silnikowej. *Nafta-Gaz*, 1: 21–28.
- Rogowska D., 2010. Problem nieaddytywnych efektów mieszania dla parametru „prężność par” w trakcie blendingu biopaliwa E85. *Nafta-Gaz*, 3: 211–215.
- Rogowska D., 2011. Wybrane zagadnienia jakościowe w produkcji i dystrybucji biopaliwa E85. *Przemysł Chemiczny*, 6: 1133–1136.
- Shirazi S.A., Abdollahipoor B., Martinson J., Windom B., Foust T.D., Reardon K.F., 2019. Effects of dual-alcohol gasoline blends on physiochemical properties and volatility behavior. *Fuel*, 252: 542–552. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.04.105.
- System KZR INiG. <<http://www.kzr.inig.eu>> (dostęp: listopad 2019).
- Szałkowska U., 2019. Jakość paliw w Europie historia i przyszłość. *X Konferencja Naukowo-Techniczna Fuels' Zoom pt. Paliwa i biopaliwa silnikowe po roku 2020. Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy, Kraków*.
- Trindade W.R.S., Gonçalves dos Santos R., 2017. Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69: 642–651.
- Zaharin M.S.M., Abdullah N.R., Masjuki H.H., Obed M.A., Najafi G., Talal Y., 2018. Evaluation on physicochemical properties of iso-butanol additives in ethanol-gasoline blend on performance and emission characteristics of a spark-ignition engine. *Applied Thermal Engineering*, 144: 960–971. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2018.08.057.



## Akty prawne i normatywne

Dyrektywa 2003/30/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 8 maja 2003 r. w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych (Dz. Urz. UE L 123 z 17.5.2003, s. 42).

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2015/1513 z dnia 9 września 2015 r. zmieniająca dyrektywę 98/70/WE odnoszącą się do jakości benzyny i olejów napędowych oraz zmieniająca dyrektywę 2009/28/WE w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych (Dz. Urz. UE L 239 z 15.9.2015, s. 1).

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych (Dz. Urz. UE L 328 z 21.12.2018, s. 82).

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca

dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE (Dz. Urz. UE L 140 z 5.06.2009, s. 16).

PN-EN 228+A1:2017-06 Paliwa do pojazdów samochodowych – Benzyna bezołowiowa – Wymagania i metody badań.

Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o biokomponentach i biopaliwach ciekłych (Dz.U. z 2006 r. nr 169, poz. 1199).



Mgr inż. Delfina ROGOWSKA  
Starszy specjalista badawczo-techniczny; zastępca kierownika Zakładu Paliw i Procesów Katalitycznych.  
Biuro Systemów Certyfikacji Biomasy  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków  
E-mail: [delfina.rogowska@inig.pl](mailto:delfina.rogowska@inig.pl)

## OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU PALIW I PROCESÓW KATALITYCZNYCH

- opracowywanie, rozwijanie i wdrażanie technologii produkcji LPG, benzyn silnikowych, paliw lotniczych, olejów napędowych, biopaliw I i II generacji oraz olejów opatowych, 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 opatowych i rozpuszczalników, dobór odpowiednich dodatków uszlachetniających;
- wykonywanie badań i ekspertyz dotyczących jakości paliw i biopaliw silnikowych, olejów opatowych, rozpuszczalników i ich komponentów oraz ocena zgodności ze specyfikacją;
- ocena skażenia mikrobiologicznego paliw w systemie produkcji i dystrybucji;
- ocena właściwości niskotemperaturowych olejów napędowych i opatowych;
- badania stabilności pozostałościowych olejów opatowych i kompatybilności ich komponentów;
- opracowywanie, rozwijanie i wdrażanie nowych wodorowych procesów katalitycznych, ocena testowa i procesowa katalizatorów stosowanych w przemyśle rafineryjnym w procesach zeoformingu, hydroodsierczania, hydrorafinacji i katalitycznego odparafinowania;
- ocena jakości biomasy stałej oraz opracowywanie technologii termicznego jej przetwarzania wraz z oceną właściwości produktów procesu;
- ocena oddziaływania na środowisko paliw, biopaliw i innych produktów pochodzących z przemysłu rafineryjnego i petrochemicznego w oparciu o analizę cyklu życia produktu (LCA, carbon footprint, water footprint);
- ocena produktu/technologii ze względu na zgodność z kryteriami zrównoważonego rozwoju i ideą „circular economy”;
- ocena efektywności zgodnie z normą EN ISO 14045.



Kierownik: dr inż. Jan Lubowicz Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków  
Telefon: 12 617 75 50 Faks: 12 617 75 22 E-mail: [jan.lubowicz@inig.pl](mailto:jan.lubowicz@inig.pl)



INSTYTUT NAFTY I GAZU  
– Państwowy Instytut Badawczy