

**PARAMETRE HORENIA ZMESI NAFTY A DEKANOLU STANOVENÉ KÓNICKÝM
KALORIMETROM**

**COMBUSTION PARAMETERS OF DIESEL - DECANOL MIXTURE DETERMINED BY
A CONE CALORIMETER**

IGOR WACHTER¹, PETER RANTUCH¹, JOZEF MARTINKA¹, TOMÁŠ ŠTEFKO¹

Abstract – *The increasing energy demand, surging oil prices, depleting oil reserves and environmental pollution problems associated with the use of fossil fuels have sparked renewed interest to find out clean alternative fuels. Alcohols such as methanol, ethanol and butanol are competitive alternative fuels due to their liquid nature, high oxygen contents, high octane number and their production from renewable biomass. Pentanol and other higher alcohols are one of the next generation biofuels that could potentially help relieve the energy crisis and environmental problems. The aim of this article is to study the fire characteristics (heat release rate and release of carbon oxides) of diesel fuel with and without the addition (10-30% by volume) of higher alcohol - decanol. Four measurements were carried out: pure diesel, diesel + decanol (10 vol. %), Diesel + decanol (20 vol. %), Diesel + decanol (30 vol. %). The most important result was that the heat release rate increased by more than 22% when comparing pure diesel and Diesel + decanol (30 vol. %).*

Keywords – *diesel; decanol; combustion; alcohol; cone calorimeter*

ÚVOD

Bio-palivá upútali pozornosť výskumníkov už od ropnej krízy a zvyšujúcich sa nákladov na ropné chemikálie vyprodukované v 70. rokoch. Etanol a metanol boli najbežnejšie skúmanými alkoholmi v naftových motoroch. Posledné desaťročie sa však stalo svedkom významného pokroku vo výskume vyšších alkoholoch v dôsledku vývoja moderných fermentačných procesov využívajúcich mikroorganizmy, ktoré boli vyvinuté pomocou genetického inžinierstva a ktoré zlepšili výťažok. Vyššie alkoholy sú atraktívnymi bio-palivami druhej a tretej generácie, ktoré sa dajú vyrábať zo škrobových a ligno-celulóзовých surovín, ako je napr. biomasa a pomocou trvalo udržateľných postupov [1]. Bio-nafta je potenciálnym alternatívnym palivom pre naftové motory, pretože má potenciál znížiť závislosť od nafty a tiež výrazne znížiť jej emisie. Zmesi nafty, metylesteru odpadového oleja na varenie (WCOME) a dekanolu sa experimentálne študujú v naftových motoroch. Zistilo sa, že fyzikálno-chemické vlastnosti testovaných palív sú odlišné od rastlinných olejov, vďaka čomu dochádza k zlepšeniu výkonu motora [2]. Hlavné obavy z používania bio-nafty vyplývajú z jej horľavosti. Zmesi bio-nafty obsahujúce 10% až 15% etanolu majú limity tlaku pary a horľavosti takmer rovnaké ako etanol. To zna-

mená, že koncentrácie etanolu v uzavretých priestoroch, ako sú zásobníky paliva a palivové nádrže vozidiel, sú horľavé v teplotnom rozmedzí od 13 do 42 °C, čo je typická okolitá teplota. V porovnaní s motorovou naftou alebo dokonca benzínom sú zvýšené riziká požiaru a výbuchu. Boli vznesené aj ďalšie obavy týkajúce sa výkonu vozidla. Patria sem znížený maximálny výkon, zvýšený výskyt výparov pary palivového čerpadla a znížená životnosť palivového čerpadla a vstrekovača paliva v dôsledku zníženej hodnoty mazania etanolu [3]. V odbornej literatúre je množstvo dôkazov, že vyššie alkoholy znižujú karcinogénne emisie tuhých častíc, ktoré prevládajú vo vznetových motoroch. Emisie NO_x sa buď zvýšili alebo znížili na základe dominancie cetánového čísla alebo odparovacieho tepla [1]. V poslednom čase vzbudili vyššie alkoholy záujem medzi vedcami, kvôli ich vyššej hustote energie, vyššiemu cetánovému číslu, lepšej stabilite zmesi a menej hygroskopickému charakteru, keď v porovnaní s inými široko študovanými nižšími alkoholmi, ako je etanol, metanol [4]. Výraz „vyšší alkohol“ sa zvyčajne týka série alkoholov s priamym reťazcom obsahujúcim štyri alebo viac atómov uhlíka, t.j. butanol (C4), pentanol (C5), hexanol (C6), oktanol (C8), dodekanol (C12), fytol (C20) atď. Z Tabuľky 1 je možné odvodiť, že vyššie alkoholy (v porovnaní s nižšími alkoholmi, ako je metanol a etanol), majú väčší potenciál nahradiť úplne alebo čiastočne

¹ Slovenská Technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave, Ústav Integrovanvej Bezpečnosti, Ulica Jána Bottu, 2781/25, 917 24, Trnava, Slovensko, igor.wachter@stuba.sk

Vlastnosť	nafta	metanol	etanol	propanol	pentanol	hexanol	oktanol	dekanol
Chem. vzorec	C_xH_y	CH_3-OH	C_2H_5-OH	C_3H_7-OH	$C_5H_{11}-OH$	$C_6H_{13}-OH$	$C_8H_{17}-OH$	$C_{10}H_{21}-OH$
Mol.hmot.(Kg/kmol)	190–211,7	32,04	46,07	60,09	88,15	102,18	130,23	158,28
Cetánové číslo	52	5	8	12	18,2-20	23	39	50
Tepl. samovz. (°C)	254–300	463	420	350	300	285	270	255
Výhrevnosť (MJ/kg)	42,49	19,58	26,83	30,63	34,65	39,10	52,94	-
Tlak pár (mmHg)	0,4	127	55	20	6	1	0,08	<0,1
Tepl. varu (°C)	180–360	64,7	78,3	97,1	137,9	157	195	233
Tepl.vzplan. (°C)	> 55	11-12	17	11,7	49	59	81	108

naftu. Vyššie alkoholy sa môžu zmiešať s motorovou naftou bez akejkoľvek separácie fáz, čo sa pripisuje ich vysokému obsahu uhlíka, nízkej polarite a menej hygroskopickému povahu. Preto by žiadne pomocné rozpúšťadlá alebo emulgátory neboli potrebné na udržanie stability zmesi, keď sú vyššie alkoholy použité. Predĺženie uhlíkového reťazca a neprítomnosť vetvy v alkohole poskytujú vysokú výhrevnosť, hustotu a cetánové číslo pri zachovaní samovznietenia [5,6]. Vyššie alkoholy majú menej korozívny účinok na materiály používané v systémoch dodávania a vstrekovania paliva [7]. Čím vyšší je obsah vody v alkoholoch, tým vyššia je korozívna aktivita. Vyššie alkoholy sú menej hygroskopické, a preto môžu byť menej korozívne. Okrem toho je známe, že alkoholy s vysokou molekulovou hmotnosťou sú menej korozívne [8]. Bod vzplanutia vyšších alkoholov je pomerne vysoký, čo z nich robí látky bezpečnejšie na skladovanie, manipuláciu a dodávanie v existujúcej distribučnej infraštruktúre. Nižšie tlaky pár vyšších alkoholov tiež vedú k nižším emisiám z odparovania [9]. Aj keď alkoholy s dlhším reťazcom majú nižší obsah kyslíka, zvyšujú vopred zmiešanú spaľovaciu fázu s relatívne dlhým oneskorením vznietenia, čo umožňuje dostatočné zmiešanie vzduchu / paliva a tiež zlepšuje difúziu spaľovacej fázy. Ďalej, alkoholy s dlhšími uhlíkovými reťazcami spotrebujú počas svojej výroby menej energie v porovnaní s inými nižšími alkoholmi, pretože biologický proces rozkladu veľkých makromolekúl sa môže zastaviť skôr [10]. Používanie vyšších alkoholov bolo brzdené vysokými výrobnými nákladmi, veľkým využitím v potravinárskom priemysle a obmedzenou výrobou z iných ako ropných zdrojov [11]. Posledné desaťročie bolo svedkom obnoveného záujmu o vyššie alkoholy (ako udržateľného paliva), čo oživilo mnoho výskumných skupín a spoločností v oblasti biotechnológií s cieľom zvýšiť výtťažok vyšších alkoholov pomocou rôznych mikroorganizmov [12-16] a taktiež rôznymi inými metódami [17,18]. Znečistenie ovzdušia spôsobuje vážne zdravotné problémy, najmä dýchacie a kardiovaskulárne. Zvyšujúca sa globálna panika v súvislosti so znečisťujúcimi látkami súvisiacimi so spaľovaním, ako ukľikáté zlúčeniny, NO_x, SO_x, CO, CO₂, kyslé dažde a fotochemický smog, ako aj vyčerpanie ozónovej vrstvy, viedlo mnohé krajiny ku kontrole emisií a vykonávaniu iniciatívy na kontrolu znečistenia. Okrem toho sa predpokladá, že súčasné zásoby ropy sa v blízkej budúcnosti vyčerpajú [19]. Z

dôvodu týchto rastúcich obáv sú štúdiám o uplatniteľnosti čistých energetických technológií sa naďalej venuje zvýšená pozornosť. Preto boli ohlásené prísnejšie normy pre motorovú naftu, aby sa znížili emisie NO_x, tuhých znečisťujúcich látok a CO₂ a spotreba paliva [1]. Preto je cieľom tejto publikácie štúdium parametrov horenia zmesi nafty s vyšším alkoholom, dekanolom.

1. VZORKY A METODIKA

Vzorka motorovej nafty (trieda D) bola dodaná Výskumným ústavom pre ropu a uhlíkovodíkové plyny. Fyzikálne a chemické parametre testovanej nafty sa nachádzajú v tabuľke 2. Vzorka dekanolu s čistotou 98+%, bola dodaná spoločnosťou Centrachem s.r.o. Experimentálna časť tohto článku bola vykonaná pomocou kónického kalorimetra, podľa normy ISO 5660-1:2015. Keďže je toto zariadenie primárne určené na testovanie tuhých pevných vzoriek, využilo sa modifikované, prídavné zariadenie ktoré, vytvoril doc. Ing. Jozef Martinka, PhD. (Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta v Trnave) [20]. Ide o prídavné zariadenie umožňujúce merania vzoriek v kvapalnom stave a dosahujúce rovnaké rozmery (priemer 10,6 cm; povrch 88,4 cm²) plochy, aké má pôvodný držiak na tuhé vzorky. Objem všetkých testovaných vzoriek bol 100 ml. Boli vykonané 4 merania: čistá nafta, nafta + dekanol (10obj.%), nafta + dekanol (20obj.%), nafta + dekanol (30obj.%).

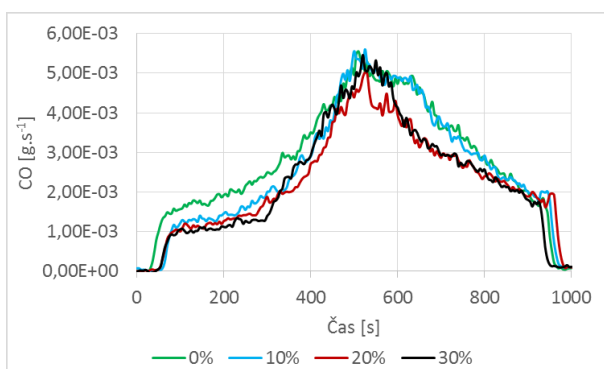
Tab. 1.: Fyzikálne, chemické a destilačné parametre testovanej nafty

Názov skúšobnej metódy	Hodnoty
Cetánové číslo	52,90
Cetánový index	51,90
Hustota pri 15 °C (kg/m ³)	835,40
Hustota pri 15 °C kor. Na tlak, (kg/m ³)	834,30
Polycyklické aromat. uhľ. (PAH), % (m/m)	4,10
Síra, (mg/kg)	9,47
Obsah mangánu, (mg/l)	<0,50
Bod vzplanutia, Pensky-Martensa, (°C)	66,50
Uhl. zvyšok z 10 % dest. zvyšku, % (m/m)	0,01
Popol, % (m/m)	<0,001
Voda, % (m/m)	0,003
Nečistoty mechanické, (mg/kg)	<12,00
Korozívne pôsobenie na meď, 3 hod, 50 °C	1a
Oxidačná stálosť stredných destilátov, g/m ³	2
Mazivosť, priemer. oder. stopy (wsd 1,4)/60 °C, μm	320
Kinematická viskozita pri 40 °C, (mm ² /s)	2,711
Destilačné charakteristiky	

95 % (V/V) predestiluje do, (°C)	355,20
% (V/V) destilátu do 250 °C, % (V/V)	39,50
% (V/V) destilátu do 350 °C, % (V/V)	93,90
FAME, % (V/V)	0
Medzná teplota filtrovateľnosti (CFPP), (°C)	-22

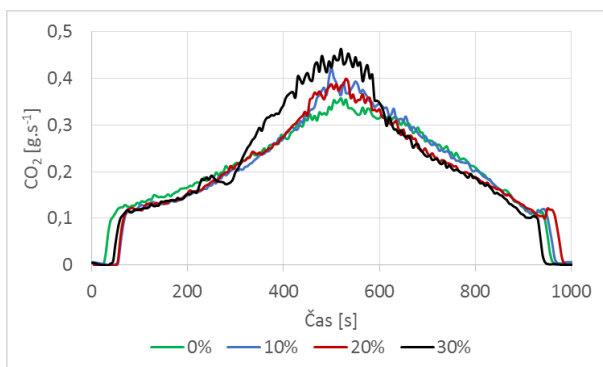
2. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Obrázok 1 zobrazuje hodnoty rýchlosti uvoľňovania oxidov uhlíka počas experimentu. Môžeme vidieť, že nižšie hodnoty produkcie CO dosahovali vzorky s obsahom 20 a 30 obj.% dekanolu. Najzásadnejší rozdiel sa nachádzal vo fázy pred a po maximálnom píku produkcie CO. Maximálne hodnoty boli pri všetkých vzorkách približne rovnaké.



Obr. 1.: Rýchlosť uvoľňovania CO

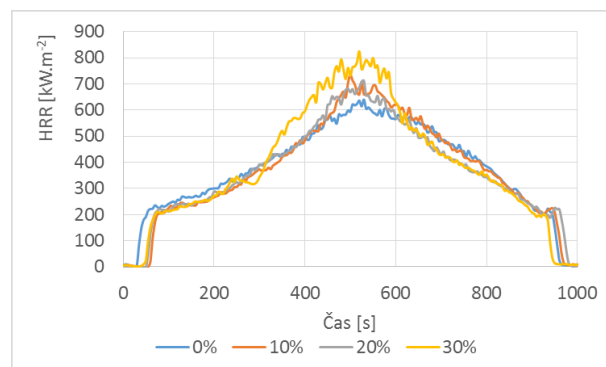
Zo záznamu rýchlosti uvoľňovania CO₂ (Obr. 2) môžeme usúdiť, že k najdokonalejšiemu horeniu dochádza pri vzorke s obsahom dekanolu 30obj.%.



Obr. 2.: Rýchlosť uvoľňovania CO₂

Rýchlosť uvoľňovania tepla je jednou z najdôležitejších premenných pri určovaní nebezpečenstva požiaru. Táto charakteristika indikuje veľkosť požiarneho nebezpečenstva, vyjadruje mieru horľavosti materiálu a zároveň môže slúžiť ako dôležitý nástroj pri modelovaní rozvoja požiaru a simuláciu požiarneho scenára. V tomto ohľade figuruje HRR ako hlavnej vstupnej údaj pre široké spektrum nástrojov hodnotiacich požiarnej riziká (od jednoduchých ukazovateľov rizík po komplexné CFD modely (Computational Fluid Dynamics) a ovplyvňuje prakticky všetky ostatné kvantifikovateľné premenné súvisiace s požiarom. Obrázok 2 zobrazuje priebeh rýchlosti uvoľňovania tepla vzoriek počas expe-

perimentu. Môže vidieť dve hlavné fázy. Prvá nastala okamžite po iniciácii a pokračovala postupným prehrievaním vzoriek, až po maximálnu dosiahnutú HRR v čase okolo 500 s po iniciácii. Druhá fáza je charakterizovaná postupným znižovaním HRR v dôsledku dohoriavania paliva. Najvyššie hodnoty HRR dosahovala vzorka s obsahom 30obj.% dekanolu a najnižšie vzorka bez prídavku alkoholu. Ich maximálne hodnoty boli rozdielne o viac ako 180 kW/m².



Obr. 3.: Rýchlosť uvoľňovania tepla

Maximálnych namerané hodnoty počas experimentu a čas do ich dosiahnutia sú zobrazené v Tabuľke 3. Z výsledkov vyplýva, že čím bol prídavok dekanolu vyšší hodnoty HRR boli dosiahnuté.

Tab. 2.: Maximálne hodnoty dosiahnuté počas experimentu

Obsah dekanolu	0%	10%	20%	30%
Maximálne hodnoty				
peak HRR (kW/m ²)	640	735	712	824
peak COY (mg.s ⁻¹)	5,55	5,56	5,02	5,46
peak CO ₂ Y (g.s ⁻¹)	357,13	421,57	399,21	463,19
Čas do dosiahnutia maximálnych hodnôt				
t peak HRR (s)	530	500	530	520
t peak COY (s)	510	500	525	520
t peak CO ₂ Y (s)	520	500	525	520

ZÁVER

Táto práca sa uskutočnila s cieľom študovať a porovnávať vplyv rôzneho podielu dekanolu v motorovej naftě na základné požiarotechnické charakteristiky počas ich horenia. Vyššie alkoholy patria k jedným z potenciálnych bio-palív, ktoré sa dajú použiť v naftových motoroch. Doteraz sa dekanol používal v malých objemových percentách s naftou, na stabilizáciu zmesi s nižším alkoholom a naftou vo vznetrových motoroch a vyžaduje sa ďalší výskum na ich použitie vo vyšších percentách s naftou. Medzi najdôležitejšie zistenia tohto výskumu patrí, že so zvyšujúcim sa objemom dekanolu v naftě sa zvyšuje aj jej požiarne riziko. Hodnota rýchlosti uvoľňovania tepla sa zvýšila až o viac ako 22%.

S týmto zistením by sa malo uvažovať pri produkcii, preprave a skladovaní takýchto palív. Na druhú stranu, z pohľadu dokonalejšieho spaľovania paliva a vyššej efektívnosti produkcie energie je dôležité pokračovať vo výskume v experimentálnych motoroch, či sa aditívum vo forme dekanolu osvedčí aj v reálnych podmienkach.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-16-0223

Táto práca bola podporovaná agentúrou KEGA pre project č. 030UMB-4/2017

ZOZNAM LITERATÚRY

- [1] B, Rajesh & Saravanan, Subramani. (2016). Use of higher alcohol biofuels in diesel engines: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 60. 84-115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.085>.
- [2] Anande, S. Evaluation Of Performance And Emission characteristics Of A Unmodified Ci Engine With Blends Of Diesel, Biodiesel And Decanol. Delhi Technological University, Shahbad Daultapur Bawana Road, Delhi-110042, INDIA July-2017
- [3] Venkatesh, S., & Unnasch, S. (2003). Safety and Performance Assessment of Ethanol/Diesel Blends (E-Diesel).
- [4] Koivisto E, Ladommatos N, Gold M. Systematic study of the effect of the hydroxyl functional group in alcohol molecules on compression ignition and exhaust gas emissions. *Fuel* 2015;153:650–63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.042>.
- [5] Campos-Fernandez J, Arnal JM, Gomez J, Lacalle N, Dorado MP. Performance tests of a diesel engine fueled with pentanol/diesel fuel blends. *Fuel* 2013;107:866–72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.066>.
- [6] Siwale L, Kristóf L, Adam T, Bereczky A, Mbarawa M, Penninger A, Kolesnikov A. Combustion and emission characteristics of n-butanol/diesel fuel blend in a turbo-charged compression ignition engine. *Fuel* 2013;107:409–18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.083>
- [7] Xing-cai Lü, Jian-guang Yang, Wu-gao Zhang, Zhen Huang. Effect of cetane number improver on heat release rate and emissions of high-speed diesel engine fueled with ethanol–diesel blend fuel. *Fuel* 2004;83(14–15):2013–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2004.05.003>
- [8] Rasskazchikova TV, Kapustin VM, Karpov SA. Ethanol as high–octane additive to automotive gasolines. Production and use in Russia and abroad. *Chem Technol Fuels Oils* 2004;40(4):203–10. <http://dx.doi.org/10.1023/B:CAFO.0000041215.14876.ce>
- [9] Doğan O. The influence of n-butanol/diesel fuel blends utilization on a small diesel engine performance and emissions. *Fuel* 2011;90(7):2467–72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.02.033>
- [10] Campos-Fernández J, Arnal JM, Gómez J, et al. A comparison of performance of higher alcohols/diesel fuel blends in a diesel engine. *Appl Energy* 2012;95:267–75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.02.051>.
- [11] Popuri S, Bata R. A performance study of iso-butanol-, methanol-, and ethanol-gasoline blends using a single cylinder engine. SAE Technical Paper 932953; 1993. doi:10.4271/932953.
- [12] Higashide W, Li Y, Yang Y. Metabolic engineering of *Clostridium cellulolyticum* for production of isobutanol from cellulose. *Appl Environ Microbiol* 2011;77(8):2727–33. <http://dx.doi.org/10.1128/aem.02454-10>.
- [13] Desai SH, Rabinovitch-Deere CA, Fan Z, et al. Isobutanol production from cellobionic acid in *Escherichia coli*. *Microb Cell Fact* 2015;14(1). <http://dx.doi.org/10.1186/s12934-015-0232-6>.
- [14] Formighieri C. Cyanobacteria as a platform for direct photosynthesis-to-fuel conversion. *SpringerBriefs Environ Sci* 2015:31–8. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-16730-5_7.
- [15] Ofoonye E, Kutin K, Stuart DT. Engineering *Saccharomyces cerevisiae* fermentative pathways for the production of isobutanol. *Biofuels* 2013;4 (2):185–201. <http://dx.doi.org/10.4155/bfs.12.85>.
- [16] Andersson R., Boutonnet M., Järås S.. Higher alcohols from syngas using a K/Ni/MoS₂ catalyst: Trace sulfur in the product and effect of H₂S containing feed. January. *Fuel* 2014; Volume 115:544–50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.057>.
- [17] Li H, Opgenorth PH, Wernick DG, Rogers S, Wu T-Y, Higashide W, Liao JC. Integrated electromicrobial conversion of CO₂ to higher alcohols. *Science* 2012;335(6076):1596. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1217643>.
- [18] Sheehan J, Cambreco V, Duffield J, Garboski M, Shapouri H. An overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles. A report by US Department of Agriculture and Energy; 1998. p. 1–35.
- [19] Engen: diesel engine emissions. http://www.EngenOil.com/home/apps/content/environment_society/cleaner_fuels/did_you_know/diesel_engine_emissions.aspx.
- [20] Martinka, J., Chrebet, T., Balog, K.. An assessment of petrol fire risk by oxygen consumption calorimetry (2014) *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117 (1), pp. 325–332. Cited 14 times. <http://www.springer.com/sgw/cda/frontpage/0,11855,1-40109-70-35752391-0,00.html> doi: 10.1007/s10973-014-3686-6