

Analýza teplot vznícení palivových směsí na bázi alkoholů s dieselem

 30.09.2019

Analysis of Alcohol Diesel Mixtures Autoignition Temperatures

Patrik Indra¹, Jan Skřínský²

¹Fakulta bezpečnostního inženýrství, VŠB-TU Ostrava, Lumírova 630/13, 700 30 Ostrava, Česká republika; tel. +420 721 222 846, e-mail: patrik.indra.st@vsb.cz

²Výzkumné energetické centrum, VŠB-TU Ostrava, 17. Listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava, Česká republika; tel. +420 597 324 931, e-mail: jan.skrinsky@vsb.cz

vznícení

metanol

alternativní paliva

Abstrakt

Článek se zabývá problematikou stanovení teploty vznícení alternativních paliv na bázi alkoholu s dieselem. Postup stanovení teploty vznícení popisují dvě technické normy. Pro evropské země je to ČSN EN 14522 a pro země na americkém kontinentu to je norma ASTM E659-15. Jejich rozdíl je popsán v samotné práci s porovnáním výsledků pro teplotu vznícení čistého metanolu. Hlavní náplní práce je experimentální zjištění teploty vznícení směsi metanolu s dieselem. Do čistého dieselu byl přidáván metanol vždy o konkrétním objemu tak, aby byla nalezena hodnota, při které má metanol vliv na hodnotu teploty vznícení. Všechny dosažené výsledky jsou přehledově sepsány v kapitole souhrnné výsledky experimentu. Z praktického hlediska lze tyto výsledky aplikovat v oblasti energetiky ve výzkumu vznětových motorů. Dále lze stanovit bezpečnostní požadavky pro směs alternativního paliva dieselu s alkoholem.

Klíčová slova: Vznícení, doba zpoždění vznícení, metanol, diesel

Abstract

An article deals with the determination of ignition temperature of alternative fuels based on diesel. The procedure for determining the ignition temperature is described by two technical standards for European countries, namely CSN EN 14522, and for countries on the American continent, ASTM E659-15. Their difference is described in the work itself, comparing the results for the ignition temperature of pure methanol. The main task of the thesis is to determine the ignition temperature of the methanol-diesel mixture, when methanol was always added to the pure diesel with a specific volume. All results are listed in chapter titled experimental results. From a practical point of view, these results can be applied to research on diesel engines for alternative diesel fuel with alcohol.

Keywords: Autoignition temperature, ignition delay time, methanol, diesel

Přijat k publikování / Received for publication 23. 4. 2019

1. Úvod

Teplota vznícení je nejnižší teplota horkého povrchu, při které se za stanovených podmínek vznítí hořlavý plyn nebo hořlavá pára ve směsi se vzduchem nebo vzduchem/inertním plynem. Za vznícení se považuje začátek chemické reakce směsi plynu nebo páry se vzduchem za objevení otevřeného plamene [1].

Nejčastěji používaným alkoholem pro účely paliva je etanol a metanol. Oba zmiňované alkoholy jsou vhodné pro použití u zážehových motorů. Zážehový motor pracuje na principu mísení směsi paliva a vzduchu ve válci, kdy je tato směs zapálena pomocí elektrické jiskry, kterou vytvoří zapalovací svíčka. Alkoholy lze použít i pro dieselové motory neboli motor vznětový. Princip funkce je odlišný na rozdíl od zmiňovaného zážehového motoru. Nejprve dochází k nasávání vzduchu do spalovací komory, po nasátí vzduchu dochází k jeho stlačování pomocí pístu, který směřuje k horní úvrati. Dochází ke zvyšování tlaku a teploty, která roste na 550 – 800 °C. U horní úvrati je do válce vstříknuta přesně odměřená dávka paliva pomocí trysky a čerpadla. Palivo je jemně rozprášeno a ve vzduchu ohřáté kompresí začne hořet a vzniklý tlak je převeden na mechanickou práci. Vzniklé spaliny jsou vytlačeny do výfuku. Po palivu se tedy vyžaduje, aby co nejrychleji shořelo po vstříknutí do válce [2].

Alkoholová paliva nabízejí příležitosti ke snížení využívání fosilních paliv v motorech s nebezpečím výbuchu a ke zvýšení podílu biopaliv v odvětví dopravy a energetiky, kde se často používají spalovací motory. Byl zhodnocen vliv přídavku metanolu, etanolu, 2-propanolu a 1-butanolu s motorovou naftou na proces spalování, výkonost a emise z motoru. Procento energie dodávané v alkoholu bylo 15, 30, 45, 55 a 70 % celkové energie dodané palivem do motoru. Výsledkem bylo porovnání s motorem, který pohánělo čisté naftové palivo. Přidání alkoholu do motorové nafty má pozitivní vliv na úroveň středního indikovaného tlaku, tepelné účinnosti a stability motoru. Při zvýšení energetického procenta každého alkoholu na 55 % při spalování motorovou naftou, vedlo ke zvýšení indikovaného středního tlaku (IMEP) o 22 % a ke střednímu zvýšení indikované tepelné účinnosti (ITE) téměř o 13 % a k redukci ve variačním koeficientu COVIMEP o 52 %. Z analyzovaných alkoholů byl nejvýhodnější metanol. Přidání a zvýšení všech alkoholů na 55 % vede ke zvýšení emisí oxidu dusíku o 139 % v průměru a ke zvýšení emisí oxidu uhličitého o 17 % v průměru. Nedochází však k významným změnám v emisích uhlovodíků. Nejvyšší obsah NO_x , CO a CO_2 ve výfukových plynech má pro spalování motorové nafty s přidáním metanolu [1].

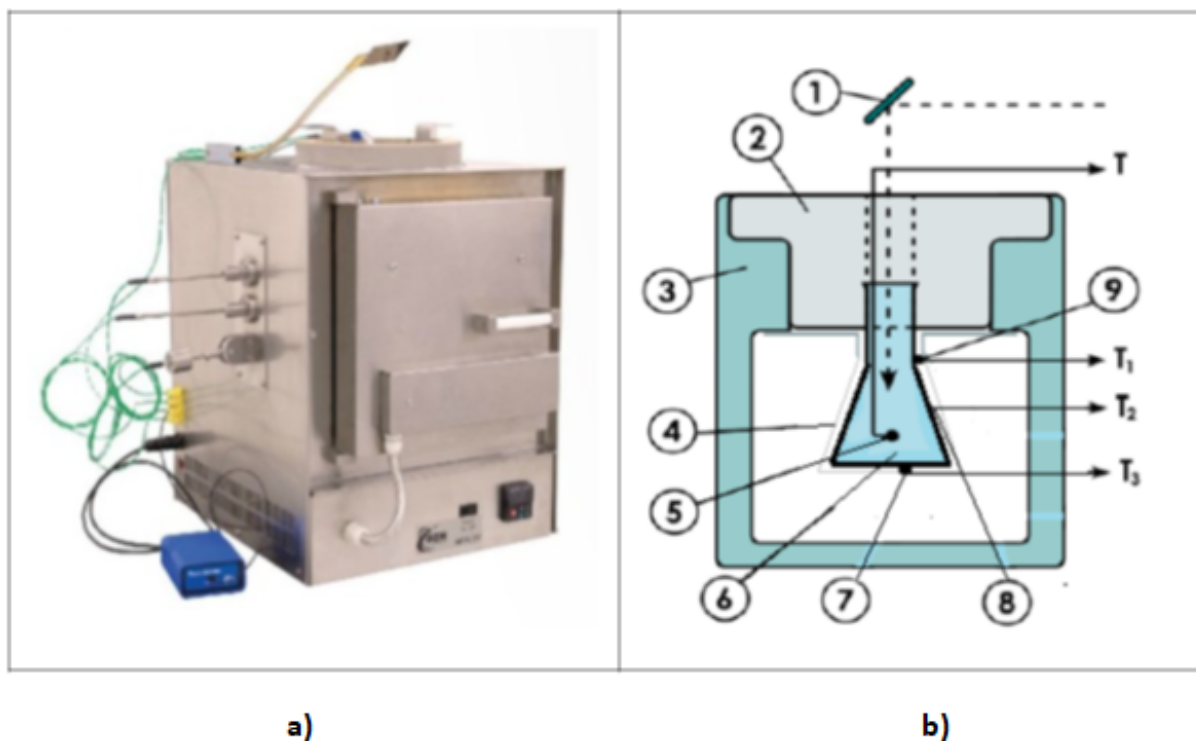
Hlavním cílem článku je experimentální stanovení teploty vznícení směsi, metanolu s dieselem o různém poměru obou paliv. Ropa jako fosilní palivo, která má na světě velké zastoupení v odlišných průmyslových odvětvích, není nevyčerpatelným zdrojem pro výrobu paliv a dalších surovin, které se z ropy vyprodukují. Proto nastává otázka, jak zmírnit anebo omezit zastoupení ropných produktů, jakou je bezesporu diesel, nebo-li motorová nafta. Zároveň se spalováním těchto látek uvolňuje do ovzduší velké množství škodlivých zplodin ve formě složitých cyklických uhlovodíků. Jednou z cest je nahrazení části benzínu nebo dieselu alkoholy. Alkoholy obsahují ve své molekule atom

kyslíku, který umožňuje dokonalejší spalování a snížení škodlivých emisí. Neustále dochází k rozvoji průmyslu a s tím i zvýšené nároky na bezpečnost. Pro orientaci, jak je látka z hlediska požární ochrany nebezpečná slouží požárně technické charakteristiky a jednou z nich je zkoumaná teplota vznícení, což je nejnižší teplota (horkého povrchu), při kterém se za stanovených podmínek vznítí hořlavý plyn nebo hořlavá pára ve směsi se vzduchem za přesně definovaných podmínek zkoušky. Po celém světě nás trápí škodlivé zplodiny z dieselových motorů a snaha odborníků je snížení těchto nežádoucích částí ve výfukových zplodinách, kterým říkáme souhrnně emise. Hlavní důvodem, proč by měla tahle hypotéza fungovat je obsažení molekuly kyslíku ve vzorci metanolu (CH_3OH) a u dalších alkoholů. Důležitost je snaha paliva se vzněcovat. Dle teploty vznícení se daná látka zařazuje do teplotní třídy. Teplotní třída určité látky slouží jako preventivní opatření pro nebezpečí vznícení a vyloučení nebezpečí výbuchu od horkých povrchů [3-4].

2. Zkušební zařízení a metoda

2.1 Zkušební zařízení

Experimenty byly prováděny ve zkušebním zařízení (horkovzdušná pec) vyrobeném společností OZM Research s.r.o. Přístroj byl sestaven ve shodě se standardem ČSN EN 14522. V přístroji lze použít baňku z borosilikátového skla 500 ml dle standardu ČSN 70 4041 (maximálně do teplot 600°C) nebo baňku dodávanou výrobcem z křemenného nebo borosilikátového skla. Schematické znázornění celého použitého systému je uvedeno na obr. 1.



Obrázek 1. Znázornění zkušebního zařízení a) fotografie, b) schéma

Horkovzdušná elektrická pec se skládá z pozorovacího sklíčka (1), kterým se sleduje plamen uvnitř baňky, izolované víko (2), tělo elektrické horkovzdušné pece (3), hliníková folie (4), kterou je obalena Erlenmeyerova baňka, termočlánek (5), co měří teplotu uvnitř baňky, Erlenmeyerova baňka (6), termočlánek k měření teploty na dně baňky (7), termočlánek k měření teploty na středu baňky (8) a termočlánek k měření teploty na hrdle baňky (9). Aplikace vzorků do pece se prováděla pomocí automatické pipety Explorer 15 μl - 300 μl od firmy Eppendorf. Z důvodu, že byla potřeba aplikace vzorku do pece o objemu větší než 300 μl , byla použita ještě druhá automatická pipeta od stejného výrobce s označením Multipette E3x 1 μl - 50 ml. Všechny naměřené data z termočláneků byly zaznamenávány do

zapůjčeného počítače výzkumným energetickým centrem VŠB - TU Ostrava a pomocí aplikace PLW Recorder od firmy Pico technology byl průběh měření vykreslován v grafech, aby následně mohly být data vyhodnocovány [5-6].

2.2 Zkušební metoda

Stanovení teploty vznícení par uvedené v tomto článku je navrženo pro stanovování teploty vznícení hořlavých par ve směsi se vzduchem při okolním atmosférickém tlaku a teplotě do 800 °C. Při zkoušce se kontrolovaně mění množství zkoušené látky a teplota uvnitř zkušební nádoby, ve které je vzduch tak, aby se našla nejnižší teplota, která povede ke vznícení. Prvním krokem při začátku měření bylo potřeba ustálit horkovzdušnou pec na danou teplotu. Pec se zapínala uvedením jističe do horní polohy a na zaznamenávacím zařízení se nastavila teplota, kterou chceme mít v peci. Ustálení trvalo v průměru 5 minut a dále 1 minutu se pozorovalo, jestli nedochází k výkyvům teploty na vykreslovaném grafu. Tenhle popisovaný postup se opakoval vždy před aplikací vzorku. Před aplikací směsi do pece muselo dojít k výpočtu správného poměru pro danou koncentraci, jako příklad uvádím koncentraci směsi o 5 % metanolu a 95 % dieselu. Celkový objem namíchané směsi byl vždy 5 ml. Pro danou koncentraci se muselo smíchat 250 µl metanolu a 4,75 ml dieselu. Následně došlo k promíchání směsi pomocí magnetického míchadla. Směs byla vždy před aplikací vzorku do pece řádně promíchána. Po promíchání vzorku byl vzorek nabrán pomocí pipety a aplikován do pece. Při aplikaci se musela dodržet dvě základní pravidla. Pipeta musela být kolmo ke dnu baňky, aby se vzorek rovnoměrně rozstříkl a druhým pravidlem bylo, že celý objem vzorku se musel aplikovat najednou, aby nedocházelo k jeho předehtřívání po částech. Po aplikaci se čekalo 10 minut, zda dojde ke vznícení látek. Po vstříknutí vzorku do pece byl použit časový limit 10 minut z americké technické normy. V některých případech metodika potvrdila, že prodloužení času představoval správný krok. Např. do 5 minut se směs nevznítla, ale do 10 minut se ta samá směs při stejné teplotě vznítla. Čas se zaznamenával pomocí stopky. Jestliže došlo i nedošlo k vznícení, musela být baňka vždy před dalším pokusem řádně propláchnuta vzduchem. Během proplachování baňky se musela laboratoř vždy vyvětrat pomocí otevřených dveří do exteriéru, protože se v baňce hromadily spaliny hoření, které byly vyfoukány do místnosti laboratoře. Baňka v peci byla průběžně obměňována za novou z důvodu neovlivnění výsledku zanesením baňky zplodinami. Při měření MAIT u směsí byly použity dvě baňky. Výměna proběhla po 18 vstřicích. Opakovatelnost: Největší relativní rozdíl mezi dvěma výsledky zkoušky (nejnižší teplota ze tří teplot získána za opakovatelných podmínek má být ≤ 2 %). Reprodukovatelnost: Největší relativní rozdíl mezi dvěma nezávislými výsledky zkoušek (naměřená teplota vznícení) získána za reprodukovatelných podmínek má být ≤ 5 %.

2.3 Zkoušená směs

Chemikálie byly použity od certifikovaných výrobců (PENTA s.r.o., a ROFA FRANCE), které byly zakoupeny Výzkumným energetickým centrem VŠB - TU Ostrava. Dohromady byly odzkoušeny 2 čisté vzorky metanol a diesel a následně jejich směsi při koncentraci metanolu 5 %, 10 %, 50 % s dieselem.

3. Výsledky

U grafu na ose x je časová hodnota v sekundách a osa y udává teploty v °C. V grafech jsou zaznamenávány 4 hodnoty: zelená křivka sleduje teplotu, která působí na vnější plášť ve středu těla baňky. Fialová křivka značí teplotu u dna baňky na vnějším plášti. Červená křivka zaznamenává teplotu u hrdla baňky na vnějším plášti, pomocí termočlánku, který se těsně dotýká pláště a modrá křivka značí teplotu z termočlánku, který je vsunut dovnitř těla baňky a pomocí ní se zaznamenává teplota vznícení. Obr. 2 znázorňuje průběh měření a zároveň se jedná o výsledný graf, kde byla naměřena MAIT. MAIT (224 °C) je zvýrazněna v oranžové elipse.

Obrázek 2: Výsledné měření dieselu s nejnižší teplotou vznícení.

Obr. 3 znázorňuje průběh měření a zároveň se jedná o výsledný graf, kde byla naměřena MAIT metanolu. MAIT (440 °C) je zvýrazněna v oranžové elipse.

Obrázek 3: Výsledné měření metanolu s nejnižší teplotou vznícení.

Na obr. 4 je v oranžové elipse vykreslena křivka, kdy byla nalezena MAIT pro směs M50.

Obrázek 4: Výsledné měření směsi M50 s nejnižší teplotou vznícení.

4. Diskuze výsledků

Při objemu 200 μl byla naměřena hodnota MAIT 443 $^{\circ}\text{C}$ za použití postupu podle evropské normy a při tom stejném objemu, ale podle postupu, který stanoví americká norma, byla MAIT 430 $^{\circ}\text{C}$. Rozdíl v MAIT je 13 $^{\circ}\text{C}$. Při objemu 250 μl byla naměřena hodnota MAIT 440 $^{\circ}\text{C}$ za použití postupu podle evropské normy a při tom stejném objemu, ale podle postupu, který stanoví americká norma, byla MAIT 431 $^{\circ}\text{C}$. Rozdíl v MAIT je 9 $^{\circ}\text{C}$. Při objemu 300 μl byla naměřena hodnota MAIT 448 $^{\circ}\text{C}$ za použití postupu podle evropské normy a při tom stejném objemu, ale podle postupu, který stanoví americká norma, byla MAIT 431 $^{\circ}\text{C}$.

Rozdíl v MAIT je 17 $^{\circ}\text{C}$. Dále lze zhodnotit, že norma ASTM E659-15 je více na straně bezpečnosti, protože při třech různých objemech vždy MAIT vycházela nižší, než při měření podle normy ČSN EN 14522. Rozdíl 17 $^{\circ}\text{C}$ již není zanedbatelný a tyto výsledky dávám za příčinu odlišnému objemu baňky než tvaru, protože baňka o objemu 500 ml má uvnitř více prostoru, než o objemu 200 ml a s tím souvisí i více oksyličovadla. Po vstříknutí vzorku je vytvořen lépe oksyložený hořlavý soubor a tím i dochází k naměření nižších hodnot teploty vznícení. Samozřejmě tohle nejde do nekonečna, že budeme zvětšovat objem baňky a s ním se bude vždy snižovat teplota vznícení, ale v tomto případě bych se k tomuto názoru přikláněl. Pro stanovení teploty vznícení byl vybrán nejjednodušší alifatický alkohol metanol, který je velmi dobře dostupný a široce rozšířený. Metanol se přimíchal do dieselu v poměru 5 % (M5), 10 % (M10) a 50 % (M50). Směs M5 a M10 byla podrobena výzkumu na obsah emisí, tj. kouře, CO (oxid uhelnatý), HC (nespálené uhlovodíky), NO_x (oxidy dusíku). Pro stanovení teploty vznícení byl vybrán nejjednodušší alifatický alkohol metanol, který je velmi dobře dostupný a široce rozšířený. Metanol se přimíchal do dieselu v poměru 5 % (M5), 10 % (M10) a 50 % (M50). Směs M5 a M10 byla podrobena výzkumu na obsah emisí, tj. kouře, CO (oxid uhelnatý), HC (nespálené uhlovodíky), NO_x (oxidy dusíku). Výzkumem se zabývala technická univerzita v Rádžasthánu a jejím výsledkem bylo, že došlo ke snížení emisí. U směsi M5 to bylo snížení kouře o 25 %, NO_x o 8 %, CO o 12 % a HC o 10 %. Výzkum dokazuje, že přidávání metanolu zkvalitňuje výfukové plyny a nadále je potřeba se s tímto tématem důkladně zabývat.

Výsledná teplota vznícení používaného čistého dieselu je 224 $^{\circ}\text{C}$ s dobou zpoždění iniciace 160 s. Podle dostupných bezpečnostních listů, databází a vědeckých prací je teplota vznícení dieselu 220 - 250 $^{\circ}\text{C}$. Výsledná teplota vznícení používaného čistého metanolu je 440 $^{\circ}\text{C}$ s dobou zpoždění 28 s. Z nasbíraných dat je teplota vznícení v rozmezí 385 -

464 °C. V porovnání se stanovením teploty vznícení podle ASTM E659-15 je rozdíl v MAIT 10 °C (430 °C). Zásadní rozdíl je že v případě ASTM E659-15 byla MAIT stanovena při objemu baňky 500 ml a u ČSN EN 14522 byl objem 200 ml. Výsledná teplota vznícení pro směs M5 je 222 °C při objemu 300 µl s dobou zpoždění vznícení 223 s. Pro směs M10 je výsledná MAIT taky 222 °C při objemu 350 µl s dobou zpoždění vznícení 367 s. Poslední směsí byla M50 a její výsledná teplota vznícení je 223 °C při objemu 300 µl s dobou zpoždění vznícení 293 s.

5. Závěr

Cílem práce bylo stanovit teplotu vznícení palivových směsí na bázi alkoholů s dieselem.

Měření teploty vznícení probíhalo v horkovzdušné peci v prostorách laboratoře Výzkumného energetického centra – VŠB-TU Ostrava. Nastavení pece bylo podle požadavků normy ČSN EN 14522. Zkoušení vzorku probíhalo na základě předepsaného postupu v normě ČSN EN 14522, lišil se jen čas pozorování od aplikace vzorku po jeho reakci.

Teplota vznícení se nejprve stanovila pro čisté vzorky, které byly poté použity pro namíchání směsí. Získané hodnoty sloužily k porovnání s teplotou vznícení u směsí. Směs metanolu s dieselem byly namíchány v poměru 1:19 (M5), 1:9 (M10) a 1:1 (M50). Výsledky byly nadmíru neočekávané. Teplota vznícení směsí se velice neměnila od teploty vznícení čistého dieselu. Rozdíl u směsi M5 a M10 byl o 2 °C ještě nižší než u čistého dieselu a u směsi M50 to bylo o 1 °C nižší v porovnání s čistým dieselem. Ze zjištěných výsledků můžeme zatřídit směsi do stejné kategorie teplotní třídy, do které spadá čistý diesel, tedy do teplotní třídy T3. Z tohoto hlediska se musí nakládat se směsmi stejně bezpečně jako s dieselem.

Alternativní paliva jsou žhavým tématem dnešní doby. Má studie přispěla k obohacení tématu alternativních paliv na bázi alkoholů, konkrétně diesel s metanolem. Naměřené hodnoty dokázaly, že teplota vznícení směsí není nikterak odlišná od běžně používaného paliva motorové nafty. Zkoumané směsi jsou z hlediska vzněcování vhodné na použití do zážehových motorů a s tím zkvalitnění ochrany životního prostředí, protože předchází studie dokázaly, že směsi metanolu s dieselem mají kladný vliv na výfukové plyny.

Do zavedení zkoumaného alternativního paliva do běžného provozu je potřeba ještě mnoha studií, které musí potvrdit jejich vhodnou aplikaci a správný chod v motorech. Naměřené hodnoty jsou základním kamenem pro jejich další zkoumání a přiblížení k jejich bezpečnému používání.

6. Budoucí studie

Na základě prezentovaných výsledků podrobit stejnému typu měření teploty vznícení vyšší alkoholy etanol, 1-propanol, 1-butanol a 1-pentanol. Změřit pro zkoumané směsi cetanové číslo a vyhodnotit vhodnost použití ve vznětovém motoru. Podrobit směsi experimentu k získání detailního rozboru produktů hoření a porovnání s produkty hoření čistých látek. Z hlediska bezpečnosti stanovit pro zkoumané směsi další požárně technické charakteristiky jako je teplota vzplanutí, výbuchové parametry apod. Formou funkčního vzorku navrhnout bezpečnou, opakovatelnou a validovatelnou aplikaci alternativního paliva do zařízení, kde dochází k jeho vznícení.

7. Poděkování

Tato práce byla vypracována v rámci projektu „Inovace pro efektivitu a životní prostředí - Growth“, identifikační kód LO1403 za finanční podpory MŠMT v rámci programu NPU I a specifického výzkumu SP 2019/89.

8. Literatura

[1] JAMROZIK, Arkadiusz; TUTAK, Wojciech. Study on co-combustion of diesel fuel with oxygenated alcohols in a

compression ignition dual-fuel engine. *Fuel* [online]. 2019, s. 329-345 [cit. 2019-03-23]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.098>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236118302692>.

[2] HROMÁDKO, Jan. *Spalovací motory: komplexní přehled problematiky pro všechny typy technických automobilních škol*. Praha: Grada, 2011. ISBN 978-80-247-3475-0.

[3] ASTM E659-15. *Standard Test Method for Autoignition Temperature of Chemicals*, West Conshohocken: ASTM International, 2015.

[4] ČSN EN 14522. *Stanovení teploty vznícení plynů a par*. Ostrava-Radvanice: Fyzikálně technický zkušební ústav, 2005.

[5] *Autoignition temperature of liquid* [online] [cit. 2019-03-23]. Dostupné z: <http://www.ozm.cz/en/autoignition-temperature-of-liquid-ait-551/>.

[6] *Multipette® E3/E3x* [online] [cit. 2019-03-23]. Dostupné z: <https://online-shop.eppendorf.cz/CZ-cs/Manualni-manipulace-s-kapalinami-44563/Manualni-pipety-a-davkovace-44564/MultipetteE3-E3x-PF-135444.html>.

[7] CHEN, Chan-Cheng; HSIEH, Yen-Cheng. Effect of Experimental Conditions on Measuring Autoignition Temperatures of Liquid Chemicals. *Ind. Eng. Chem. Res.* [online]. May 2010, vol. 49, no. 12, s. 5925-5932 [cit. 2018-03-25]. DOI:10.1021/ie9020649. ISSN 1520-5134.

Vzorová citace

INDRA, Patrik; SKŘÍNSKÝ, Jan. Analýza teplot vznícení palivových směsí na bázi alkoholů s dieselem. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online]. 2019, roč. 12, č. 2. Dostupný z: <https://www.bozpinfo.cz/josra/analiza-teplot-vznicieni-palivovych-smesi-na-bazi-alkoholu-s-dieselem>. ISSN 1803-3687.

Autor článku:

Bc. Patrik Indra

Ing. Jan Skřínský, Ph.D.