

EXECUTANT: UNIVERSITATEA TEHNICĂ DIN CLUJ-NAPOCA, CATEDRA: ARMA

Programul: IDEI; Tipul proiectului: Proiecte de cercetare exploratorie

Cod proiect: ID_1098; Nr. Contract: 88/01.10.2007

ETAPA 2007

Desfășurarea activităților în vederea atingerii obiectivelor propuse

1. Determinarea proprietăților fizico-chimice ale constituenților combustibililor

1.1. Achiziția motorinei și biocombustibililor

Etapă 2007 a proiectului de cercetare a presupus achiziționarea unor cantități reduse de combustibili, deoarece activitățile cuprinse în obiectivele etapei presupuneau încercări desfășurate cu cantități de ordinul litrilor (*Motorina* – produsă de SC PETROTEL LUKOIL SA; *Biodiesel* – fabricat din ulei de rapiță degumat, de către Institutul de Cercetări pentru Instrumentație Analitică, filiala Cluj-Napoca; *Bioetanol* – alcoolul etilic absolut - 99,3% min - a fost produs de SC Chemical Company SA).

1.2. Determinarea proprietăților fizico-chimice ale componentelor de biocombustibil

Pentru a se evalua posibilitatea de utilizare a noilor combustibili în calitate de substituenți ai motorinei, trebuie luate în considerare unele caracteristici principale: curba de distilare fracționată, viscozitatea, cifra cetanică, comportarea la rece, temperatura minimă de inflamabilitate, conținutul de esteri, sulf și de apă, miscibilitatea, stabilitatea în cursul stocării etc. Cunoașterea tuturor acestor parametri și factori dinaintea, din timpul și după procesul de obținere a biodieselului duc la obținerea unui biocombustibil de calitate ridicată.

Aparatura utilizată pentru determinarea proprietăților fizico-chimice ale componentelor de biocombustibil este prezentată în tabelul 1.1.

Tabelul 1.1. Aparatura utilizată pentru determinarea proprietăților fizico-chimice ale componentelor de biocombustibil

Mărime măsurată	Aparat	Producător	Metoda de determinare	Rezultate obținute
0	1	2	3	4
Densitatea	SVM 3000 Stabinger	Anton Paar GmbH, Austria	SR EN ISO 12185 (Metoda cu tub U oscilant)	Fig. 1.1 Fig. 1.4
Viscozitatea dinamică și cinematică			ASTM D 7042-04	Fig. 1.2 Fig. 1.3 Fig. 1.4
Proprietățile principale ale motorinei	IROX 2000 DIESEL	GRABNER INSTRUMENTS, Austria	- EN/DIN 22719 - cifra cetanică – ASTM D 613 - indicele cetanic – SR EN ISO 4264, ASTM D 976 - conținutul de hidrocarburi aromatice policiclice – EN 12916 - conținutul de EMAG – EN14078 - proprietățile de distilare: t_{85}, t_{90}, t_{95} (EN ISO 3405, ASTM D 86)	Tab. 1.2

Tabelul 1.1 (Continuare)

0	1	2	3	4
Conținutul de sulf	ANTEK 9000	PAC, SUA	Piro-chemiluminescență, ASTM D 5453	Tab. 1.3
Temperatura minimă de inflamabilitate	MINIFLASH FLP	GRABNER INSTRUMENTS, Austria	EN/DIN 22719	Tab. 1.4
Conținutul de apă	Predicta OM 1000, Model CA21	A1-envirotech, Anglia	Coulometrie prin titrare Karl-Fischer, EN ISO 12937	Tab. 1.5
Caracteristica de distilare	PMD 100	ISL, Franța	EN ISO 3405	Fig. 1.5 Fig. 1.6
Temperatura minimă de filtrabilitate	FPP 5Gs	ISL, Franța	SR EN 116	Tab. 1.6

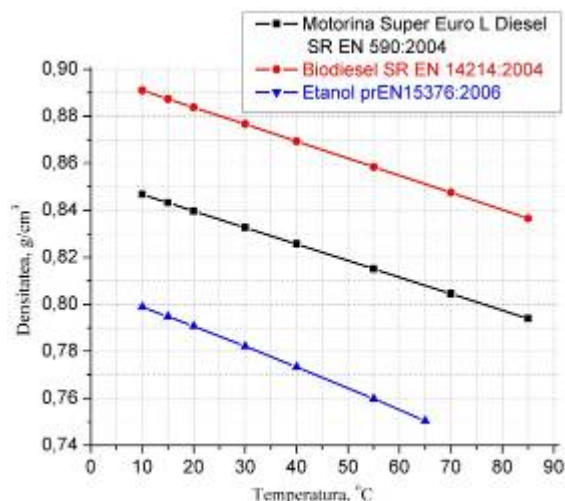


Fig. 1.1. Variația densității în funcție de temperatură, la constituenții BME.

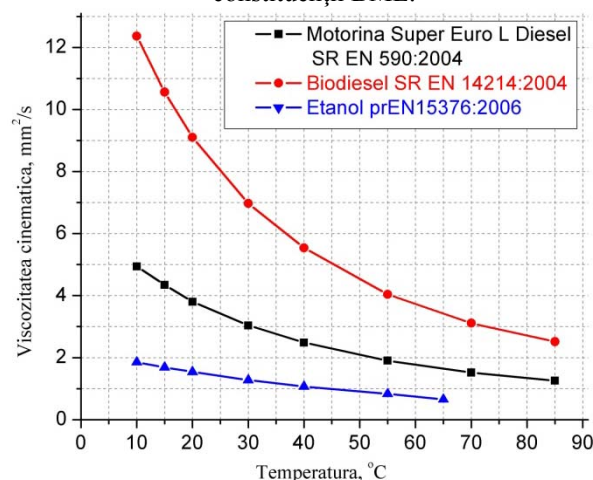


Fig. 1.3. Variația viscozității cinematice în funcție de temperatură, la constituenții BME.

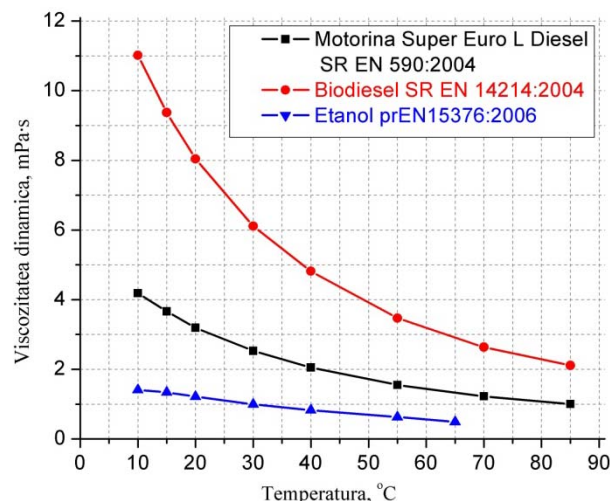


Fig. 1.2. Variația viscozității dinamice în funcție de temperatură, la constituenții BME.

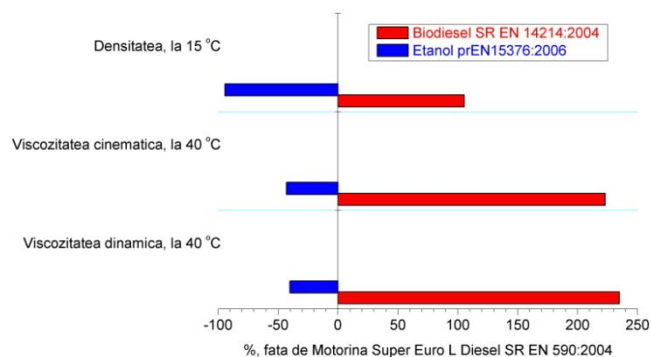


Fig. 1.4. Variația densității, viscozității dinamice și cinematice a constituenților utilizați în BME, comparativ cu motorina.

Tabelul 1.2. Proprietățile principale ale motorinei determinate cu aparatul IROX 2000 DIESEL

Nr. crt.	Caracteristica	Valoarea
1	Conținutul de hidrocarburi aromatice	42,57
2	Conținutul de hidrocarburi aromatice polinucleare	7,5
3	Cifra cetanică	49,3
4	Indicele cetanic	48,47
5	Aditivi pentru mărirea cifrei cetanice	0
6	T90	328,33
7	T95	346,67
8	Conținut de EMAG	0,17
9	Densitatea la 27,8 °C	0,854

Tabelul 1.3. Valorile medii obținute în urma măsurării conținutului de sulf din combustibilii considerați

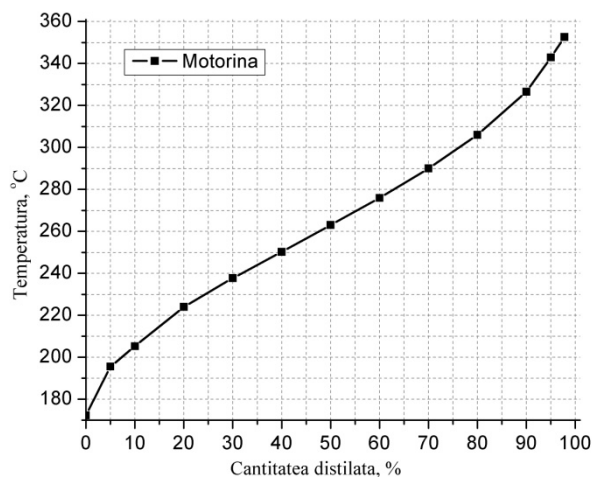
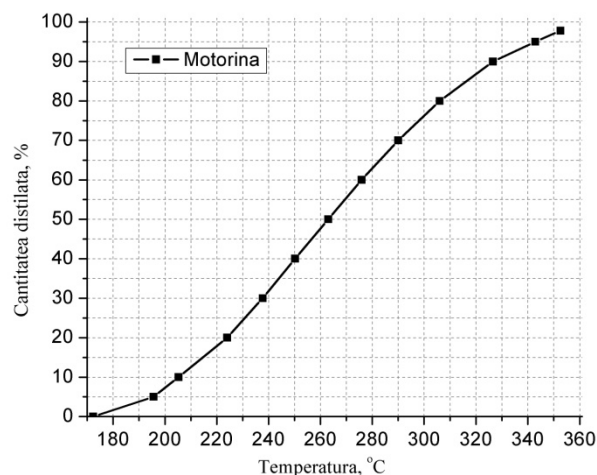
Combustibilul	U.M.	Valoarea prevăzută	Valoarea determinată
MOTORINĂ SUPER EURO L DIESEL SR EN 590:2004	mg/kg	max. 10	6,8
BIODIESEL SR EN 14214:2004	mg/kg	max. 10	14,95
BIOETANOL prEN15376:2006	mg/kg	max. 10	1,62

Tabelul 1.4. Valorile medii obținute în urma măsurării temperaturii minime de inflamabilitate a combustibililor considerați

Combustibilul	U.M.	Valoarea prevăzută	Valoarea determinată
MOTORINĂ SUPER EURO L DIESEL SR EN 590:2004	°C	Min. 55	68
BIODIESEL SR EN 14214:2004	°C	Min. 120	>140
BIOETANOL prEN15376:2006	°C	Nu este prevăzut	13

Tabelul 1.5. Valorile medii obținute în urma măsurării conținutului de apă din combustibilii considerați

Combustibilul	U.M.	Valoarea prevăzută	Valoarea determinată
MOTORINĂ SUPER EURO L DIESEL SR EN 590:2004	mg/kg	max. 200	114
BIODIESEL SR EN 14214:2004	mg/kg	max. 500	1600
BIOETANOL prEN15376:2006	% (m/m)	3	2,3

**Fig. 1.5.** Curba de distilare a motorinei în coordonate (temperatură-cantitate distilată).**Fig. 1.6.** Curba de distilare a motorinei în coordonate (cantitate distilată-temperatură).**Tabelul 1.6.** Valorile medii obținute în urma măsurării temperaturii minime de filtrabilitate a combustibililor considerați

Combustibilul	U.M.	Valoarea prevăzută	Valoarea determinată
MOTORINĂ SUPER EURO L DIESEL SR EN 590:2004	°C/CLASE	-5	-9/CLASA C
BIODIESEL SR EN 14214:2004	°C/CLASE	Nu este prevăzut	-14/CLASA D
BIOETANOL prEN15376:2006	°C/CLASE	Nu este prevăzut	

1.3. Determinarea limitelor de miscibilitate și stabilitate a amestecurilor biodiesel-motorină-bioetanol

Cele 28 de tipuri de amestecuri au fost realizate respectând compozițiile prezentate în figura 1.7 și marcate cu etichetă conform notărilor prezentate în tabelul 1.7.

Tabelul 1.7. Notarea amestecurilor de biodiesel-motorină-bioetanol

Amestec	Cod combustibil	Amestec	Cod combustibil	Amestec	Cod combustibil	Amestec	Cod combustibil
BME(1)	B30M70	BME(8)	B15M75E10	BME(15)	B10M90	BME(22)	M70E30
BME(2)	B25M70E5	BME(9)	B15M80E5	BME(16)	B5M70E25	BME(23)	M75E25
BME(3)	B25M75	BME(10)	B15M85	BME(17)	B5M75E20	BME(24)	M80E20
BME(4)	B20M70E10	BME(11)	B10M70E20	BME(18)	B5M80E15	BME(25)	M85E15
BME(5)	B20M75E5	BME(12)	B10M75E15	BME(19)	B5M85E10	BME(26)	M90E10
BME(6)	B20M80	BME(13)	B10M80E10	BME(20)	B5M90E5	BME(27)	M95E5
BME(7)	B15M70E15	BME(14)	B10M85E5	BME(21)	B5M95	BME(28)	M100

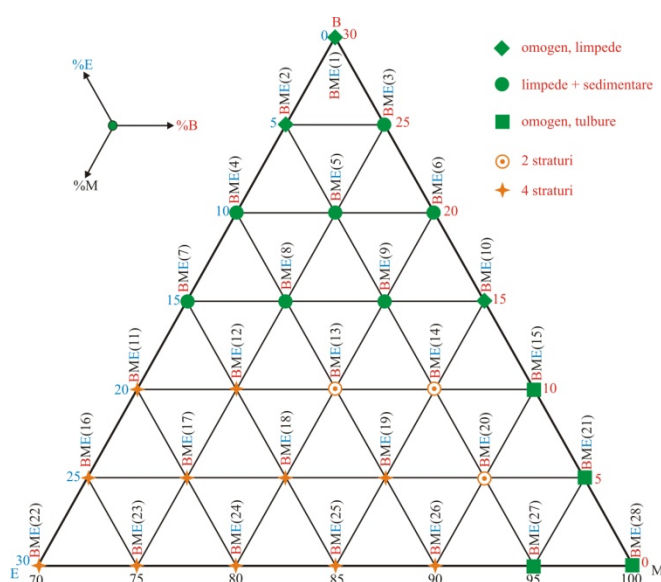


Fig. 1.7. Aprecierea amestecurilor de biodiesel-motorină-bioetanol la temperatura de -8°C .

- amestecurile cu un conținut mai mare de 10% biodiesel fără bioetanol, după omogenizare formează un amestec tulbure, semiopac (Fig. 1.10),
- amestecurile care conțin bioetanol devin limpezi și transparente după omogenizare, chiar la proporții reduse de bioetanol (5% v/v).



Fig. 1.8. Aspectul amestecului BME(7)-(B15M70E15) înainte de omogenizare.

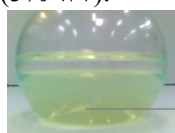


Fig. 1.9. Aspectul amestecului BME(22)-(M70E30) înainte de omogenizare.

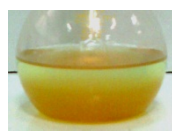


Fig. 1.10. Aspectul amestecului BME(1)-(B30M70) înainte de omogenizare.

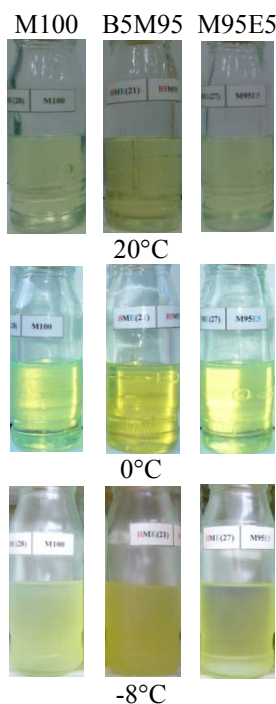


Fig. 1.11. Amestecurile binare biodiesel-motorină și motorină-bioetanol la diferite temperaturi.

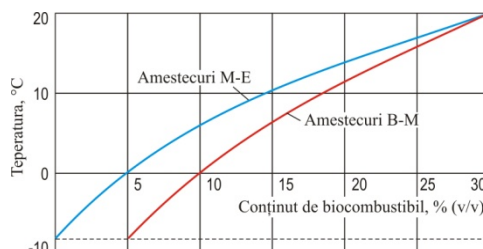


Fig. 1.12. Variația miscibilității amestecurilor binare în funcție de temperatură.

grupa în: omogene și limpezi; omogene și tulburi; separate în două straturi (bioetanol + amestec motorină-biodiesel). Observațiile calitative privind cei 28 de combustibili studiați au permis constatarea următoarelor:

- amestecurile conținând până la 5% v/v bioetanol rămân clare și limpezi;
- cele care conțin 25, respectiv 30% v/v bioetanol se separă în 2 straturi (bioetanol + amestec motorină-biodiesel), la fel și amestecurile binare bioetanol-motorină cu un conținut mai mare de 5% v/v bioetanol,
- amestecurile ternare care conțin cel puțin 5% biodiesel rămân clare și transparente.

Evaluarea amestecurilor ternare la temperatura de -8°C . S-au întâlnit 5 situații: amestec omogen și limpede; amestec limpede și sediment albicios (cristale de gheață); amestec omogen, dar tulbure; separare în două straturi (bioetanol + amestec motorină-biodiesel); separare în 4 straturi. Această ultimă categorie este formată dintr-un strat de etanol, urmat de un strat de emulsie de parafine, amestec motorină-biodiesel și emulsie formată din cristale de gheață și amestec motorină-biodiesel. Datorită conținutului ridicat de apă a componentelor de biocombustibil, la această temperatură doar

Pe durata *preparării amestecurilor*, s-a observat aspectul amestecurilor înainte și după omogenizare, constatările fiind însemnate în fișe, iar probele de combustibil au fost fotografiate. Amestecurile, păstrate timp de 30 de ore la temperatura de 20°C , au fost reinspectate vizual (toate amestecurile devin omogene, limpezi și clare), după care au fost răcite la temperatura de 0°C . Experimentul s-a repetat și pentru temperatura de -8°C (cu un grad $^{\circ}\text{C}$ deasupra temperaturii de tulburare a motorinei, care este cea mai mare).

S-au constatat următoarele:

- la dozare, componenții amestecurilor formează straturi succesive în vasul de amestec, în ordinea densităților (Fig. 1.8),
- bioetanolul se difuzează parțial în stratul de motorină, formând o dispersie albicioasă (Fig. 1.9),

Aprecierea amestecurilor binare.

Amestecurile binare (Fig. 1.11) motorină-biodiesel formează amestecuri omogene la preparare și sunt stabile la temperatura de 20°C (Fig. 1.12). Odată cu scăderea temperaturii, amestecurile devin tulburi, astfel încât, la temperatura de -8°C doar amestecul B5M95 rămâne clar și transparent. Fenomenul se explică prin faptul că temperatura minimă de filtrabilitate a motorinei utilizate este de -9°C , iar temperatura de tulburare de doar -3°C .

Evaluarea amestecurilor ternare la temperatura de 0°C . Amestecurile BME la temperatura de 0°C se pot

amestecul de M70B30 a rămas limpede și clar, fără sediment de emulsie apoasă (gheață). S-a constatat de asemenea că doar amestecuri cu un conținut de max. 15% v/v bioetanol rămân omogene (Fig. 1.7).

2. Elaborarea rețetelor de amestecuri biodiesel-motorină-bioetanol (BME) cercetate

2.1. Evaluarea teoretică a proprietăților amestecurilor pe baza proprietăților constituenților (tabelul 2.1). Notațiile din tabelul 2.1: indice B se referă la biodiesel, M - la motorină, iar E - la etanol; r reprezintă participarea masică a unui constituenț, în % (m/m).

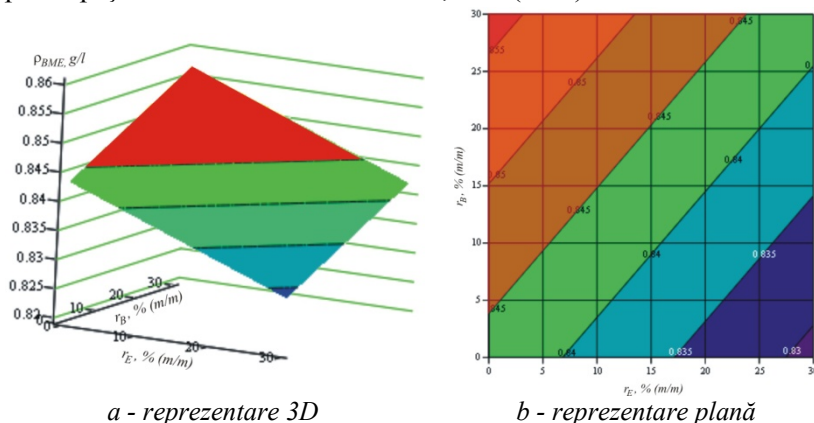


Fig. 2.1. Variația densității amestecului BME în funcție de conținutul de biodiesel și bioetanol.

Rezultatele obținute sunt interpretate grafic, pentru fiecare caracteristică, din tabelul 2.1, a amestecului, într-o manieră grafică ușor de urmărit și de interpretat. Variația densității amestecului BME în funcție de conținutul de biodiesel și bioetanol este prezentată în figura 2.1. Zona înroșită (Fig.2.1) reprezintă amestecurile care depășesc densitatea maximă a motorinei de 845 kg/m³, însă nici unul din amestecurile cu un conținut de până la 30% biocombustibil nu

depășește densitatea maxim admisă a biodieselului de 900 kg/m³.

Principalul obiectiv al *optimizării compoziției amestecului terțiar BME* este *maximizarea puterii calorice inferioare a amestecului*, în condițiile respectării unor restricții privind calitatea combustibililor destinați motoarelor cu ardere prin comprimare, cum ar fi: cifra cetanică minimă, limitele de densitate, viscozitate, etc.

Tabelul 2.1. Evaluarea teoretică a proprietăților amestecurilor pe baza proprietăților constituenților

Caracteristica amestecului	Relația de calcul	UM
Densitatea (Fig. 2.1)	$\rho_{BME} = \frac{r_B}{100} \rho_B + \left(1 - \frac{r_B + r_E}{100}\right) \rho_M + \frac{r_E}{100} \rho_E$	kg/m ³
Puterea calorică inferioară	$Q_{BME} = \frac{r_B}{100} Q_B + \left(1 - \frac{r_B + r_E}{100}\right) Q_M + \frac{r_E}{100} Q_E$	kJ/kg
Cifra cetanică	$CC_{BME} = \frac{r_B}{100} CC_B + \left(1 - \frac{r_B + r_E}{100}\right) CC_M + \frac{r_E}{100} CC_E$	
Conținutul de carbon	$c_{BME} = \frac{r_B}{100} c_B + \left(1 - \frac{r_B + r_E}{100}\right) c_M + \frac{r_E}{100} c_E =$ $= 0,7697 \cdot r_B + 0,8521 \cdot (100 - r_B - r_E) + 0,5214 \cdot r_E$	%(m/m)
Conținutul de hidrogen	$h_{BME} = \frac{r_B}{100} h_B + \left(1 - \frac{r_B + r_E}{100}\right) h_M + \frac{r_E}{100} h_E =$ $= 0,1224 \cdot r_B + 0,1479 \cdot (100 - r_B - r_E) + 0,1313 \cdot r_E$	
Conținutul de oxigen	$o_{BME} = \frac{r_B}{100} o_B + \left(1 - \frac{r_B + r_E}{100}\right) o_M + \frac{r_E}{100} o_E$	
	Pentru o motorină care nu conține EMAG, relația devine: $o_{BME} = 0,1079 \cdot r_B + 0,3473 \cdot r_E$	
Conținutul de apă	$[H_2O]_{BME} = \frac{r_B}{100} [H_2O]_B + \left(1 - \frac{r_B + r_E}{100}\right) [H_2O]_M + \frac{r_E}{100} [H_2O]_E$	
Conținutul de sulf	$[S]_{BME} = \frac{r_B}{100} [S]_B + \left(1 - \frac{r_B + r_E}{100}\right) [S]_M + \frac{r_E}{100} [S]_E$	
Temperatura de inflamabilitate	$t_{aBME} = \min\{t_{aB}; t_{aM}; t_{aE}\} \Rightarrow t_{aBME} = \min\{130; 66; 13\} = 13^\circ C$	°C

Funcția obiectiv este maximizarea puterii calorice a amestecului RME: $Q_{RME}(r_B, r_E) \rightarrow \max.$, având restricțiile:

- cifra cetanică minimă: $CN_{BME}(r_B, r_E) > CN_{\min}$;
- limitele impuse densității: $\rho_{\min} < \rho_{BME}(r_B, r_E) < \rho_{\max}$;
- limitele impuse viscozității prin raportul proporțiilor de bioetanol/biodiesel: $k \cdot r_E > r_B$;
- conținutul minim de biocombustibil: $r_B + r_E > R$.

Utilizând valorile limită impuse prin standardul SR EN ISO 590:2004, cu privire la: cifra cetanică (min. 51); densitatea la 15°C (820-845 kg/m³), viscozitatea la 40 °C (2,00-4,50 mm²/s), rezultă următorul model matematic de optimizare:

$$\text{Maximizarea funcției obiectiv: } Q_{BME}(r_B, r_E) = 42600 - 28,40r_B - 157,95r_E,$$

$$\text{în condițiile restricțiilor: } \begin{cases} 0,15r_E - 0,43r_B \leq 0, \\ 4,6 \cdot 10^{-4}r_E - 4,8 \cdot 10^{-4}r_B \leq 0,02, \\ 4,6 \cdot 10^{-4}r_E - 4,8 \cdot 10^{-4}r_B \geq -5 \cdot 10^{-3}, \\ 4r_E - r_B \geq 0, \\ r_E + r_B \geq R (R = 0 \dots 30). \end{cases}$$

care s-a rezolvat utilizând algoritmul SIMPLEX pentru diferite valori ale conținutului minim de biocombustibil.

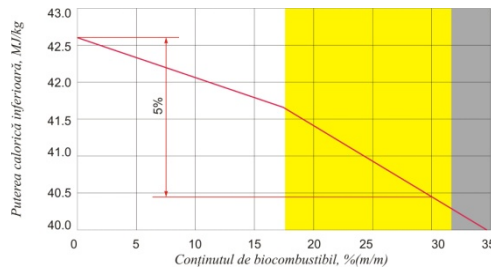


Fig. 2.2. Variația puterii calorice inferioare a amestecului BME în funcție de conținutul de biocombustibil.

inferioară a combustibilului scade cu doar 3% față de puterea calorică inferioară a motorinei. Cu restricțiile impuse amestecului BME, cantitatea maximă de motorină ce poate fi substituită prin biodiesel și bioetanol este de 31,5%.

Rezultate obținute cu privire la: variația conținutului de biodiesel și bioetanol, variația cifrei cetanice și a puterii calorice inferioare a amestecului BME (Fig. 2.2), toate în funcție de conținutul de biocombustibil sunt reprezentate grafic, într-o manieră ușor de urmărit și de interpretat. Se poate constata că, conținutul de biocombustibil al amestecurilor BME este limitat de: limita inferioară a viscozității cinematice - în domeniul 0 ... 17,2 % (m/m); limita inferioară a densității amestecului - în domeniul 17,2 ... 31,5% (m/m); cifra cetanică minimă - peste 31,5% (m/m). La limita de 31,5% (m/m) conținut de biocombustibil, puterea calorică inferioară a combustibilului scade cu doar 3% față de puterea calorică inferioară a motorinei. Cu restricțiile impuse amestecului BME, cantitatea maximă de motorină ce poate fi substituită prin biodiesel și bioetanol este de 31,5%.

2.2. Stabilirea gamei de combustibili cercetați B(%)M(%)E(%)

La stabilirea gamei de combustibili cercetați (Fig. 2.3) în etapele următoare s-au utilizat următoarele criterii:

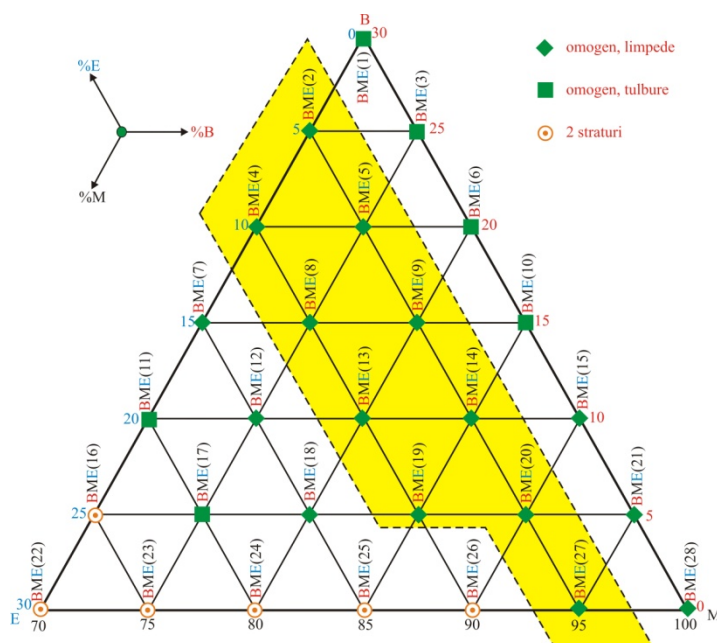


Fig. 2.3. Gama de combustibili BME stabiliți.

- cifra cetanică a amestecului să nu scadă sub valoarea minimă prescrisă motorinei și biodieselului (51),
- densitatea să se situeze în limitele prescrise pentru cei doi combustibili de mai sus: să nu fie mai mică decât a motorinei și să nu fie mai mare decât a biodieselului,
- puterea calorică a amestecului să nu scadă cu mai mult de 5% față de puterea calorică a motorinei,
- cei trei componenți să fie miscibili până la temperatura de 0°C, iar amestecul format să fie stabil pe termen lung (cel puțin 3 luni de la preparare),
- conținutul de biocombustibil să fie minim 5% v/v și maxim 30% v/v.

Criteriilor enumerate mai sus au corespuns un număr de 6 amestecuri. Datorită faptului

că amestecurile cu un conținut de 10% m/m bioetanol prezintă un interes deosebit în derularea cercetărilor, lista amestecurilor a fost completată cu încă 3 (B15M75E10, B10M80E10, B5M85E10), la care se adaugă amestecul binar M95E5.

CONCLUZII 2007

- reprezintă o nouă cale de economisire a combustibililor de origine petrolieră și de acoperire a necesarului de motorine, îndeosebi pentru țările dependente de importul de petrol, dar care dispun de capacități de producție pentru uleiuri vegetale și bioetanol;
- amestecurile biodiesel-motorină-bioetanol nu pun probleme deosebite legate de separare și prezintă, în general, proprietăți fizico-chimice asemănătoare cu cele ale motorinei de bază;
- se poate aprecia că rezultatele obținute dovedesc calitățile noilor combustibili, care pe viitor promite să fie un concurent serios al combustibililor diesel convenționali;
- în această fază incipientă singurul dezavantaj care este destul de evident este acela că acești combustibili la momentul actual au un preț mai ridicat, dar care pot deveni competitivi pe măsura perfecționării tehnologiilor de fabricare a acestora și în contextul creșterii prețului mondial al petrolului;
- densitatea, viscozitatea cinematică și dinamică, conținutul de sulf sunt cele mai reduse în cazul bioetanolului, fiind urmată de motorină, iar valorile determinate la biodiesel sunt cele mai ridicate,
- se apreciază că aceste proprietăți se vor compensa reciproc, valorile mai ridicate măsurate în cazul biodieselului se vor compensa prin valorile mai reduse determinate în cazul bioetanolului;
- de asemenea, temperatura minimă de filtrabilitate este cea mai scăzută la bioetanol, fiind urmată de biodiesel, valoarea cea mai ridicată măsurându-se în cazul motorinei;
- cu privire la miscibilitate, se poate constata că: amestecurile BME se pot realiza în proporțiile prezentate în tabelul 1.7, ele devenind omogene și clare după cca. 30 de ore de la preparare;
- stabilitatea amestecurilor depinde de temperatura acestora:
 - la temperatura de 20°C amestecurile cu un conținut de până la 15% v/v bioetanol rămân stabile;
 - la temperatura de 15°C doar amestecurile cu un conținut de până la 10% bioetanol își păstrează stabilitatea, cu două excepții: BME(7)-B15M70E15 și BME(12)-B10M75E15, celelalte amestecuri se stratifică în două straturi: amestec bioetanol-fracțiuni ușoare de motorină și amestec biodiesel-motorină.
 - la temperatura de 0°C: amestecurile cu un conținut de până la 15% bioetanol rămân omogene (limpezi sau tulburi), cu excepția amestecurilor binare, la care are loc separarea alcoolului; peste 15% v/v bioetanol are loc separarea alcoolului.
 - la temperatura de -8°C: doar amestecurile BME(1) și BME(2) pot fi considerate limpezi, restul amestecurilor devin tulburi și prezintă în sediment o emulsie de gheață și combustibil; în cazul amestecurilor cu un conținut intermediar de biocombustibil se observă separarea bioetanolului într-un strat superior, iar la restul apare și un strat de emulsie de parafinoasă.