

THE BUTANOL AS ALTERNATIVE FUEL FOR DIESEL ENGINES⁹

M. Eng. Emil Mitev, PhD Student

Department of Engines and Vehicles,

University of Ruse, Bulgaria

Tel.: +359894949777

E-mail: emitev@uni-ruse.bg

Abstract: *In order to reduce the harmful emissions from road transport, the exploration for new alternative energy sources is required. One of these new energy sources is alcohol, which has been used more and more frequently in recent years, both in gasoline and diesel engines. Butanol is a type of alcohol, green energy resource, derived from the fermentation of non-consumable biomass. The report examines butanol as an alternative source of energy and its impact on the power and environmental performance of the diesel engine.*

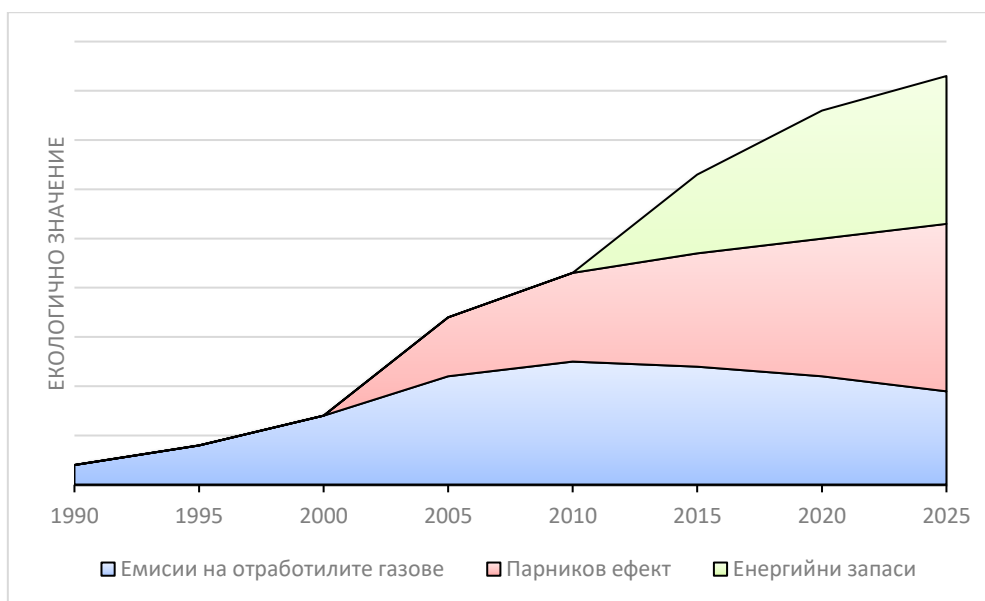
Keywords: *Butanol, Diesel, Efficiency, Emissions, Performace, Alcohol.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Търсенето и използването на алтернативни източници на енергия при дизеловите двигатели, бива определяно най-вече от необходимостта да се намалят вредните емисии отделяни в отработилите газове. Сред най-често използваните алтернативни горива са: синтетични горива, биодизел, диметилов етер, бутанол, етанол, метанол, метан и водород.

В днешни дни политиката в глобален мащаб въвежда силни законови мерки, за ограничаването на вредните емисии. Причината за тях са възникващите в последствие промени в климата и енергийната криза. Друг важен фактор е силното замърсяване на въздуха, особено в силно урбанизираните градове [Шиев 2018], [Шиев 2017],.

Очаква се в близко бъдеще, постепенно фокуса на екологичните приоритети да бъде изместен от емисиите на отработилите газове, към парниковия ефект и енергийните запаси (Фиг. 1) [Шиев 2015], [Шиев 2018], [Schindler 2002].



Фиг. 1. Изменение на екологичните приоритети

⁹ Докладът е представен на научна сесия на 27 октомври 2019 с оригинално заглавие на български език: БУТАНОЛЪТ КАТО АЛТЕРНАТИВНО ГОРИВО ПРИ ДИЗЕЛОВИТЕ ДВИГАТЕЛИ

ИЗЛОЖЕНИЕ

История на бутанола

Бутанолът е познат като процес АВЕ, като зад съкращението се крие ацетон, бутанол и етанол. Той е комерсиализиран през 1918 г. с помощта на ензим, наречен *Clostridium acetobutylicum* 824. Ацетонът е бил необходим за производството на кордит, бездимен прах, използван при горивата, съдържащи нитроглицерин, барут и нефтен продукт, с цел да ги задържат заедно - ацетонът се използва за желатинизиране на материала. През 30^{-те} години на миналия век бутанолът се използва за направата на бутилови бои и лакове. Също така японските бойни самолети са използвали бутанол, като гориво по време на Втората световна война. Процесът на АВЕ ферментацията е преустановен в САЩ през началото на 60^{-те} години на миналия век поради неблагоприятните икономически условия. В Южна Африка се използва процеса АВЕ през 80-те години, но след това се прекратява. През 2008 г. Китай е имал два завода за биобутанол, а понастоящем в Бразилия работи един завод за биобутанол [Kolesinska 2019].

Производство на бутанол

Бутанолът, 4-въглероден алкохол (бутилов алкохол), се произвежда от същите суровини като етанола, включително царевица, рапица и друга биомаса. Терминът биобутанол се отнася до бутанол, произведен от суровини от биомаса.

Предимствата на бутанола в сравнение с етанола са, че бутанолът е с по-малка концентрация на вода, по-високо енергийно съдържание и по-ниско налягане по Рейд. Спрямо стандарта за възобновяеми горива, производството на бутанол от царевица, спомага за намаляване на емисиите на парникови газове с 20%. А основният недостатък на производството на бутанол е значително по-ниския добив, спрямо добива на етанол.

Ако всички налични остатъци от царевицата заедно с царевицата се преобразуват в ацетон-бутанол (АВ), резултатът ще бъде производството на 83,66.10⁹ литра АВ биогоривотова е годишно количество. През 2009 г. от царевица са произведени 40,13.10⁹ литра етанолтова би било равно на 28,09.10⁹ литра бутанол [Tigunova 2013].

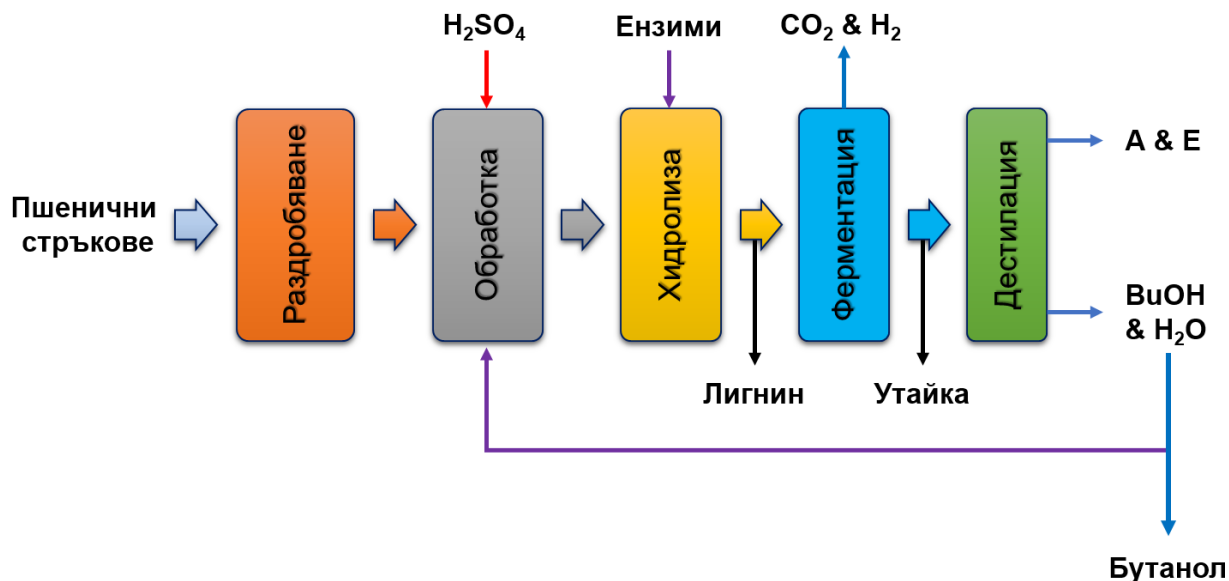
Крайните продукти на класическия процес на ферментация на АВЕ са ацетон, бутанол и етанол в съотношение 3: 6: 1.

Процесът на ферментация е разделен на две фази: производство на киселина и образуване на алкохол. След като натрупа достатъчно количество ацетат (оцетна киселина) и бутират (маслена киселина), първата фаза на синтезът започва последващия процес на извличане на алкохола.

За производството на бутанол от пшеница, то тя трябва да премине през няколко етапа. Първият е смилането на стръковете пшеница до частици с големина около 1-2мм, което е последвано от обработка при 160° С за 20 минути и добавяне на разтвор на сярна киселина с вода. Следва охлаждане на сместта до 45°С и хидролизиране с целулазни, ксиланазни и β-глюкозидазни ензими в продължение на 72 часа. След този процес се извлича лингинът, който е сложно химично съединение, той е един от най-разпространените биополимери на земята и заема 30% от нефосилизирания органичен въглерод. Последващият процес е така наречената ферментация, процес при който се разграждат въглехидратите при анаеробни условия до лактат и пируват и други органични киселини. По време на този процес се отделят СО₂ и Н₂. След приключване на ферментацията се отделя твърдотелния остатък (утайката). Последният процес е дестилацията, посредством него полученият флуид се разделя на съставящите го части, посредством изпарение и кондензация на образуваните пари. Така се отделят ацетона с етанола и бутанола с вода, като крайният продукт е бутанол. Фигура 2 показва схематично обработката на пшеницата и етапите, през които преминава до получаването на бутанол.

За този конкретен процес производството на АВЕ е със сравнително високо, като бутанол и ацетон са основните продукти. Реакцията се провежда в затворен процес на реактора и не са необходими допълнителни манипулации за отстраняване на инхибиторните химикали.

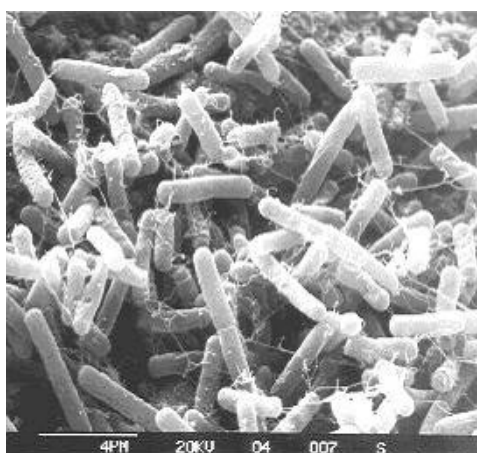
Има три вида ензими, които обикновено се използват при производството на бутанолн, понеже те генерират най-голямо количество бутанол: *Clostridium acetobutylicum* 824 (Фиг. 4), *Clostridium beijerinckii* P260 и *Clostridium beijerinckii* BA101 (Фиг. 3).



Фиг. 2. Схема на производство на ацетон бутанол етанол (АВЕ) от пшеница.



Фиг. 3. Микрография на ензима *Clostridium beijerinckii* BA101.



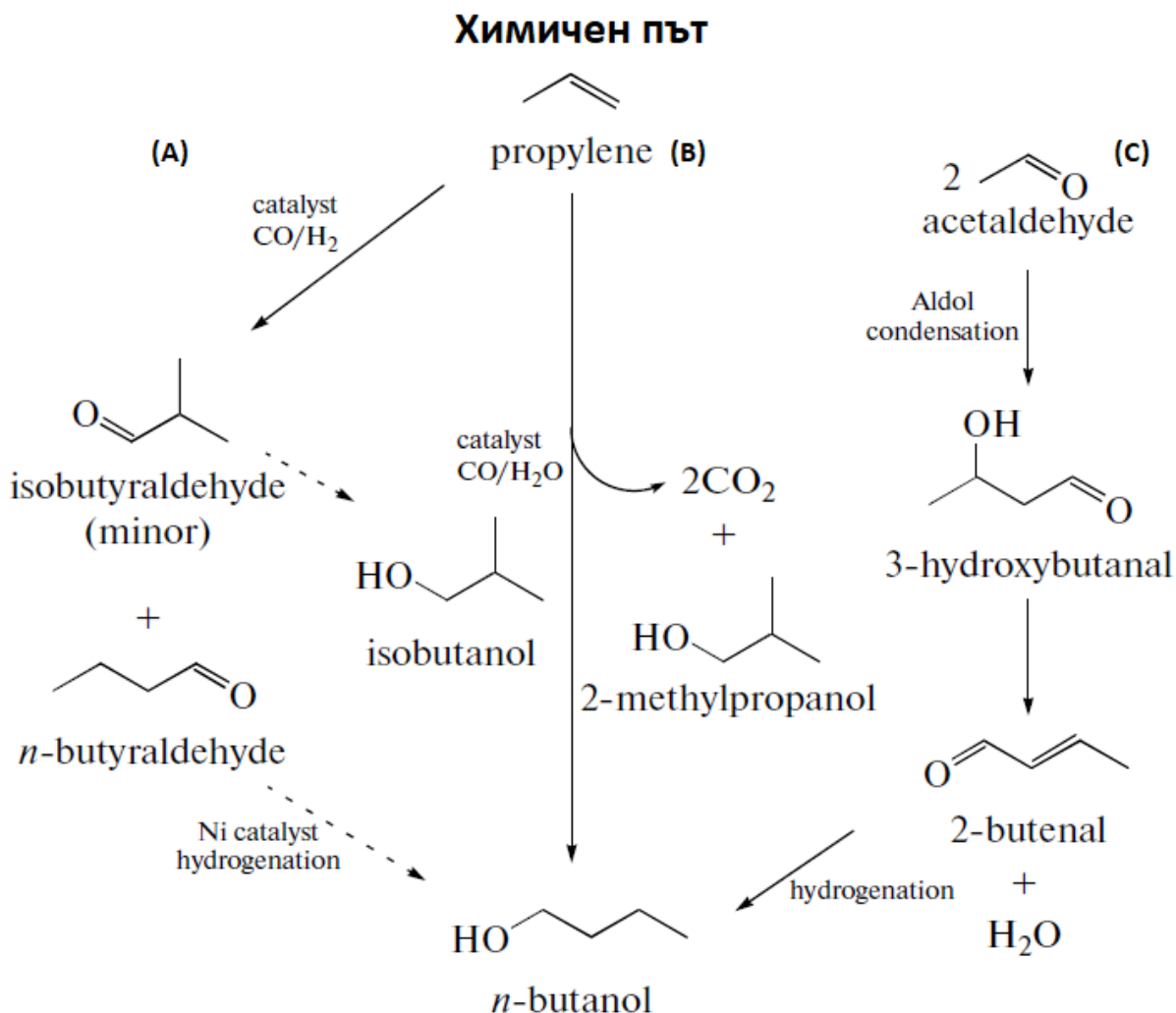
Фиг. 4. Микрография на ензима *Clostridium acetobutylicum* 824.

Бутанолът се произвежда индустриално от пропилен орацеталдехид, като се използват различни химични синтетични схеми - Оксо-схемата, схемата на Реле и хидрогенацията на кротоналдехид (Фиг. 5).

При синтеза на Оксо (хидроформиране) въглеродният окис и водородът се допълват до двойна връзка акарбон-въглерод, като се използват катализатори, като Co, Rh или Ru. Различни изомерни съотношения на бутанол зависи от реакционните условия (налягане и температура), както и от типа катализатор.

Процесът на Репе, представлява получаването на бутанол при ниска температура и налягане. Този процес не успява да се наложи, поради скъпия технологичен процес нужен за производството му.

Доскоро хидрогенирането на кротоналдехид на ацеталдехид остава най-разпространеният принцип на синтез на бутанол. Процесът, включващ кондензация, дехидратация и хидрогениране на алдол, сега се използва все по-рядко, но в възможно да се завърне в бъдеще. Това се обяснява с факта, че при останалите процеси за химичен синтез, са свързани с използване на петрол, докато процесът на хидрогениране на кротоналдехид използва алтернативен път, използвайки етанол, извлечен от биомаса, като изходен материал. В последния случай етанолът се дехидратира до ацеталдехид, което допълнително води до синтез на бутанол. През 2010 г. световното производство на бутанол надхвърля 3 милиона тона.



Фиг. 5. Схема за индустриален синтез на бутанол: (А) Оксо синтез, (В) процес на Репе и (С) хидрогениране на кротоналдехид

Физични и химични характеристики на бутанола

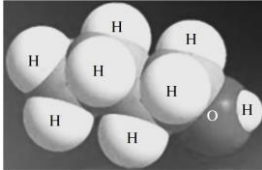
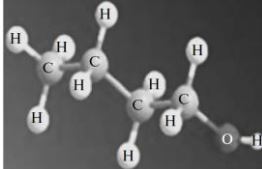
Бутанолът е обикновен бутилов алкохол (n-butanol, метилол пропан), той е безцветен флуид в течно агрегатно състояние с отличаващ се с остра миризма. Той е линеен алифатен алкохол състоящ се от черити въглеродни, 10 водородни и 1 кислороден атом.

Структурата на молекулната формула на бутанола може да има следните видове:

- 1-butanol (n-butanol, n-butylalcohol)
- 2-butanol $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$
- 3-butanol $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
- iso-butanol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$

Бутанолът може да бъде смесен с органични разтворители и отчасти с вода, образувайки азеотроп. Бутанолът е сравнително слабо токсично съединение, $\text{LD}_{50} = 2290\text{--}4360 \text{ mg/kg}$, въпреки че токсичността му е най-високата сред първичните алкохоли. Основните характеристики на бутанола са представени в таблица 1

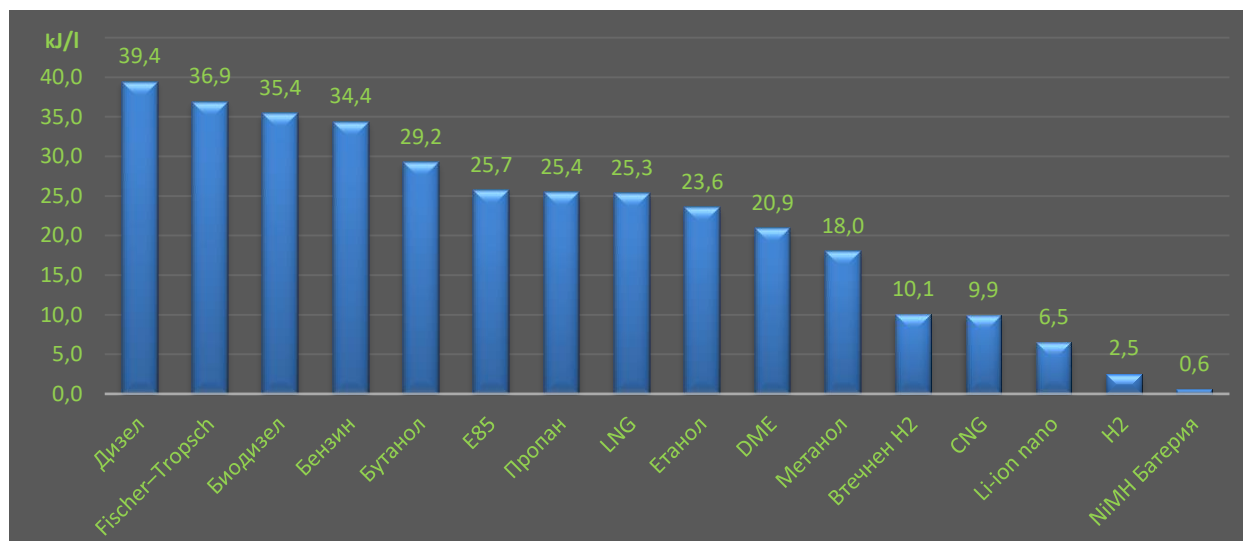
Таблица 1. Основни характеристики на бутанола

Свойства	Бутанол	Химична структура	
Точка на топене ($^{\circ}\text{C}$)	-89,3	 	
Моларна маса, g/mol	74,12		
Температура на възпламеняване ($^{\circ}\text{C}$)	35-37		
Температура на самовъзпламеняване ($^{\circ}\text{C}$)	343-345		
Относителна плътност (вода: 1.0)	0,81		
Критично налягане (hPa)	48,4		
Критична температура ($^{\circ}\text{C}$)	287		
Разтворимост във вода	9,0ml на 100ml		
Относителна плътност на парите (въздух:1.0)	2,6		
Налягане на парата (kPa при 20°C)	0,58		
	Бутанол	Етанол	Метанол
Точка на кипене ($^{\circ}\text{C}$)	117-118	78	64,7
Плътност при 20°C (g/ml)	0,8098	0,7851	0,7866
Енергийна концентрация (MJ/L^{-1})	27-29,2	19,6	16
Въздушно отношение	11,2	9	6,5
Топлина от изпаряване (MJ/kg)	0,43	0,92	1,2
Октаново число	96	129	136
Коефициент на разпределение октанол/вода ($\log\text{Po/w}$)*	0,88	-0,31	-0,77
Диполен момент (полярност)	1,66	1,7	1,6
Вискозитет (10^{-3}Pa)	2,593	1,078	0,5445

*LogP е мярка за хидрофобнос (липофилност) и е подобна на полярността

Бутанолът има редица предимства в сравнение с етанола, който сега се използва като основно биогориво с по-висок енергиен потенциал, хидрофобност и сравнително ниска корозивна активност.

Бутанолът се характеризира с най-висока енергийна калоричност сред алкохолите (Фиг. 6). Това го прави подходящ за добавка към дизеловото гориво, като по този начин средната калоричност ще има най-малък спад.



Фиг. 6. Графика на калоричността на различните видове горива

ИЗВОДИ

Всички биотехнологични процеси в значителна степен зависят от производителността на щамовете и условията на ферментация. Този проблем се решава при производството на бутанол чрез различни методи: селекция и генно инженерство на щамовете на производителите и оптимизация на ензимните среди и самия процес на ферментация. В зависимост от различните източници на въглерод, бутанополът може да бъде увеличен чрез оптимизиране на метаболитните пътища на синтеза.

Разработването на нови подходи към процеса на ферментация, базирани на М щамове, може да има значително влияние върху икономията на производството на биобутанол.

Един от най-важните фактори не само за производството на биобитанол, но и за цялата индустрия на биогоривата, е използването на евтини субстрати. Особено важни ще са и разходите за производство на биомаса (суровина), както и доставката и съхранението им. Употребата на целуозна и игноцелулозиобиомаса има особено значение за производството на биогорива. Процесът на производство на бутанол може да стане конкурентоспособен, ако се основава на системен подход за изследване на всеки аспект на ферментацията.

Енергийното съдържание на бутанола е с най-близка стойности до тази на дизела, спрямо всички други алтернативни алкохолни горива. Като висококалоричен носител на енергия в течно агрегатно състояние, бутанолът може частично или напълно да замени дизела благодарение на добрата му смесимост с въглеводороди, високо октаново число и ниска променливост.

БЛАГОДАРНОСТИ

Изследванията са подкрепени по договор на Русенски университет "Ангел Кънчев" с № BG05M2OP001-2.009-0011-C01, „Подкрепа за развитието на човешките ресурси в областта на научните изследвания и иновации в Русенски университет "Ангел Кънчев", финансиран по Оперативна програма „Наука и образование за интелигентен растеж“ 2014-2020”, съфинансирана от Европейския социален фонд на Европейския съюз“.

Изследванията са подкрепени по договор на Русенски университет "Ангел Кънчев" ФНИ 2019-РУ-03.

REFERENCES

Algayyim, S., Wandelab, A., Yusaf, T., Al-Lwayzy, S., Hamawandc, I. (2018). *Impact of butanol-acetone mixture as a fuel additive on diesel engine performance and emissions*. Fuel. Volume 227, Pages 118-126.

Iliev, S. (2018). *A Comparison of Ethanol, Methanol and Butanol Blending with Gasoline and Relationship with Engine Performances and Emissions*. Proceedings of the 29th International DAAAM Symposium, pp.0505-0514.

Iliev, S. (2017). *Investigation of N-Butanol Blending with Gasoline using a 1-D Engine Model*. Special Session on Sustainable mobility solutions: vehicle and traffic simulation, on-road trials and EV charging.

Iliev, S. (2015). *A Comparison of Ethanol and Methanol Blending with Gasoline Using a 1-D Engine Model*. Procedia Engineering 100:1013-1022

Iliev, S. (2018). *Comparison of Ethanol and Methanol Blending with Gasoline Using Engine Simulation*. Biofuels - Challenges and opportunities.

Schindler, K-P. (2002). *Advances in Diesel Engine Technologies for European Passenger Vehicles*, US DOE. 8th Diesel Emissions Reduction Conference (DEER), San Diego, CA.

Kolesinska, B. & Fraczyk, J. & Binczarski, M. & Modelska, M. & Berlowska, J. & Dziugan, P. & Antolak, H. & Kaminski, Z. & Witońska, I. & Kregiel, D. (2019). *Butanol Synthesis Routes for Biofuel Production: Trends and Perspectives*. Materials. 12. 350. 10.3390/ma12030350.

Tigunova, O. & Shulga, S. & Blume, Y. (2013). *Biobutanol as an alternative type of fuel*. Cytology and Genetics. 47. 366-382. 10.3103/S0095452713060042.

Iliev S. (2014) *Simulation on single cylinder diesel engine and effect of compression ratio and EGR on engine performance and emissions*.//INTERNATIONAL VIRTUAL JOURNAL Machines, Technologies, Materials, No 8, pp. 11-13, ISSN 1313-0226.