

VLIV PŘÍSADY DIMETHYLKARBONÁTU NA KVALITU MOTOROVÝCH PALIV

KIZLINK J.

Vysoké učení technické, Fakulta chemická, Brno, e-mail: kizlink@fch.vutbr.cz

Dimethylkarbonát (DMC) je důležitou látkou používanou pro různé účely. DMC /616-38-6/ lze připravit reakcí oxidu uhličitého s metanolem [1], ale průmyslově se zatím vyrábí oxidační karboxylací methanolu (2,3). DMC má t.t. – 3 °C, t.v. 90 °C a s methanolem tvoří azeotrop (70 % DMC a 30 % MeOH). DMC je málo toxický, LD⁵⁰ (oral) min. 9 000 mg.kg⁻¹ (potkan), (dermal) min. 6 000 mg.kg⁻¹ (králík) a přepravuje se podle podmínek ADR/RID pod UN kódem 1161 ve třídě 3 jako hořlavina. V ČR a SR se nevyrábí a potřeba se kryje dovozem.

V poslední době je DMC využíván také jako přísada do motorových paliv [4–7] pro zlepšení hoření a tím i lepší kvalitu spalin hlavně u vznětových (diesel) motorů [7,8], ale také proti „klepání“ zážehových (otto) motorů [9,10] včetně zlepšení kvality a zvýšením hodnoty OČ.

Použitím DMC v naftě se potlačuje cyklizace uhlovodíků vedoucí ke tvorbě polycyklických struktur [11] a také se zlepšuje hoření směsi, které se stane rovnoměrnější [12]. Ze zjišťování vlivu DMC jako oksidizační přísady na hoření a výkon vznětových motorů a jeho vliv na fyzikální a chemické vlastnosti paliva vyplývá, že doba hoření je při vzplanutí palivové směsi delší, ale při hoření ve válci kratší, čím dochází ke rovnoměrnějšímu a lepšímu spálení paliva. Výzkum se dělal na motoru s motorovou naftou s nízkým obsahem síry s různým obsahem DMC. Obsah DMC v naftě byl v rozsahu asi od 3 % obj. a postupně až do 15 % obj. Měření spalovacích charakteristik a výdeje tepla v dieselovém motoru umožňuje přesně určit množství použitého DMC v palivu [12]. Použitím přísady DMC v naftě, jako látky s významným podílem chemicky vázaného kyslíku, se také významně snižují emise kouře a obsah CO a NOx plynů [13]. Zjišťoval se i nevhodnější poměr přísad v závislosti na vlastnostech směsi a to na rovnoměrnosti a rychlosti prohoření paliva, optimálního tlaku ve válci, spotřebě paliva, množství emisí a výkonu motoru v závislosti na odvodu spalin [14]. Zjišťována byla i rozpustnost přísad jako DMC a DME (dimethyletheru) v naftě při různých teplotách v rozsahu od –18 až do +30 °C, aby byla zjištěna i homogenita paliva, jejich vliv na hodnotu CČ a nastartování motoru [15].

Vliv přísady DMC na zážehový motor s použitím benzínu je obdobný jako u dieselových paliv. U motorů s elektronickým vstřikováním paliva při použití BA-90 (natural) s přísadou 4,7 % obj. DMC se zvýšilo OČ v průměru asi na hodnotu 93 a zdá se, že je to optimum [16]. Emise NO_x zde klesly až o 20 %, což je lepší než při použití přísady AdBlue (vodní roztok močoviny) a také i katalyzátor byl zde účinnější a funkční po delší dobu [17]. Přísada DMC v benzínu může také zčásti nahradit i antidetonační přísadu, účinek benzenu (který se z BA odstraňuje) a také alkoholů, přičemž z něj nevzniká formaldehyd nebo acetaldehyd [18]. Také i zde byl prováděn výzkum s ohledem na vlastnosti paliv s přísadou DMC. Našly se významné termodynamické vlastnosti u systému n-oktan-DMC v širokém rozsahu teplot a tlaků, jako jsou Gibsovy energie v přebytku molární entropie a molární entalpie, jako výsledek tlaku a teploty v postupném nárůstu tlaku až do hodnoty 25 MPa. Dále ještě isotermickou stlačitelnost, isobarickou roztažnost a vnitřní tlak, ze kterých vyplývá optimální směs DMC a oktanu [19]. Výhoda použití přísady DMC do motorových paliv je řešena společně s právě se rozvíjející kampaní přidávání biopaliv jako biolihu a bionafty do motorových paliv v rámci plnění nařízení EU, zatím v množství 2 % obj. a s postupným zvýšením až na 5,7 % obj., z ekonomických a ekologických důvodů [20]. Spotřební daň z motorových paliv přísada DMC neovlivní, zatím je to v Kč: CNG 2,35/m³, LPG a Propan-butan 3,93/m³, BA 11,84/l, NM 9,95/l.

Problematika přípravy DMC se nyní řeší i v rámci výzkumu „využití oxidu uhličitého pro průmyslové syntézy“, protože je ho jako

odpadu v ovzduší už asi 15 miliard tun. V případě realizace výroby DMC u nás by zatím do úvahy připadala technologie na bázi oxidu uhelnatého s využitím našich Cu-Pd katalyzátorů Cherox, jako je typ 40-30 nebo také typy 41-00 a 43-00. Také by zde byla i možnost využití přísady oxidů různých lanthanidů. Výrobní zařízení by ale bylo dost nákladné pro potřebu odolnosti proti vysoké koroziivnosti HCl a to z nikel-molybdenové oceli typu „hastelloy“. Co se týče využití oxidu uhličitého, tak do úvahy by připadaly hlavně objekty kvasných technologií, kde tento odpad vzniká ve velmi čisté formě. Příkladem je zde podnik Enviral a.s. Leopoldov v SR s kapacitou až 100 tisíc tun biolihu ročně, přičemž zde odpadá asi 40 tisíc tun prakticky čistého oxidu uhličitého. Protože se zde jedná o kvasný odpad, tak se (zatím) za něj poplatky neplatí. Problémem zpracování chemicky málo reaktivního oxidu uhličitého na DMC je ale vznik reakční vody, která obvykle rozloží použité katalyzátory zatím na bázi organokovových sloučenin nebo kovových aloxidů (Mg, Hg, Sn, Ti, Zn, Zr), a reakce se zastaví. Tohle se zatím někdy řeší přidáváním ethylenoxidu do reakční směsi, čím vznikne ethylenglykol, který se potom od DMC celkem snadno odstraní. Nové práce čínských a japonských vědců ale ukázaly, že lze pro tento účel použít i katalytické systémy na bázi kovových oxidů na křemičitých nebo zirkoničitých nosičích aktivovaných fosforečnými anionty. Potom lze tento proces i několikrát opakovat až do regenerace katalyzátoru. Problémem je zde také fakt, že uvedené práce jsou zatím pouze předmětem několika patentů bez uvedení detailů a tak je lze pouze zčásti reprodukovat v našich laboratořích [20]. Zatím dodnes není známo, že by se DMC ve světě vyráběl tímto způsobem v průmyslovém rozsahu, ale budoucnost nás možná i překvapí. DMC se v zemích „Višegrádské čtyřky“ zatím nevyrábí a potřeba menšího množství pro jiné účely se zatím všude řeší dovozem.

Literatura

- [1] Yamazaki N., Nakahama S.: Ing. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 18, 249 (1979)
- [2] Romano U., Tesei R., Mauri M.M., Rebora P.: Ing. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19, 396 (1980)
- [3] Lee M.Y., Park D.Ch.: Stud. Surf. Sci. Catal. 66, 631 (1991)
- [4] Pacheco M.A., Marshall C.L.: Energy Fuels 11, 2 (1997)
- [5] Akagawa H., Miyamoto T., Harada A.: Soc. Automot. Eng. SP 1999, 1444
- [6] Ogawa H., Nabi M.N., Minami M., Miyamoto N.: Soc. Automot. Eng. SP 2000, 1549
- [7] Miyamoto N., Ogawa H., Obata K., Cao G.H.: JSAE Review 19, 154 (1998)
- [8] Yoshimura M., Yoshi T., Shimizu K.: JP (12) 336,379 (2000), CA 134, 19 226 (2001)
- [9] Fang Y., Xiao W., Lu W.: Xiandai Huagong 18, 20 (1998), CA 129, 318 417 (1998)
- [10] Komiya K.: JP (13) 19,979 (2001), CA 134, 118 215 (2001)
- [11] Kitagawa H., Murayama T., Tosaka S.: Soc. Automot. Eng. SP 2001, 1632
- [12] Zhang G., Huang Z.: Ranshao Kexue Yu Jishu 8, 385 (2002), CA 138, 371 362 (2003)

- [13] Huang Z., Jiang D.: Ranshao Kexue Yu Jishu 9, 453 (2003), CA 141, 91 515 (2004)
- [14] Cheung C.S.: 4-th Asia-Pacific Conf., 289, Nanjing (RC) 2003, CA 142, 300 536 (2005)
- [15] Zhao X., Ren M., Liu Z.: Fuel 84, 2380 (2005), CA 144, 194 869 (2006)
- [16] Song C., Guo Z.: Ranshao Kexue Yu Jishu 10, 295 (2004), CA 142, 282 479 (2005)
- [17] Dong S., Song C.: Ranshao Kexue Yu Jishu 11, 350 (2005), CA 144, 375 269 (2005-6)
- [18] Song C., Dong S.: Ranshao Kexue Yu Jishu 11, 303 (2005), CA 144, 375 267 (2005-6)
- [19] Lugo L., Comunas M.J.P., Lopez E.R., Garcia J.: Can. J. Chem. 81, 840 (2003)
- [20] Kizlink J.: Chemické Listy 102 (S) 971 (2008)

Abstract: _____

INFLUENCE OF DIMETHYL CARBONATE AS ADDITIVE FOR MOTOR FUELS

Summary: The preparation of dimethyl carbonate as additive for motor fuels and its influence on the operation of igniting and diesel engines are here presented and some differences are discussed.

Key words: DMC, Dimethyl carbonate, engine motor fuels