


Výpočet a verifikace teploty vzplanutí multikomponentních roztoků alternativních paliv

 28.08.2018

Calculation and verification of ignition temperature of multi-component solutions of alternative fuels

Tereza Zahálková¹, Jan Skřínský^{2*}

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

² Výzkumné 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

alternativní paliva

teplota vzplanutí

výpočty

verifikace

Přijat k publikování 29. 3. 2018

Abstrakt

Předmětem předkládaného článku je predikce a detailní analýza hodnot bodu vzplanutí vybraných, roztoků alternativních paliv v kapalném skupenství využitím studií principiálně různých termodynamických modelů. Porovnání křivek predikovaných hodnot s výsledky studií analogických látek a změřenými experimentálními daty použitím principiálně různých metod výpočtu aktivitních koeficientů. Je proveden popis odchylek výsledků mezi jednotlivými modely založená na výsledcích podpořených změřenými daty dvou typů binárních roztoků - ideálně mísitelné (příklad metanolu a propan-1-olu) a neideálně mísitelné (příklad metanolu a butan-1-olu) alkoholů.

Klíčová slova: aktivitní koeficient, teplota vzplanutí, LeChatelierova rovnice, Antoineova rovnice, Wilson, NRTL, UNIQUAC

Abstract

The subject of the present article is the prediction and detailed analysis of the flash point values of selected, solution of alternative fuels in the liquid state using studies of principally different thermodynamic models. Comparison of predicted value curves with results of analogue studies and measured experimental data using principally different activity coefficient calculations. Discussion of results deviation between individual models based on the results of supported by measured data from two types of solutions - ideal binary mixture (example of methanol and propane-1-ol) and nonideal mixture (example of methanol and butane-1-ol) alcohols.

Keywords: activity coefficient, flash point, Le Chatelier's equation, Antoine's equation, Wilson, NTRL, UNIQUAC

1. Úvod

1.1 Energetika

V současnosti existuje celosvětová poptávka po vývoji energeticky účinných, ekonomických a environmentálně šetrných procesů pro udržitelnou výrobu kapalných alternativních paliv pro náhradu chemických sloučenin, které vznikají z ropy [1]. Paliva na bázi čistých alkoholů, jako je metanol a etanol jsou testovány pro motory se vznětovým i zážehovým zapalováním, protože mají fyzikálních a spalovací vlastnosti podobné naftě a benzínu [2]. Kromě čistých látek jsou testovány směsi paliv na bázi čistých alkoholů kombinovaných v různých poměrech s naftou a benzínem [3].

1.2 Bezpečnost

Teplota vzplanutí je nejnižší teplota zkušební dávky korigovaná na barometrický tlak 101,3 kPa, při které aplikace zdroje zapálení způsobí, že se páry ze zkušební dávky vzplanou a plamen se rozšíří napříč povrchem kapaliny za specifikovaných podmínek zkoušky. Hodnoty teploty vzplanutí mohou být použity v lodní dopravě, při skladování, manipulaci a v bezpečnostních předpisech jako klasifikační vlastnost pro definici „hořlavých materiálů“. Hodnota teploty vzplanutí může indikovat přítomnost vysoce těkavého materiálu v relativně netěkavém nebo nehořlavém materiálu a zkoušení teploty vzplanutí může být předběžným krokem k dalšímu zkoumání složení neznámých materiálů [4].

2. Předchozí studie

Na základě teoretické studie za použití modelu predikce teploty vzplanutí binárních roztoků alkoholů ve vodě, provedl Horng-Jang Liaw v roce 2002 experimentální měření, při kterém studoval roztoky těchto látek: voda, metanol, etanol, n-isopropan-1-ol, izopropylalkohol. Při výpočtech využil kombinaci Le Chatelierovy rovnice, standardní Antoineovy rovnice pro výpočet tlaku nasycených par a Wilsonovy, NTRL a UNIQUAC pro výpočet aktivitních koeficientů [5]. Wickey publikoval studii bodu vzplanutí pro mísitelné sloučeniny alkoholů a ropy [6]. Catoire a Paulmer v roce 2006 studovali zcela mísitelné sloučeniny alkoholu a vody [7]. Na jejich studii navázal McGovern, který stanovoval body vzplanutí směsí kyslíkatých a uhlovodíkových rozpouštědel s destilovanou ropou [8]. Dále byla publikovaná studie pro výpočet a experimentální studie teploty vzplanutí organických směsí obsahující alkoholy dle [9]. V této studii byla mj. studovaná také směs propan-1-ol a pentan-1-ol. Předmětem práce je predikce a detailní analýza hodnot bodu vzplanutí vybraných směsí dvou primárních alkoholů v kapalném skupenství využitím studií principiálně různých termodynamických modelů.

4 Výpočtová procedura

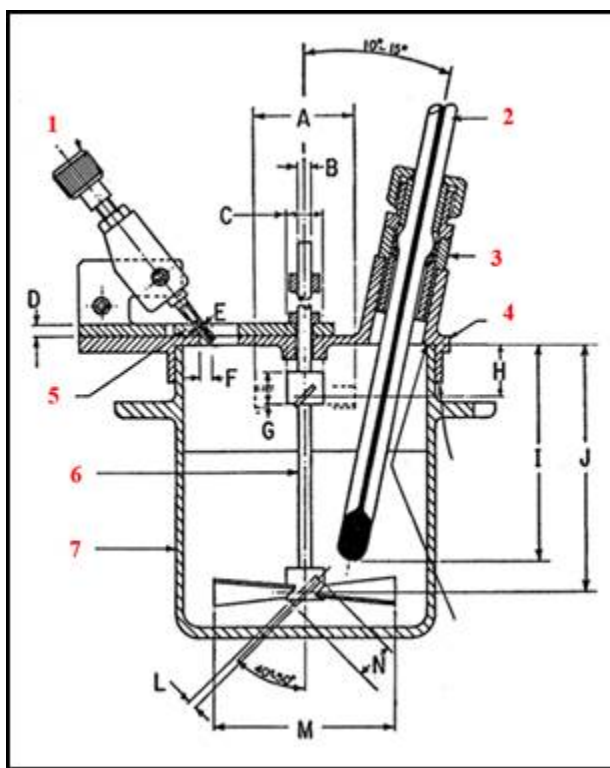
Pro výpočet teploty vzplanutí roztoku látek je použita kombinace LeChatelierovy rovnice, standardní Antoineovy rovnice (korelační rovnice pro teplotní závislost tenze nasycených par) se semiempirickou Wilsonovou, NTRL (Non-Random Two Liquid) a UNIQUAC (UNiversal QUAsiChemical) rovnicí pro výpočet aktivitních koeficientů

charakterizujících ne ideality hořlavé kapaliny a reprezentaci údajů o rovnováze systému kapalina-pára. Wilsonova rovnice využívá tzv. lokální objemové zlomky. Roztok není nahodilý, nýbrž centrální molekula si "vybírá" své sousedy podle síly interakce. Typ molekuly v roztoku popisují dva adjustabilní parametry. Je vhodná zejména pro velmi neideální avšak mísitelné roztoky. NRTL rovnice využívá myšlenku lokálního složení. Význam parametrů je podobný jako u Wilsonovy rovnice. Tuto rovnici však lze aplikovat i na omezeně mísitelné roztoky. UNIQUAC slouží k přesnější charakterizaci velikosti molekul využitím tzv. van der Walsových objemů a povrchů určených z geometrie molekul. Typ molekuly v roztoku popisují dva strukturní parametry. Procedura výpočtu a parametry látek jsou podrobně popsány v článku [10].

3. Zkušební zařízení a metoda

3.1 Zkušební zařízení

Hodnoty teploty vzplanutí nejsou konstantní fyzikálně-chemické vlastnosti zkoušených materiálů. Jsou funkcí konstrukce přístroje, stavu použitého přístroje a prováděného pracovního postupu. Proto je nutné normalizovat podmínky, za kterých bude teplota vzplanutí stanovována. Experimenty byly prováděny ve zkušebním zařízení: přístroj pro stanovení bodu vzplanutí hořlavých kapalin dle Abela, typ AB-5 (EN ISO 13 736, ISO 1516, IP 170), vyrobeného společností Petrotest SRN v souladu s ČSN EN ISO 13736 [4]. Přístroj je určený pro měření bodů vzplanutí v rozsahu od -18 °C do +71 °C. Schematické znázornění celého použitého systému je uvedeno na Obr. 1.



Obrázek 1: Zkušební zařízení pro stanovení teploty vzplanutí

Zkušební zařízení na Obr. 1 se skládá ze: 1) zapalovacího zařízení, 2) teploměru, 3) adaptéru teploměru, 4) víčka, 5) clony, 6) míchadla, 7) zkušebního kelímku.

3.2 Zkušební metoda

Zkušební vzorek se nalije do zkušebního kelímku přístroje AB-5 a zahřívá se tak, aby se jeho teplota za stálého míchání konstantně zvyšovala (1,5 °C/min.). Zapalovací zařízení se v pravidelných teplotních intervalech nasměruje otvorem

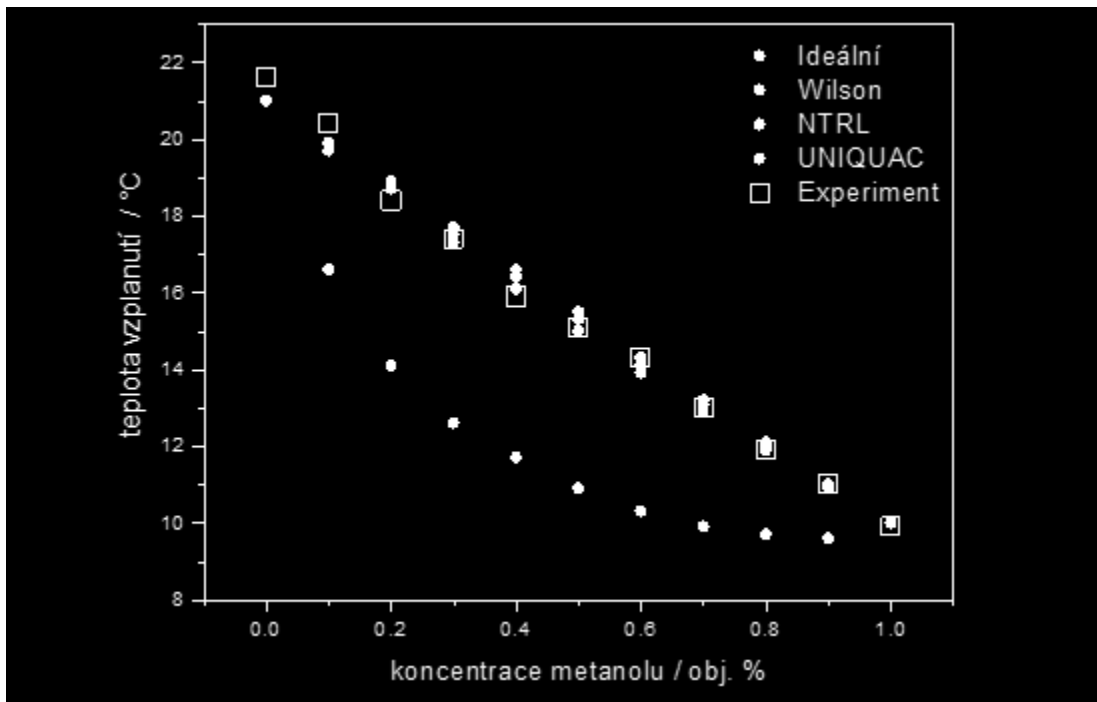
víčka do zkušební kelímku a současně se přerušuje míchání. Nejnižší aplikace, při které aplikace zapalovacího zařízení způsobí vzplanutí par zkušební vzorku a rozšíření plamene po povrchu kapaliny, se zaznamená jako bod vzplanutí při atmosférickém tlaku okolí. Tato teplota se pomocí rovnice $T_c = T_0 + 0,05(101,3-p)$, kde T_0 je bod vzplanutí při atmosférickém tlaku okolí, ve °C a p je atmosférický tlak, v kPa. Teplota vzplanutí byla odečtena z teploměru zkušební kelímku (IP 74C) se jmenovitým rozsahem -35 °C až +70 °C, hodnotou dílku 0,5 °C a s největší dovolenou chybou 0,5 °C pod 0 °C a 0,2 °C nad 0 °C. Teplota topné nádoby byla odečtena z teploměru pro nízké teploty (IP 75C) se jmenovitým rozsahem -30 °C až +80 °C, hodnotou dílku 0,5 °C a s největší dovolenou chybou 0,5 °C [4].

3.3 Zkoušené látky

Pro experimentální měření byly použity vybrané alkoholy: metanol (≥ 99,8 %, PENTA s.r.o.), etanol (≥ 99,9 %, PENTA s.r.o.), propan-1-ol (≥ 99,5 %, PENTA s.r.o.), butan-1-ol (≥ 99,8 %, PENTA s.r.o.), pentan-1-ol (≥ 99,0 %, SIGMA-ALDRICH s.r.o.) [11-15].

4. Výsledky

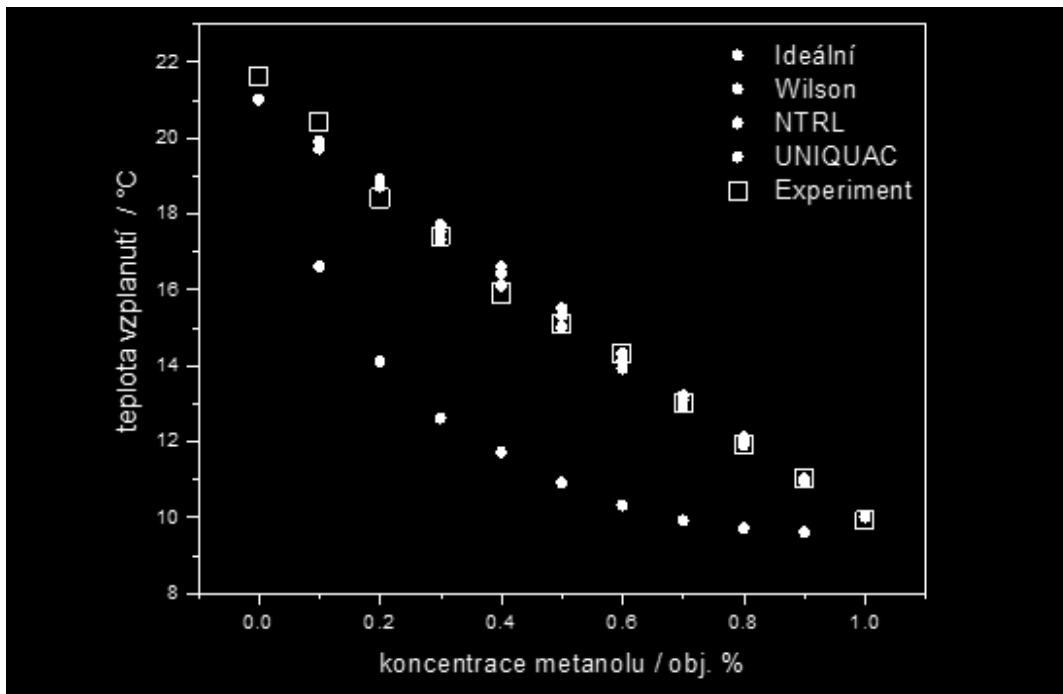
V práci jsou zkoušeny dva typy binárních roztoků: ideálně mísitelný (příklad metanolu a propan-1-olu) a neideálně mísitelný (příklad metanolu a butan-1-olu) alkoholů. Na obou typech příkladů jsou prezentovány prediktivní možnosti Wilsonova, NTRL a UNIQUAC semiempirického modelového vztahu, které jsou porovnány s modelem ideální kapaliny a s experimentálně získanými hodnotami teplot vzplanutí. Výsledky jsou prezentovány formou obrázků 2-3.



Obrázek 2: Porovnání FP metanolu a propan-1-olu se vzduchem s modelem ideálního a neideálního plynu (vyjádřeného Wilsonovou, NTRL a UNIQUAC rovnicí)

Obrázek 2 popisuje predikce teplot vzplanutí pro směsi alkoholů metanol a propan-1-ol s experimentálně stanovenými hodnotami. Jedná se o neideální avšak mísitelné směsi s téměř ideálním lokálním složením (podobně jako např. roztok metanolu a etanolu). Měření byla prováděna v rozmezí koncentrací 0,0 < x < 1,0 (x je koncentrace v obj. %). Pro hodnotu čistého propan-1-ol jsou predikce použitím jak ideální, tak neideální kapaliny stejné (21,0 °C), hodnotou nižší než experimentálně změřená data. V rozmezí koncentrací 0,2 < x < 0,5 jsou predikce nad hodnotami experimentálními.

NTRL v tomto intervalu nadhodnocuje výsledek ze všech použitých modelů nejvíce. V rozmezí koncentrací $0,3 < x < 0,8$ je trend predikcí téměř identický: nejvyšší hodnotu poskytuje NTRL, o něco nižší hodnotu Wilson a méně než Wilson ideální plyn. Naproti tomu v kontrastu s výsledky těchto tří modelů, v rozmezí koncentrací $0,1 < x < 0,9$ poskytuje model UNIQUAC velice odlišné výsledky, podstatně nižší než uvedené modely. Pro hodnotu čistého metanolu jsou predikce použitím jak ideální, tak neideální kapaliny opět stejné ($10,0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Z uvedeného vyplývá, že pro daný roztok látek, lišící se o dva atomy uhlíku v molekule je prediktivní kapacita modelu UNIQUAC podstatně nižší než použití Wilsona, NTRL a modelu ideální kapaliny.



Obrázek 3: Porovnání FP metanolu a butan-1-olu se vzduchem s modelem ideálního a neideálního plynu (vyjádřeného Wilsonovou, NTRL a UNIQUAC rovnicí)

Obrázek 3 popisuje predikce teplot vzplanutí pro roztok alkoholů metanol a butan-1-ol s experimentálně stanovenými hodnotami. Jedná se o neideální nedokonale mísitelné roztoky s téměř neideálním lokálním složením (podobně jako např. roztok metanolu a petan-1-olu). Měření byla prováděna v rozmezí koncentrací $0,0 < x < 1,0$ (x je koncentrace v obj. %). Pro hodnotu čistého butan-1-ol jsou predikce použitím jak ideální, tak neideální kapaliny stejné ($37,0\text{ }^{\circ}\text{C}$), hodnotou nižší než experimentálně změřená data. V rozmezí koncentrací $0,1 < x < 0,8$ jsou predikce modelů NTRL a ideální kapaliny identické a nad hodnotami experimentálními. S rostoucí koncentrací metanolu se tyto predikce postupně blíží hodnotám experimentálními. NTRL v tomto intervalu nadhodnocuje výsledek ze všech použitých modelů nejvíce. V rozmezí koncentrací $0,2 < x < 0,4$ je trend predikcí Wilson a UNIQUAC téměř identický: vyšší hodnotu poskytuje UNIQUAC, o něco nižší hodnotu Wilson, kdy hodnota experimentální leží přibližně mezi hodnotami UNIQUAC a Wilson. V rozmezí koncentrací $0,5 < x < 0,7$ a v hodnotě $0,9$ poskytují experimentální výsledky nekonzistentní hodnoty a vykazují odchylku od trendu z rozmezí koncentrací $0,0 < x < 0,4$; $0,8$ a $1,0$. V těchto hodnotách poskytuje model UNIQUAC velice blízké výsledky experimentálním hodnotám, než ostatní modely. Pro hodnotu čistého metanolu jsou predikce použitím jak ideální, tak neideální kapaliny opět stejné ($10,0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Z uvedeného vyplývá, že pro daný roztok látek, lišící se o tři atomy uhlíku v molekule je prediktivní kapacita modelu UNIQUAC podstatně vyšší než použití NTRL a modelu ideální kapaliny. V intervalu koncentrací $0,0 < x < 0,4$, pak podobnou prediktivní kapacitu jako Wilson.

5. Závěr

Hlavním zaměřením tohoto příspěvku je kvantifikovat teplotu vzplanutí zkoušených binárních směsí alkohol-alkohol.

Měřením byly stanoveny body vzplanutí v maximálním rozmezí objemů $0,0 < x < 1,0$ změřených při atmosférickém tlaku. Analýza sledovaných záznamů vedla k identifikaci více než 50 teplot vzplanutí měřených v souladu s metodou ČSN EN ISO 13736. Byla získána rozsáhlá sada teplot vzplanutí umožňující systematické doplnění stávajících studií. Prezentované hodnoty teploty vzplanutí mohou být prakticky využity pro vyloučení vzniku účinných zdrojů iniciace obzvláště v případech, kdy teplota iniciačního zdroje bude blízká teplotě vzplanutí za podmínek podobných laboratorním.

6. Budoucí studie

Budoucí studie jsou zaměřeny na kvantifikaci teplot vzplanutí chemicky složitějších, ternárních roztoků alkoholů v rozsahu daném možnostmi experimentálního zařízení, tj. počáteční teploty od -18 °C do $+71\text{ °C}$.

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.

8. Literatura

[1] ÇELIK, M. Bahattin; ÖZDALYAN, Bülent; ALKAN, Faruk. The use of pure methanol as fuel at high compression ratio in a single cylinder gasoline engine. *Fuel* [online]. 29 October 2010, vol. 90, s. 1591-1598 [cit. 2018-03-25]. DOI: doi:10.1016/j.fuel.2010.10.035. ISSN 0016-2361.

[2] BALKI, Mustafa Kemal; SAYIN, Cenk. The effect of compression ratio on the performance, emissions and combustion of an SI (spark ignition) engine fueled with pure ethanol, methanol and unleaded gasoline. *Energy* [online]. 2014, vol. 71, s. 194-201 [cit. 2018-03-24]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.04.074>. ISSN 0360-5442.

[3] ZHEN, Xudong; WANG, Yang. An overview of methanol as an internal combustion engine fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2015, vol. 52, s. 477-493 [cit. 2018-03-24]. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.083>. ISSN 1364-0321. ISSN 1364-0321.

[4] ČSN EN ISO 13736. *Stanovení bodu vzplanutí – Metoda uzavřeného kelímku podle Abela*. MV GR HZS ČR, 2013.

[5] LIAW, Horng-Jang; CHIU, Yi-Yu . The prediction of the flash point for binary aqueous-organic solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2003, vol. A101, s. 83-106.

[6] WICKEY, R.O.; CHITTENDEN, D.H. Estimation of closed cup flash point of combustible solvent blends. *Hydrocarb.* 1963, vol. 42, no. 6, s. 157.

[7] CATOIRE, L.; PAULMIER, S. Process. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2006, vol. 35, no. 9.

[8] MCGOVERN, J.L. Method for Estimating the Flash Points of Coating Mixtures of Oxygenated and Hydrocarbon Solvents and Petroleum Distillates. *Journal of Coats Technol.* vol. 12, no. 39, s. 64.

[9] Nanobala. *Propan-1-ol* [online]. 2017 [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <http://www.isopropan-1-ol.cz/index.htm>.

[10] SKŘÍNSKÝ, Jan ...[et al.] . Flashpoint Prediction for Binary Mixtures of Alcohols with Water in Order to Improve their Safety. *Chemical Engineering and Technology* [online]. 2015, vol. 38, no. 4, s. 727-733 [cit. 2018-03-28]. DOI: DOI: 10.1002/ceat.201400663.

- [11] *Bezpečnostní list: Methylalkohol* [online]. PENTA, 2017 [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/m/bezplist_71.pdf.
- [12] *Bezpečnostní list: Ethanol* [online]. PENTA, 2017 [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/e/bezplist_31.pdf.
- [13] *Bezpečnostní list: Propan-1-ol* [online]. PENTA, 2017 [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/i/bezplist_124.pdf.
- [14] *Bezpečnostní list: n-butylalkohol* [online]. PENTA, 2017 [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/b/bezplist_4.pdf.
- [15] *Bezpečnostní list: 1-pentanol* [online]. SIGMA-ALDRICH, 2017 [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COfAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/39/398268/398268-BULK_SIAL.pdf.

Vzorová citace

ZAHÁLKOVÁ, Tereza; SKŘÍNSKÝ, Jan. Výpočet a verifikace teploty vzplanutí multikomponentních roztoků alternativních paliv. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online]. 2018, roč. 11, č. 2. Dostupný z: <https://www.bozpinfo.cz/josra/vypocet-verifikace-teploty-vzplanuti-multikomponentnich-roztoku-alternativnich-paliv>. ISSN 1803-3687.

Autor článku:

[Tereza Zahálková](#)

[Ing. Jan Skřínský, Ph.D.](#)