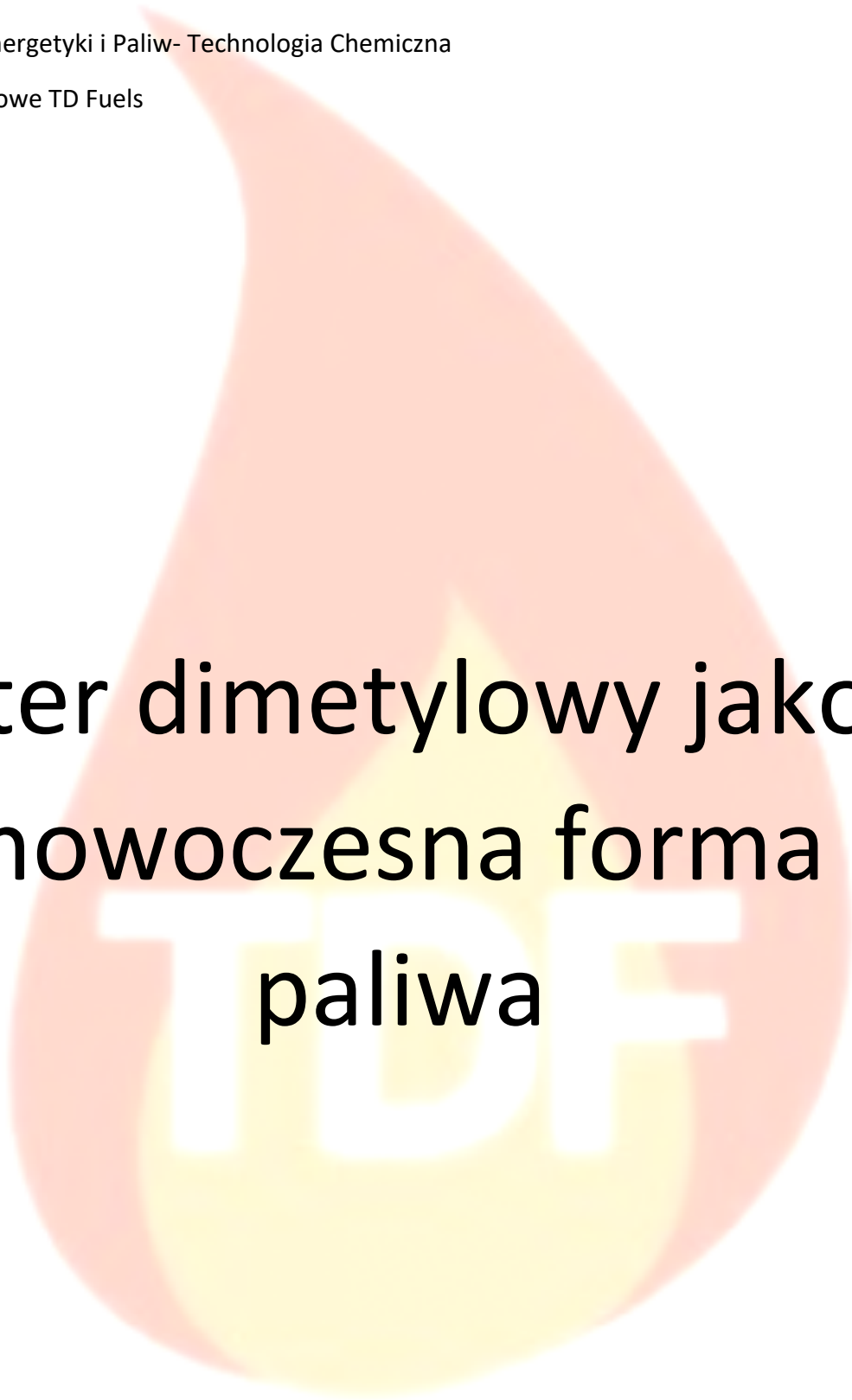


Wiktoria Witkowicz

Akademia Górniczo- Hutnicza w Krakowie

Wydział Energetyki i Paliw- Technologia Chemiczna

Koło Naukowe TD Fuels



Eter dimetylowy jako nowoczesna forma TD F paliwa

Spis treści

NOMENKLATURA

1. Wprowadzenie

2. Charakterystyka substancji

3. Otrzymywanie

3.1 Metoda bezpośredniej konwersji

3.2 Metoda dehydratacji metanolu

4. Porównanie DME do LPG

5. Zastosowanie DME jako podstawowego składnika mieszanki paliwowej. Porównanie do oleju napędowego

5.1 Liczba cetanowa

5.2 Lepkość i smarowność

5.3 Wartość opałowa i utlenienie cząsteczki

5.4 Temperatura samozapłonu

5.5 Emisja NO_x, CO i CO

5.6 Budowa cząsteczki

6. Zastosowanie DME jako domieszki w zasilaniu silników SI

7. Podsumowanie i wnioski

8. Bibliografia

NOMENKLATURA

CI (compression ignition)	silnik o zapłonie samoczynnym
DME (di-methyl ether)	eter dimetylowy
HC (hydrocarbon)	węglowodory
PM (particulate matter)	pył zawieszony
GPW (global warming potentials)	potencjał globalnego ocieplenia
LPG (liquefied petroleum gas)	gaz płynny
SI (sparkignition)	silnik o zapłonie iskrowym
LC (liczba cetanowa)	wskaźnik zdolności olejów napędowych do samozapłonu, zależy od ich składu chemicznego [14]
Zwłoka/ opóźnienie zapłonu	czas, jaki upływa od momentu podania dawki paliwa w silniku wysokoprężnym z hydraulicznym systemem wtrysku paliwa do momentu wystąpienia samozapłonu [13]

1. WPROWADZENIE

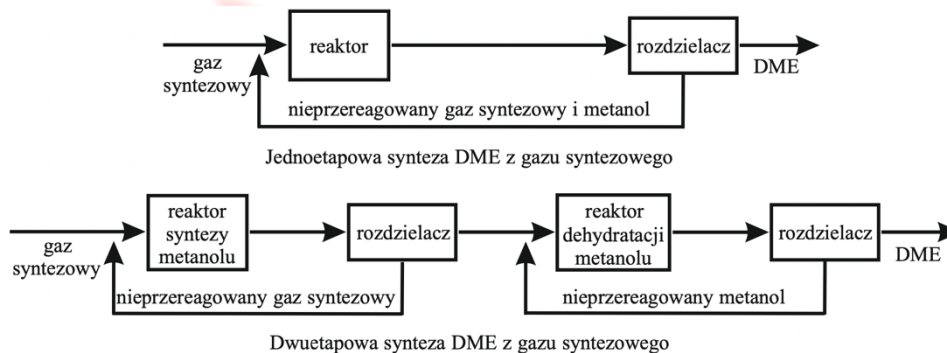
Według Polskiej Organizacji Przemysłu i Handlu Naftowego w 2020 r. krajowa konsumpcja na paliwa płynne wyniosła odpowiednio 5 965 tys. m³ benzyny i 20 703 tys.m³ oleju napędowego [22]. Produkowane są one z konwencjonalnych paliw kopalnych, przez co cechują się sporą emisją ditlenku węgla do atmosfery, tym samym przyczyniając się do globalnego ocieplenia. Ponadto, w ostatnich latach można zaobserwować znaczący wzrost cen tych surowców. Między innymi, z tych powodów, szuka się alternatyw dla tych paliw. Jedną z możliwości jest rozpoczęcie wykorzystywania na szeroką skalę eteru dimetylowego (ang. di-methyl ether, DME). Obecnie w krajach takich jak Chiny, czy Szwecja opracowano minibusy, a także lekkie i ciężkie ciężarówki napędzane DME, które były testowane w normalnych warunkach jazdy. Testy te zakończyły się sukcesem.

2. Charakterystyka substancji

Jest to najprostszy związek organiczny z rodziny eterów o wzorze $H_3C-O-CH_3$. Jest on stabilny chemicznie, a przy tym reaguje tylko w konkretnych warunkach, co znacznie zwiększa zakres jego zastosowania [2]. W standardowych warunkach atmosferycznych jest on bezbarwnym gazem, który pod ciśnieniem $>0,5$ MPa ulega kondensacji do fazy ciekłej i w takiej formie mógłby stanowić substytut ON do silników wysokoprężnych [7]. Jednak, z racji że ma znacznie mniejszą gęstość i lepkość niż olej napędowy, może mieć negatywny wpływ na elementy ruchome silnika takie jak pompy czy tłoki, a także mógłby powodować wycieki ze zbiorników paliwa. Ponadto, mimo że sam w sobie jest nietoksyczny i przyjazny dla środowiska (nie jest gazem cieplarnianym), to ma negatywny wpływ na elastomery w uszczelkach silnika, a więc przy długotrwałym kontakcie będzie je uszkadzał [2,7]. Gazowy eter cechuje się zdecydowanie większą gęstością niż powietrze (bezwzględna gęstość par eteru $2,06$ kg/m³) przez co nie należy pracować z nim w zamkniętych pomieszczeniach bez odpowiedniej wentylacji [2,4]. Przy stężeniu nieprzekraczającym 10% objętościowych jest on praktycznie bezwonny, jednak powyżej tej wartości zapach staje się bardziej intensywny. Przy długotrwałej ekspozycji na wyższe stężenia ma lekkie działanie narkotyczne i drażniące na oczy [2,4,15]. DME ma szerokie granice palności i podobnie jak gaz ziemny spala się niebieskim płomieniem, którego natężenie i widoczność są ważnym wskaźnikiem bezpieczeństwa paliwa [7].

3. OTRZYMYWANIE

Eter dimetylowy można wytwarzać za pomocą bezpośrednich lub pośrednich metod syntezy z różnych surowców takich jak węgiel, ropa naftowa, czy biomasa [5]. Produkuje się go głównie metodą dehydratacji metanolu, jednak rozważane są inne rozwiązania, które docelowo będą używane w produkcji przemysłowej. Przede wszystkim, brane jest pod uwagę wytwarzanie DME z gazu syntezowego, czyli mieszaniny wodoru i tlenku węgla (II). Ponadto, istnieje możliwość produkcji atrakcyjnego ekologicznie bio-DME, które jest produkowane jedynie ze źródeł odnawialnych. Aktualnie jest to jednak zdecydowanie mniej opłacalne ekonomicznie w porównaniu do produkcji oleju napędowego [7]. Obecnie brane są pod uwagę dwie metody otrzymywania DME [7,8]. Metoda bezpośredniej konwersji (jednoetapowa) i metoda pośrednia poprzez dehydratację metanolu (dwuetapowa). Schematy ideowe tych metod znajdują się na rys.1



Rys. 1- Otrzymywanie eteru dimetylowego z gazu syntezowego w procesie jedno- i dwuetapowym [20]

Pierwszym etapem obydwu procesów jest przekształcenie substratów w gaz syntezowy, najczęściej poprzez reforming gazu ziemnego parą wodną, a w przypadku węgla, ropy naftowej, czy biomasy – za pomocą częściowego utleniania poprzez zgazowanie czystym tlenem. Należy zauważyć, że gaz syntezowy, z którego jest wytwarzany metanol, to mieszanina wodoru, tlenku węgla (II) i tlenku węgla (IV), która może zawierać także zanieczyszczenia takie jak metan [2,7,8,4]. W metodzie pośredniej drugim etapem jest synteza metanolu przy pomocy katalizatora miedziowego, a następnie przeprowadzana jest reakcja odwodnienia metanolu do DME z katalizatorami na bazie tlenku glinu. W endotermicznej reakcji odwodnienia z dwóch cząsteczek metanolu powstaje jedna cząsteczka eteru i jedna cząsteczka wody. Schemat tej reakcji jest przedstawiony na rysunku 2. Dla metody bezpośredniej te etapy zachodzą w tym samym czasie, w jednym reaktorze. Ostatni krok to oczyszczanie surowego produktu, który może zawierać nieznaczne ilości metanolu i wody [4]. Zarówno z punktu widzenia kosztów produkcji, a także wydajności procesu, synteza DME bezpośrednio z gazu syntezowego może być najkorzystniejszym sposobem dla przemysłowej skali produkcji. Ponadto, zaletą tej metody jest fakt, że eter może być wytwarzany w elektrowniach węglowych lub zakładach przemysłowych, które są zlokalizowane blisko obszarów miejskich. Ciepło uzyskane z procesu produkcyjnego mogłoby zostać użyte do ogrzewania lub podgrzewania wody użytkowej [4].



Rys. 2- Reakcja dehydratacji metanolu z wytworzeniem DME [8]

4. Porównanie DME do LPG

Z Tabeli 1. wynika, że DME ma podobne właściwości do składników wchodzących w skład LPG. Mimo to, należy zwrócić uwagę, na różnicę wartości opałowej, która wpływa na niekorzyść eteru. Świadczy to, że wtrysk paliwa musi być odpowiednio dłuższy, aby zapewnić taką samą ilość energii w procesie spalania, co nie jest korzystne ekonomiczne [23]. Drugą różnicą jest wyższa temperatura wrzenia propanu, który wchodzi w skład LPG. Skutkiem tego będzie wolniejsze odparowanie paliwa z cylindrów, a tym samym zwiększy się opóźnienie zapłonu. Jednak, z racji że temperatura przy sprężaniu powietrza w cylindrach wynosi około 700-900°C nie jest to własność, która wpływa negatywnie na spalanie i emisję spalin.

Tab 1. Porównanie własności chemicznych i fizycznych DME, Diesla i głównych składników LPG (30% propan i 70% butan) [2]

	DME	DIESEL	PROPAN	BUTAN
WZÓR CHEMICZNY	CH ₃ -O-CH ₃	-	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
LICZBA CETANOWA	55-60	40-55	5	-
TEMPERATURA WRZENIA [°C]	-25	150-380	-42	-0.5
GĘSTOŚĆ CIECZY (W T= 20°C) [KG/M³]	668	800-840	501	610
LEPKOŚĆ (W T= 25°C) [KG/M³]	0.12- 0.15	2-4	0.2	0.2
WARTOŚĆ OPAŁOWA [MJ/KG]	28,8	43	46,5	45,4

5. ZASTOSOWANIE DME JAKO PODSTAWOWEGO SKŁADNIKA MIESZANKI PALIWOWEJ

5.1 Liczba cetanowa

W silnikach wysokoprężnych określa ona właściwości samoczynnego zapłonu mieszanki paliwowej. W przypadku DME jej wartość mieści się w przedziale od 55 do 60, co jest zdecydowanie wyższym zakresem niż w przypadku oleju napędowego. W związku z tym można spodziewać się szybszego odparowania paliwa z cylindrów, a także krótszego czasu spalania pierwotnej mieszanki paliwowej, co sprawia że eter wypada pod tym względem korzystniej niż ON. Dodatkowo, niska temperatura wrzenia DME wspomaga szybsze mieszanie się powietrza wraz ze wstrzykniętym paliwem, co powoduje znaczne przyspieszenie zapłonu, które odgrywa ważną rolę w określaniu parametrów spalania i emisji spalin. [2] Ponadto, w jednym z badań, udowodniono, że wpływa on na płynniejszą pracę silnika, przy niższym poziomie hałasu, co pośrednio jest związane z wysoką liczbą cetanową [8]

5.2 Lepkość i smarowność

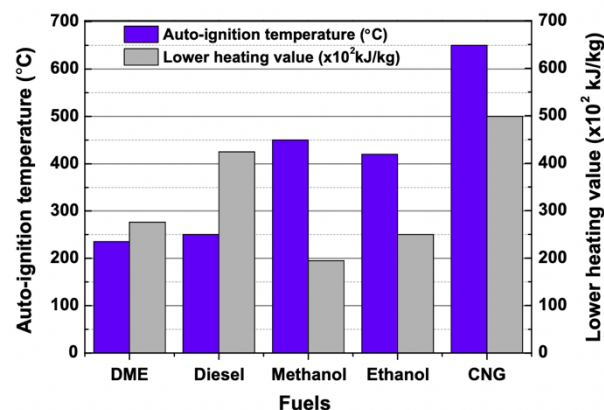
DME ma mniejszą lepkość i smarowność od oleju napędowego (tab.1), przez co może dochodzić do wycieków mieszanki paliwowej, a także do szybszego zużycia elementów silnika takich jak pompa podająca paliwo. Aby umożliwić bezproblemowe używanie DME jako zamiennika oleju napędowego należałoby znaleźć dodatki do mieszanki paliwowej, które nie wpływałyby na liczbę cetanową i temperaturę samozapłonu, a przy tym zwiększałyby lepkość i smarowność. W literaturze można znaleźć propozycje stosowania dodatków, takich jak Lubrizol, Hitec, Infineum R655, biodiesel i inne paliwa węglowodorowe.

5.3 Wartość opałowa i utlenienie cząsteczki

Duża zawartość tlenu w cząsteczce (ok. 34% masowych) odgrywa ważną rolę w przypadku spalania DME w komorze silnika. Wpływa to na obniżenie temperatury samozapłonu związku, ale również na redukcję emisji pyłów i związków stałych PM [7]. Z drugiej strony, bogate utlenienie powiązane jest z obniżeniem entalpii spalania do poziomu niższego niż w przypadku oleju napędowego, co powoduje, że wtrysk paliwa w takim silniku musi być odpowiednio dłuższy i większy objętościowo, aby dostarczyć tyle samo energii [7].

5.4 Temperatura samozapłonu

Temperatura samozapłonu (ang. auto-ignition temperature) jest jednym z podstawowych parametrów wpływających na prawidłowe działanie silnika wysokoprężnego. Ponadto, jest ona jednym z głównych czynników wpływających na spalanie w układzie CI [2]. W ww. silniku powietrze początkowo jest zasysane i gwałtownie sprężane w cylindrach, co powoduje zwiększenie panującej temperatury do zakresu 700-900°C. Pod koniec fazy zasysania następuje wtrysk paliwa i dochodzi do samozapłonu z racji wysokiej temperatury panującej w silniku [9]. Zimą, gdy zasysane powietrze jest znacznie ochłodzone, rozruch wspomagają świece żarowe, które przyspieszają osiągnięcie założonej temperatury niezbędnej do rozpoczęcia spalania. W porównaniu do ON, eter charakteryzuje się niższą temperaturą samozapłonu (Rys.3) jednak ściśle zależy ona od ciśnienia panującego w silniku (zmniejsza się wraz ze wzrostem ciśnienia) [7]. Co za tym idzie ze względu na niską temperaturę samozapłonu spalanie mieszanki DME- powietrze jest bardzo szybkie i możliwe bez zapłonu iskrowego, co jest głównym założeniem silnika CI [7].



Rys. 3 Porównanie temperatur samozapłonu oraz niższej wartości opałowej [2]

5.4 Emisja NO_x, CO i CO₂

Emisja tlenku węgla (II) ze spalania DME jest zwykle niższa w porównaniu do oleju napędowego. Spowodowane jest to niskim stosunkiem węgla do wodoru, brakiem bezpośrednich wiązań C-C (co przedstawione jest w tabeli 3.), ale także wysoką zawartością tlenu w cząsteczce eteru. Powoduje to bardzo dobre mieszanie paliwa z tlenem, ale także szybkie utlenianie do związków pośrednich. Zdarza się jednak, że emisja CO może przewyższać wartości, które są charakterystyczne dla ON. Spowodowane jest to warunkami, w których są przeprowadzane badania, ale także odmienną budową silników używanych do testów. Ponadto, wpływ na zwiększoną emisję może mieć różna objętość wtrysku, ponieważ trzeba dostarczyć więcej paliwa, aby dorównać ilości energii dostarczanej przez olej napędowy [2]. Mimo to DME mógłby być wykorzystywany w samochodach niskoemisyjnych, jednak aby spełniał on normę EURO 6d (na czas badań zawartych w bibliografii- ULEV) to należałoby

zastosować odpowiednio zaprojektowany system wtryskowy wraz z katalizatorem utleniającym [4,7,16]. W warunkach standardowych, emisja CO₂ jest porównywalna z silnikiem napędzanym ON lub CNG, zaś przy użyciu bio-DME emisja tlenku węgla (IV) jest niższa, aż o 95% w porównaniu z klasycznym paliwem do silników Diesla [21]. Badania nt. emisji NO_x są sprzeczne i niejednoznaczne. Obecnie, aby zmniejszyć poziom emisji tlenków azotu, rozważana jest optymalizacja wtrysku paliwa, użycie wtrysku wielokrotnego, a także zastosowanie selektywnych katalizatorów. Jednak, proces rozpylania, mieszania DME w postaci aerozolu z powietrzem, a także szybkość wtrysku nie zostały jeszcze wystarczająco zbadane

5.6 Budowa cząsteczki

Z przeprowadzonych dotychczas badań, które określają zastosowanie DME do użycia w silnikach wysokoprężnych, można wywnioskować, że jest on obiecującym paliwem alternatywnym dla silników, które nie mają zapłonu iskrowego. Spowodowane jest to nie tylko praktycznie bezdymnym spalaniem, ale także niską temperaturą samozapłonu co ściśle związane jest z budową jego cząsteczki (ok 34% tlenu; brak wiązania węgiel- węgiel). Dzięki braku wiązania C-C można spodziewać się znikomego powstawania i szybkiego utleniania cząstek stałych PM. Dodatkowo, brak bezpośrednich wiązań węglowych, wpływa na niską temperaturę wrzenia, która powoduje szybkie odparowanie DME w formie aerozolu z cylindrów silnika. W procesie spalania także jest ważna budowa związku eteru. W cząsteczce występują wiązania C-O, których energia jest zdecydowanie mniejsza od wiązania C-H, co ukazane jest w Tabeli 3. Powoduje to, że wiązania w DME pękają znacznie szybciej, co wpływa na krótsze opóźnienie zapłonu. W związku z tym możliwe jest, że mechanizm pirolizy rozpoczyna się łatwiej w stosunkowo niskich temperaturach [2,8].

Tab. 3 Porównanie energetyczne wiązań [2]

Typ wiązania	Liczba poszczególnych wiązań w DME	Energia wiązania [kJ/mol]
C-C	0	357.7
C-H	6	410.4
C-O	2	359.0
O-H	0	452.8

6. Wykorzystanie DME jako domieszki w zasilaniu silników SI

Eter dimetylowy nie może być samodzielnie stosowany jako paliwo do silników o zapłonie iskrowym. Powodem takiego stanu rzeczy jest fakt, że przy niskiej temperaturze samozapłonu łatwo dochodzi do spalania stukowego [4]. Nierównomierne, a nawet wybuchowe spalanie wiąże się nie tylko ze spadkiem osiągnięć silnika, ale także z jego uszkodzeniami takimi jak wypalenie tłoków, uszkodzenie głowicy, czy niszczenie elementów układu oczyszczania spalin [16]. Mimo to wykorzystując fakt, że prędkość spalania jest podobna do paliw węglowodorowych, możnaby spróbować użyć go jako domieszki do istniejących paliw [4]. W jednym z badań [19, 24] stwierdzono, że istnieje możliwość zastosowania DME jako domieszki do LPG w zakresie 30 % (zakres optymalny-17%). Aby sprostać problemom wynikającym z różnic między paliwami kopalnymi a alternatywnymi paliwami gazowymi, wprowadzono już pewne modyfikacje silnika. Inną możliwością jest mieszanie sprawdzonych paliw alternatywnych, takich jak LPG i CNG, z paliwami takimi jak DME czy biogaz.

7. Podsumowanie i wnioski

Wykorzystując dostępne badania nt. właściwości DME, emisji spalin jak i właściwości rozpylania, można stwierdzić, że DME jest obiecującym paliwem alternatywnym w silnikach CI. Ze względu na wysoką zawartość tlenu i brak wiązania C-C realne jest praktycznie bezdymne spalanie, co jest korzystne dla środowiska z racji mniejszej emisji cząstek PM i ditlenku węgla. Ponadto istnieją badania, które dowodzą, że w praktycznie wszystkich warunkach pracy silnika można uzyskać zdecydowanie niższą emisję HC ze spalania DME niż w przypadku spalania oleju napędowego. Negatywnym aspektem jest uzyskanie podobnego poziomu emisji NO_x do silnika Diesla, który możnaby spróbować obniżyć poprzez zastosowanie specjalnego katalizatora utleniającego oraz poprzez usprawnienie strategii systemu wtryskowego pojazdu. W silnikach napędzanych DME nie ma konieczności użytkowania filtra cząstek stałych DPF, ale jest to możliwe z ekologicznego punktu widzenia. Rozwój pojazdów zasilanych DME jest już rozwijany przez około dwie dekady w krajach takich jak Szwecja, Dania, Japonia, czy Chiny. Na ten moment, po opracowaniu mieszanki zwiększającej lepkość i gęstość eteru dimetylowego, pojazdy zasilane DME są jednymi z najbardziej ekologicznych form transportu. Jednak nadal należy mieć na uwadze, że należy opracować specjalny niskoemisyjny silnik zasilany eterem, który będzie opierał się na wydajności i trwałości układu wtrysku paliwa, które przyczynią się do jego osiągnięć i zmniejszonej emisji spalin. Jednak, należy wspomnieć, że DME nie jest dobrą alternatywą dla silników o zapłonie iskrowym, z racji że zwiększałby ryzyko uszkodzenia silnika. Na ten moment, najbardziej opłacalną metodą produkcji masowej jest synteza DME z gazu syntezowego wytwarzanego z metanu uzyskanego z odwiertów w Azji Południowo-Wschodniej. Uśredniona cena jest blisko 40% niższa od oleju napędowego [2,10].

8. Bibliografia

- 1) Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel Troy A. Semelsberger, Rodney L. Borup, Howard L. Greene
- 2) Applicability of dimethyl ether (DME) in a compression ignition engine as an alternative fuel Su Han Park, Chang Sik Lee
- 3) Park SH, Lee CS. Combustion performance and emission reduction characteristics of automotive DME engine system. Prog Energy Combust Sci 2013;39:147–68.
- 4) Sezer I. Thermodynamic, performance and emission investigation of a diesel engine running on dimethyl ether and diethyl ether. Int J Therm Sci 2011;50:1594–602
- 5) Verbeek RP, Van Doom A, van Walwijk M. Global assessment of di-methyl ether as an automotive fuel. second ed., 96.OR.VM.029.1/RV, TNO Road-Vehicles Research Institute; 1996.
- 6) Performance evaluation of chemically recuperated gas turbine (CRGT) power plants fuelled by di-methyl-ether (DME)D. Cocco, V. Tola and G. CauEnergy, 31 (2005), pp. 1446-1458
- 7) The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review Constantine Arcoumanis Choongsik Bae Roy Crookes Eiji Kinoshita
- 8) https://pl.wikipedia.org/wiki/Eter_dimetylowy8
- 9) <https://www.smartdriver.pl/silnik-diesla-%E2%88%92-budowa-zasady-dzialania-diesel-czy-benzyna>
- 10) Mii T, Uchida M. Fuel DME plant in East Asia. In: Proceedings of 15th Saudi–Japan joint symposium; 2005.
- 11) Teng H, McCandless JC, Schneyer JB. Thermo-chemical characteristics of di-methyl ether – an alternative fuel for compression-ignition engines. SAE Paper 2001-010154, SAE Trans J Fuel Lubr 2001;110(4):96–106.
- 12) https://pl.wikipedia.org/wiki/Zwłoka_zapłonu
- 13) https://pl.wikipedia.org/wiki/Liczba_cetanowa
- 14) Combustion and emission characteristics of DME as an alternative fuel for compression ignition engines with a high pressure injection system Myung Yoon Kim ^a, Seung Hyun Yoon ^a, Bong Woo Ryu ^a, Chang Sik Lee
- 15) https://gembird.nl/Repository/7926/CK-CAD2_ertificate_47DA1890-66CC-4A82-9C0F-4F4738BD9400.pdf
- 16) <https://samochody.pl/blog/wpis/samochody-spalinowe-z-nowa-norma-emisji-spalin-euro-7-beda-drozsze>
- 17) <https://nocar.pl/blog/spalanie-stukowe-co-to-jest/>
- 18) Performance and Emission Characteristics of Dimethyl Ether (DME) Mixed Liquefied Gas for Vehicle (LGV) as Alternative Fuel for Spark Ignition Engine
- 19) https://przemchem.pl/wp-content/uploads/2016/02/Krupa_i_inni_PCh-09_2014.pdf
- 20) http://www2.chemia.uj.edu.pl/dydaktyka/wyklady_ab/Test_katalityczny_DME.pdf
- 21) https://www.aboutdme.org/aboutdme/files/ccLibraryFiles/Filename/00000002392/BioDME_Volvo_brochure.pdf
- 22) https://popihn.pl/wp-content/uploads/2021/05/Raport2020_pl.pdf
- 23) https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/pdf/2019/42/e3sconf_asee18_00048.pdf
- 24) https://gwd.nfolog.gov.pl/pliki/Konferencja/2.Biernat_Krzysztof_planowanie_transportu_niskoemisyjnego.pdf