

Wiadomości

2023-05-25

Znaczenie podstawowych parametrów paliw transportowych Część 3 – Parametry charakterystyczne dla benzyn i olejów napędowych



Jest to trzecia i ostatnia część z cyklu „Znaczenie podstawowych parametrów paliw transportowych”. W części pierwszej cyklu przedstawione zostały ogólne wymagania, jakie muszą spełniać paliwa, aby mogły być stosowane do zasilania pojazdów. Omówiono także znaczenie dla eksploatacji pojazdu parametrów charakterystycznych dla benzyn (np. liczba oktanowa, prężność par), bez precyzowania, jakie wartości tych parametrów muszą być uzyskane przez benzyny, by mogły być dopuszczone do obrotu. Z kolei w części drugiej opisano parametry charakterystyczne jedynie dla olejów napędowych, takie jak np. liczba cetanowa czy właściwości niskotemperaturowe.

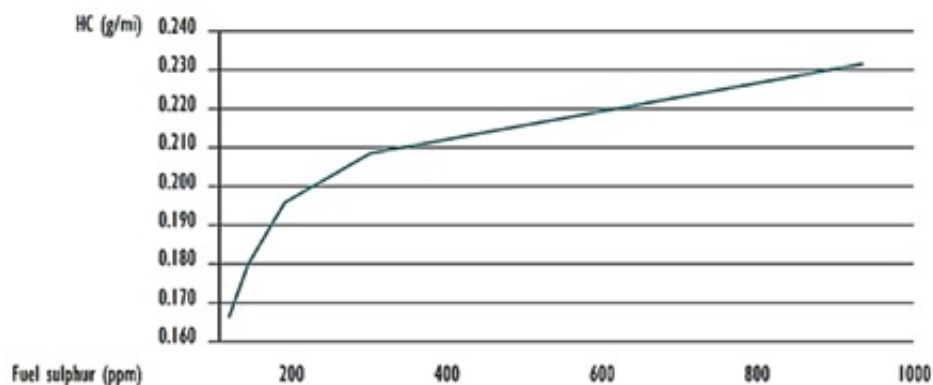
Wprowadzenie

W niniejszym artykule zostaną omówione parametry, które mają znaczenie zarówno w przypadku benzyn, jak i olejów napędowych.

Właściwości i wybrane parametry charakterystyczne dla benzyn i olejów napędowych

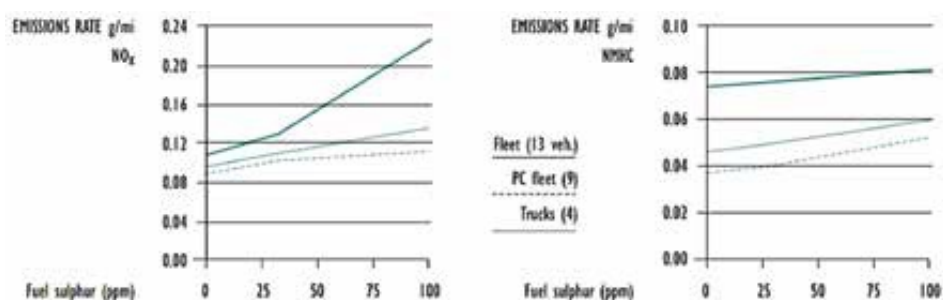
Zawartość siarki w paliwie. Siarka naturalnie występuje w ropie naftowej. Jeśli nie zostanie ona usunięta podczas procesu rafinacji, pozostanie w gotowym paliwie. Szacuje się, że naturalna zawartość siarki w benzynie wynosi 240–900 ppm, w oleju napędowym jest większa. Ma ona znaczący wpływ na natężenie emisje z pojazdów oraz na własności korozyjne paliwa. Związki siarki niszczą katalizator obniżając jego wydajność i sprawność. Redukcja ilości tego pierwiastka w paliwie przyczynia się do zmniejszenia emisji szkodliwych związków ze wszystkich pojazdów. Zawartość siarki w paliwie wpływa także na wielkość

emisji innych związków, np. węglowodorów (HC). Wraz z redukcją zawartości siarki maleje również wielkość emisji HC (rys. 1). Przykładowo, przy zmniejszeniu zawartości siarki z około 100 ppm do poziomu charakterystycznego dla paliwa o „niskiej zawartości siarki”, stężenie węglowodorów w gazach wylotowych ulega znacznej redukcji. Podobną zależność obecności związków siarki w paliwie zaobserwowano również w przypadku stężenia tlenków azotu (NO_x) oraz węglowodorów niemietanowych (NMHC) w gazach wylotowych (rys. 2). Jak wspomniano, katalizatory i adsorbery NO_x są bardzo często silnie wrażliwe na obecność związków siarki w paliwie, które zmniejszają ich efektywność (rys. 3). Niestety, coraz bardziej restrykcyjne wymagania względem redukcji wielkości emisji (np. NO_x, HC) powodują konieczność budowy coraz bardziej złożonych reaktorów katalitycznych, adsorberów i czujników. Ze względu na ich coraz większą wrażliwość na związki siarki, koniecznością staje się redukcja ilości tego pierwiastka w paliwie, co stanowi duże wyzwanie technologiczne dla rafinerii.



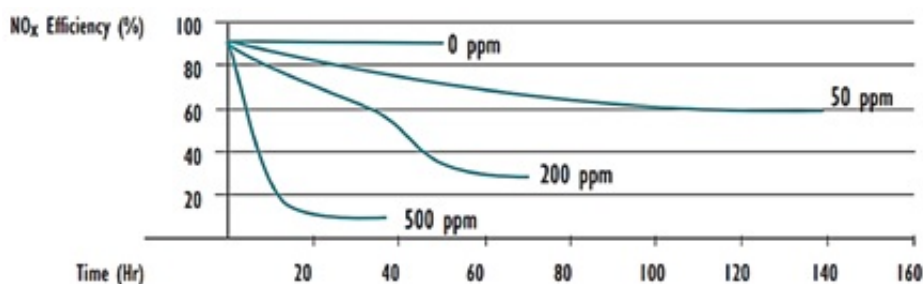
Rysunek 1. Wpływ zawartości siarki na stężenie HC w gazach wylotowych

Źródło: Światowa Karta Paliw, VI edycja 2019, https://www.acea.auto/files/WWFC_19_gasoline_diesel.pdf



Rysunek 2. Wpływ zawartości siarki na wielkość emisji NO_x i NMHC w gazach wylotowych pojazdów o zaawansowanej technologii – testy wykonane dla floty 13 pojazdów z technologią LEV i ULEV, w tym dziewięć samochodów osobowych i cztery lekkie ciężarówki

Źródło: Światowa Karta Paliw, VI edycja 2019, https://www.acea.auto/files/WWFC_19_gasoline_diesel.pdf



Rysunek 3. Wpływ zawartości siarki w paliwie na efektywność i czas pracy reaktora katalitycznego NO_x
Źródło: Światowa Karta Paliw, VI edycja 2019, https://www.acea.auto/files/WWFC_19_gasoline_diesel.pdf

Zawartość dodatków metalicznych. Współczesne pojazdy wykorzystują zaawansowane urządzenia i systemy do kontroli emisji spalin. Aby te urządzenia i systemy działały prawidłowo i zapewniały zdolność

pojazdu do niskich emisji, muszą być one utrzymywane w optymalnym stanie pod względem czystości. Niektóre dodatki wprowadzane do paliw, mogą tworzyć popiół. W jego skład wchodzi różne zanieczyszczenia, w tym związki metali (np. Ca, Cu, Na, Zn, Mn). Zanieczyszczenia te mogą nieodwracalnie pogorszyć działanie tych systemów, a tym samym zwiększyć emisję. Z tego powodu producenci paliw starają się unikać lub znacząco ograniczają ilość dodatków tworzących popiół. Historycznie do zwiększenia liczby oktanowej w benzynach stosowano **tetraetylołów** (tetraetylołowi), $(C_2H_5)_4Pb$. Niestety, związek ten wpływał niekorzystnie na układy kontroli emisji w pojazdach (reagował z miejscami aktywnymi w katalizatorze i w czujniku tlenu, znacznie zmniejszając ich skuteczność). Dodatkowo, działał on toksycznie i negatywnie wpływał na układ nerwowy człowieka. Z tych powodów zrezygnowano ze stosowania tego dodatku i na stacjach paliw dostępne są już tylko benzyny bezołowiowe.

Związki manganu. Mangan wchodzi w skład cząsteczki trikarbonylku (metylocyklopentadieno)manganowego (MMT). Związek ten jest również stosowany w benzynach do zwiększenia wartości liczby oktanowej. Podobnie jak ołów, mangan zawarty w paliwie nieodwracalnie obniża sprawność systemów kontroli emisji spalin. Długotrwałe stosowanie benzyny zawierającej MMT prowadzi do osadzania się związków manganu na elementach silnika i układu kontroli emisji. Skutkuje to wyższą emisją związków szkodliwych i zwiększeniem zużycia paliwa. Co za tym idzie, negatywnie wpływa na osiągi pojazdu i trwałość jego elementów, np. świece zapłonowe, sonda lambda, katalizator (rys. 4). Niektóre kraje np. Kanada, USA, Indonezja, Japonia wycofały się ze stosowania MMT w benzynach. Inne kraje z kolei, w tym Chiny i kraje należące do Unii Europejskiej, wprowadziły surowe limity tego dodatku w benzynach.



Rysunek 4. Osady tlenku manganu na: a) świecy zapłonowej, b) sondzie lambda

Źródło: ACEA Position on Metal Based Fuel Additives, 16th November 2009,
<https://www.leg.state.nv.us/App/NELIS/REL/77th2013/ExhibitDocument/OpenExhibitDocument?exhibitId=4942&fileName=ACEA%20MMT%20Paper.pdf>

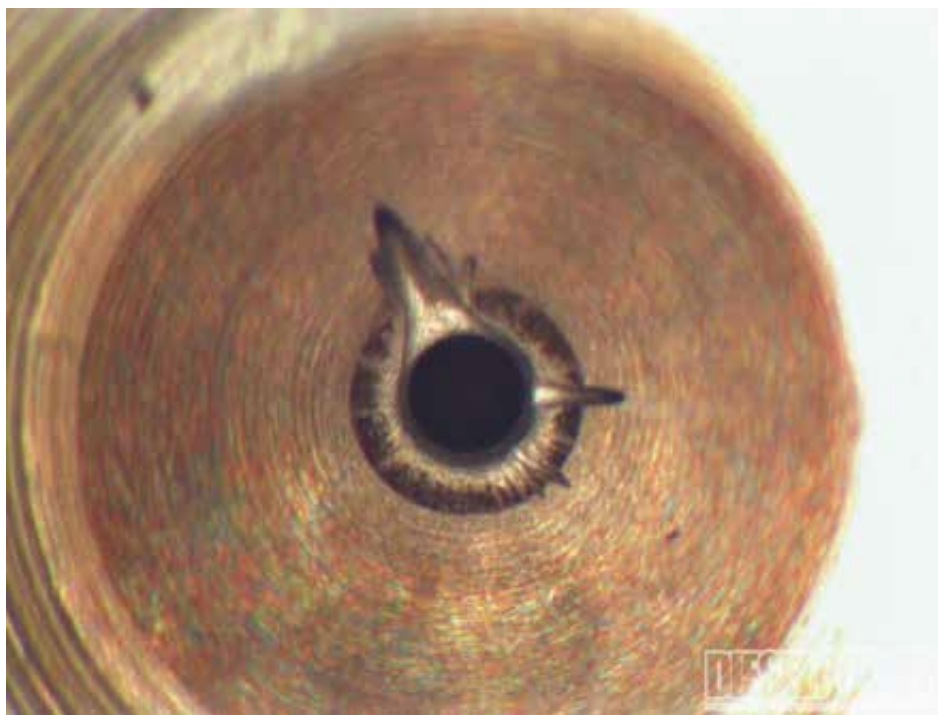
Związki żelaza. Ferrocen (bis(cyklopentadienylo) żelazo) jest związkiem stosowanym w olejach napędowych jako środek zapobiegający osadzaniu się sadzy w układzie wydechowym. Bywa też w niektórych krajach (np. w Stanach Zjednoczonych) stosowany do benzyn jako zamiennik tetraetylołowiu

do zwiększenia liczby oktanowej. Tworzące się w trakcie spalania paliwa tlenki żelaza osadzają się na świecach zapłonowych, katalizatorach i innych częściach układu wydechowego oraz silnika. Osady te powodują m.in. przedwczesną awarię świec zapłonowych, uszkadzają katalizator i sondę lambda (rys. 5). W rezultacie system kontroli emisji nie funkcjonuje prawidłowo i dochodzi do wzrostu emisji związków szkodliwych. Dodatkowo, przedostawanie się tlenków żelaza do układu smarowania może powodować zużywanie tłoków i pierścieni.



Rysunek 5. Czerwono-brunatny osad tlenku żelaza na świecy zapłonowej
Źródło: Markel A.: *A Closer Look At Spark Plugs. Underhood Service*, Jul 17, 2015,
<https://www.underhoodservice.com/a-closer-look-at-spark-plugs>

Zawartość zanieczyszczeń. Zanieczyszczenia mogą dostać się do paliwa na wiele sposobów. Dodatki do paliwa mogą wprowadzać pewne niepożądane zanieczyszczenia, podobnie jak produkcja lub dystrybucja paliwa. Wiele z tych związków może powodować znaczne szkody w układzie napędowym, paliwowym, spalinowym lub układzie kontroli emisji. Mogą np. powodować zatykanie się filtrów paliwa oraz przedwczesne zużycie części układów wtrysku (rys. 6), a w granicznym przypadku mogą być źródłem poważnej awarii silnika. Z tego powodu paliwa powinny być kontrolowane zarówno na etapie produkcji, jak i dystrybucji. Dodatkowo dobre praktyki porządkowe mogą zminimalizować lub zapobiegać niezamierzonemu zanieczyszczeniu.



Rysunek 6. Wyplukane gniazdo kulowe wtryskiwacza Common Rail. Bez płaskiej powierzchni uszczelniającej wtryskiwacz nie wyłączy się, co może doprowadzić do uszkodzenia tłoka

Źródło: Thompson J.: *Why Diesel Fuel Injectors Fail. How to Avoid it. Motortrend* 2012, <https://www.motortrend.com/features/1211dp-why-diesel-fuel-injectors-fail>

Związki fosforu. Związki fosforu są czasami stosowane jako dodatki paliwowe zapobiegające recesji (uszkodzeniu) gniazd zaworowych. Jednakże mogą się one również dostać do paliwa przypadkowo, podczas wytwarzania czy stosowania nawozów na bazie fosforu. Podobnie jak wiele innych zanieczyszczeń, związki fosforu mogą zanieczyścić świece zapłonowe i dezaktywować katalizatory.

Związki krzemu. Związki krzemu w paliwie mogą pochodzić z rozpuszczalników dodawanych do benzyny po opuszczeniu przez paliwo rafinerii, ze związków przeciwpieńnych stosowanych w trakcie wydobywania ropy i jej przetwarzania, czy pochodzić z biokomponentów. Mogą się też przedostać przypadkowo, zarówno w postaci związków organicznych, jak i nieorganicznych. Nawet niskie stężenia związków tego pierwiastka w paliwie powodują powstawanie znacznych ilości tlenku krzemu, który w postaci białego osadu kumuluje się na elementach silnika, sondzie lambda czy katalizatorach. Przy zanieczyszczeniu paliwa związkami krzemu pojazd wykazuje zauważalny spadek mocy (na skutek ograniczonego dopływu paliwa przez osady na końcówce wtryskiwaczy), a w granicznych przypadkach może dojść do katastrofalnych awarii silnika.

Związki chloru. Chlor nie występuje naturalnie w ropie naftowej. W paliwie może być obecny w postaci związków nieorganicznych, jak i organicznych. Chlor nieorganiczny może dostawać się do paliwa z wody morskiej podczas transportu czy w wyniku przypadkowego zanieczyszczenia podczas przechowywania. Chlor organiczny może się przedostać na etapie produkcji paliwa (do procesu reformingu w rafineriach stosuje się katalizatory zawierające chlorki), bądź być wprowadzony z biokomponentami. Związki chloru podczas spalania utleniają się do tlenków, które w połączeniu z wodą tworzą silnie żrące kwasy, negatywnie wpływające na trwałość silnika, układu paliwowego i układu kontroli emisji. W najgorszym przypadku obecność związków chloru w paliwie może doprowadzić do katastrofalnej awarii silnika, np. na skutek nieprawidłowego działania wtryskiwaczy. Należy pamiętać, że do paliwa mogą się przedostawać także inne pierwiastki, które są wmywane np. ze zbiorników, w których jest przechowywane lub transportowane paliwo np. cynk. Mogą także pochodzić z biokomponentów, jak np. sól, potas, wapń czy magnez. Ich obecność w paliwach może wpływać negatywnie np. na katalizatory, czy elementy układu wtryskowego. Dlatego tak ważne jest kontrolowanie jakości stosowanych składników paliw, jak i

przestrzeganie zasad czystości.

Gęstość paliwa. Gęstość charakteryzuje jakość paliw i pozwala na odróżnienie poszczególnych gatunków paliw. Jest to masa jednostki objętości paliwa wyrażona albo w kilogramach na metr sześcienny, albo w gramach na mililitr w temperaturze 15°C przy ciśnieniu 101,325 kPa. Masa paliwa przepływającego przez otwory dyszy we wtryskiwaczach w jednostce czasu jest wprost proporcjonalna do jego gęstości. Dlatego też np. w przypadku benzyny gęstość wpływa na dawkowanie mieszanki. Gdy używana jest benzyna o większej gęstości, otrzymuje się bogatszą mieszankę (więcej paliwa w stosunku do powietrza) i zużycie paliwa wzrasta. Gęstość oleju ma między innymi wpływ na jakość rozpylenia mieszanki paliwo-powietrznej i w konsekwencji na jakość spalania. Wtrysk oleju napędowego do silnika pojazdu jest sterowany wolumetrycznie lub przez rozrząd elektrozaworu. Zmiany gęstości (i lepkości) tego paliwa powodują zmiany mocy silnika, a w konsekwencji również zmiany emisji spalin i zużycia paliwa. Gęstość paliwa wpływa również na czas wtrysku w mechanicznie sterowanych urządzeniach wtryskowych. Zmniejszona gęstość oleju napędowego powoduje redukcję emisji cząstek stałych (mniejsze krople i lepsze dopalanie), ale jednocześnie zwiększa zużycie paliwa i zmniejsza moc wyjściową. Aby zatem zoptymalizować osiągi silnika i emisję z układu wydechowego, muszą być określone zarówno minimalne, jak i maksymalne limity gęstości.

Zawartość wody. Woda rozproszona w paliwie w postaci emulsji nie stanowi poważnego niebezpieczeństwa dla pracy pomp wtryskowych i wtryskiwaczy w okresie letnim. Natomiast zawodnione paliwo w okresie zimowym, w temperaturach poniżej 0°C jest niebezpieczne, ponieważ woda krzepnąc tworzy kryształki lodu, które osiadają na siatce filtra i zatykają jej oczka. W konsekwencji dopływ paliwa do cylindrów zostaje przerwany.

Działanie korodujące na płytkach miedzi. Niektóre związki znajdujące się w paliwach (związki siarki, kwasy organiczne oraz nieorganiczne kwasy i zasady rozpuszczalne w wodzie) wywołują korozję metali. Najbardziej agresywne korozyjnie są aktywne związki siarki, które mogą być obecne w paliwie w większej ilości z powodu problemów podczas produkcji paliwa, takich jak niewłaściwa praca procesu odsiarczania rafinerii lub zdarzenia losowe. Związki te są bardzo reaktywne, a ich obecność nawet w bardzo małych ilościach (kilka ppm) może wyrządzić szkody. Obecność każdego z czynników korozyjnych jest dopuszczalna w paliwach tylko w ograniczonym, względnie niskim stężeniu. Działanie korozyjne (klasę) określa się poprzez działanie paliwa na płytki miedziane i porównanie ze wzorcem (rys. 7). W kolejnych trzech artykułach przedstawiono istotne właściwości benzyn silnikowych i olejów napędowych wraz z opisem parametrów charakteryzujących te właściwości, a także z uwzględnieniem ich znaczenia dla eksploatacji paliw w procesach silnikowych. Jak wspomniano w części pierwszej niniejszego cyklu, parametry charakteryzujące paliwa są zawarte w określonych normach przedmiotowych wraz z podaniem granicznych wartości tych parametrów typu: „nie więcej niż”, „nie mniej niż” lub „w zakresie”. Ponieważ właściwości paliw ulegają zmianie pod wpływem czasu, warunków dystrybucji oraz eksploatacji, stąd nie jest możliwe ścisłe określenie wymaganej wartości danego parametru. Podany w dokumentach dopuszczalny zakres wartości, charakteryzujących poszczególne parametry, wynika z prowadzonych badań i praktyki eksploatacyjnej. Z tych powodów zalecana jest ciągła kontrola wartości kluczowych parametrów charakteryzujących paliwa, szczególnie w czasie ich magazynowania oraz przed napełnieniem zbiornika eksploatowanego pojazdu.



Rysunek 7. Wzorec korozji płytek miedzianych

Źródło: Strona internetowa firmy INKOM INSTRUMENTS sp. z o.o. sp.k. – Aparatura laboratoryjna do badań przetworów naftowych: <https://www.inkom.com.pl/urzadzenia/wzorce-korozji-naplytkach-miedzi>

dr inż. Anna Matuszewska

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Przemysłowy Instytut Motoryzacji

Artykuł ukazał się w wydaniu 2/2023 "Paliw Płynnych".

Kopiowanie i rozpowszechnianie bez zezwolenia PIPP jest zabronione.

Źródło:

<https://paliwa.pl/strona-startowa/archiwum/znaczenie-podstawowych-parametrow-paliw-transportowych-czesc-3-parametry-charakterystyczne-dla-benzyn-i-olejow-napedowych>