

Krzysztof Biernat

Prognoza rozwoju paliw płynnych

Studia Ecologiae et Bioethicae 3, 307-328

2005

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



Krzysztof BIERNAT
IEiB UKSW Warszawa

Prognoza rozwoju paliw płynnych

Wprowadzenie, podstawowe definicje i pojęcia

Zmiany konstrukcji silników spalinowych i urządzeń grzewczych powodowane głównie chęcią zwiększenia ich sprawności przy jednoczesnej poprawie ekonomiki eksploatacji, a także zaostrzające się wymagania z zakresu ochrony środowiska wymuszają również zmiany w asortymencie i jakości paliw do tych urządzeń. Paliwa, stanowiące źródła zasilania wszelkiego typu urządzeń powinny być traktowane jako istotny element konstrukcyjny, uwzględniany w fazie projektowania, i eksploatacyjny układu urządzenie-paliwo. Ze względu na swoje funkcje w takim układzie paliwo nie może być prawidłowo definiowane bez podania jego przeznaczenia, dopuszczalnego zakresu właściwości i sposobu ich oznaczania.

A zatem wszelkie substancje, które w efekcie procesów utleniania z wysokim efektem energetycznym mogą stanowić źródło energii, należy definiować jako materiały lub poprawnie substancje palne.

Substancje palne, w stosunku do których możliwe jest technicznie przeprowadzenie procesu spalania w sposób kontrolowany oraz istnieją przesłanki umożliwiające wykorzystanie uzyskanej energii z tego procesu powinny być określane jako substancje (materiały) paliwowe. Kompozycja substancji paliwowych, o określonych właściwościach i metodach ich oznaczania, o przewidywanym zakresie zastosowań może być już uznawana jako paliwo niestandardowe. Z kolei paliwo niestandardowe może stać się paliwem standardowym czyli normatywnym, jeżeli na to paliwo zostanie ustanowiona norma przedmiotowa, zaakceptowana przez producentów silników lub urządzeń grzewczych, z jednoznacznym określeniem:

- zakresu (stosowania) normy;
- norm powołanych;
- sposobu pobierania próbek;
- oznakowania systemu dystrybucyjnego;
- ogólnych i szczegółowych wymagań oraz metod ich oznaczania;
- niezbędnych, dodatkowych danych dotyczących np.: specyficznych metod oznaczania niektórych wymagań, magazynowania, bezpieczeństwa bhp i ppoż. itp.

W wielu źródłach paliwa niestandardowe określane są wysoce niepoprawnym terminem: „paliwa alternatywne”. Pomijając fakt, że alternatywa może być tylko jedna to dla silnika spalinowego lub urządzenia grzewczego nie ma żadnego znaczenia jakie były źródła komponentów paliwowych i jakimi metodami je uzyskiwano. Z punktu widzenia teorii eksploatacji ważne jest jedynie aby paliwo spełniało odpowiednie wymagania danego rodzaju tych urządzeń. Innymi słowy paliwo dla każdego z tych urządzeń, w uproszczeniu może być paliwem dobrym lub złym.

Nie wnikając w rozważania z zakresu termodynamiki można przyjąć, że w procesie spalania paliw następuje zamiana energii wewnętrznej paliwa na sumę ciepła i pracy. Jeżeli praca ta będzie pracą objętościową to energia wewnętrzna paliwa może być przetworzona z większą lub mniejszą sprawnością na ciepło pomniejszone o wartość pracy objętościowej. Należy pamiętać, że energia nie może być wytwarzana w żadnym z procesów, a jedynie przetwarzana lub wydzielana i możliwa do wykorzystania w procesie kolejnej przemiany termodynamicznej. Stąd też przyjmując obieguje i wysoce niepoprawne określanie niektórych form energii jako „energia odnawialna” można jednoznacznie stwierdzić, że wszystkie silniki i urządzenia grzewcze są zasilane energią odnawialną, ponieważ jeżeli zapas energii wewnętrznej zawarty w paliwie zostanie wyczerpany poprzez całkowite spalenie paliwa, to na każdej stacji paliw, hurtowni lub składzie można tą energię odnowić, wprowadzając do zbiorników paliwowych danego urządzenia zakupione paliwo.

W perspektywie najbliższych 50-200 lat, zapasy ropy naftowej jako surowca do produkcji dotychczas stosowanych ciekłych paliw standardowych należy uznać za wystarczające. Do tej pory trudno oszacować zapasy innych paliwowych surowców kopalnych, z których możliwe jest technologicznie wytwarzanie paliw ciekłych. Technologie wytwarzania silników spalinowych i urządzeń grzewczych oraz paliw ciekłych są już tak głęboko zaawansowane, że energia zmagazynowana w tych paliwach pochodzących z przeróbki gazu ziemnego, ropy naftowej i węgla wystarczać może na bliżej nieokreślony okres, nie mniejszy niż 100 i więcej lat.

Koronnym argumentem przeciwników eksploatacji wysokojakościowych paliw węglowodorowych jest nadmierne zanieczyszczanie środowiska produktami spalania tych paliw grożące efektem cieplarnianym (ditiłek węgla), zwiększaniem „dziury ozonowej”, nadmierną emisją tlenków azotu i szkodliwą emisją produktów spalania związków siarki. Wymagania jakościowe na paliwa ograniczają znacznie, nawet do granicy wykrywalności metody oznaczania zawartość siarki, a procesy spalania w powietrzu innych substancji palnych, czy też paliw niestandardowych wnosić także muszą do atmosfery analogiczne ilości gazowych produktów spalania, zależne o składu elementarnego i stechiometrii reakcji spalania.

Współczesne paliwa o ostrych wymaganiach jakościowych oznaczanych coraz bardziej wyrafinowanymi metodami badań są znacznie bardziej zgodne

z działających na nie wymuszeniami. Ze względu na radykalne zmiany w konstrukcjach silników spalinowych o zapłonie iskrowym i samoczynnym, a także urządzeń grzewczych i wzrostem wymuszeń w stosunku do stosowanych w nich płynach eksploatacyjnych wzrastają wymagania jakościowe na paliwa. Wymagania te dość istotnie związane są nie tylko z budową układów zasilania i spalania tych urządzeń, ale także z zaostrzającymi się wymaganiami z zakresu ochrony środowiska.

Paliwa do silników spalinowych i urządzeń grzewczych muszą zatem spełniać następujące wymagania, związane bezpośrednio lub pośrednio z zapewnieniem odpowiedniej sprawności, zużycia paliwa i ochroną środowiska oraz ogólnie racjonalności eksploatacji:

- wymagania zapewniające właściwy transport wewnętrzny paliwa (wymagania układu zasilania);
- wymagania zapewniające prawidłowe rozpylenie i odparowanie paliwa;
- wymagania zapewniające właściwe spalanie paliwa;
- wymagania związane z oddziaływaniem paliw i produktów ich spalania na środowisko;
- wymagania związane z magazynowaniem, transportem i dystrybucją paliw;
- wymagania związane ze sposobami postępowania z paliwami nie spełniającymi określonych norm przedmiotowych.

1. Kierunki modyfikacji i rozwoju źródeł napędu w pojazdach kołowych

Modyfikacja i rozwój współczesnych źródeł napędu podyktowany jest głównie ekonomizacją ich eksploatacji poprzez zmniejszenie zużycia paliwa i jednocześnie podwyższaniem sprawności oraz minimalizacji negatywnych oddziaływań procesu eksploatacji na środowisko. Ze względu na zmniejszające się zasoby surowców i paliw kopalnych prowadzone są także prace badawcze zmierzające do powstawania innych niż dotychczas stosowane źródła napędu zasilanych niewęglowodorowymi nośnikami energii.

Z powyższych względów w projektowaniu i konstruowaniu pojazdów i ich źródeł napędu uwzględnia się przede wszystkim:

- zwiększenie sprawności silników spalinowych poprzez między innymi stosowanie innych niż dotychczas źródeł napędu o wysokiej sprawności;
- zmniejszanie masy pojazdów;
- zmniejszanie oporów aerodynamicznych;
- zmniejszaniem oporów toczenia.

Z tego powodu poszukiwane są nowe rozwiązania w konstrukcji źródeł napędu jak i coraz bardziej doskonałe paliwa, których zastosowanie pozwoli, [1] zgodnie z hasłem wywołanym w USA, przebycie 80 mil (128,75 km), samocho-

dem zasilanym 1 galonem paliwa (3,787 l) co daje w przeliczeniu 3 l/100 km. Osiągnięcie tego celu może być wynikiem takich działań jak:

- efektywniejsze przetwarzanie energii w silnikach pozwalające między innymi zwiększenie sprawności cieplnej silników o zapłonie samoczynnym do 44%;
- zmniejszenie zapotrzebowania energii w procesie przemieszczania się pojazdu poprzez redukcje masy samochodu o 30%, zmniejszenie oporów aerodynamicznych oraz oporów toczenia;
- wprowadzanie systemów odzysku energii do 50%, głównie z procesów hamowania, co jest możliwe w hybrydowych źródłach napędu.

Możliwe do realizacji i częściowo już realizowane działania mające na celu zmniejszenie zużycia paliwa i obniżenie szkodliwego oddziaływania spalin przedstawiono dla silników o zapłonie iskrowym w tablicy 1, dla silników o zapłonie samoczynnym, małej mocy w tablicy 2, a w tablicy 3 dla dużych silników o zapłonie samoczynnym tak zwanej wyciężonej mocy [2].

Tablica 1. Zestawienie działań obniżających toksyczność spalin i zużycie paliw w silnikach o zapłonie iskrowym

Lp	Działanie	Skutki
1.	Zwiększanie stopnia sprężania	Zwiększenie sprawności, obniżenie jednostkowego zużycia paliwa
2.	Zwiększanie stopnia zawirowania	Skrócenie czasu spalania, obniżenie emisji węglowodorów i tlenku węgla
3.	Zwiększenie energii zapłonu	Możliwość spalania mieszanek ubogich
4.	Doładowanie dynamiczne	Wzrost stopnia napełnienia oraz zmniejszenie zużycia paliwa
5.	Elektronizacja układów zasilania (MPI, DMI, GDT)	Optymalizacja składu mieszanki, regulacja jakościowa, spalanie mieszanek ubogich (uwarstwienie ładunku)
6.	Wprowadzanie głowic wielozaworowych	Poprawa stopnia napełnienia, zmniejszenie zużycia paliwa
7.	Elektroniczna regulacja faz rozrządu i wzniosu zaworów	Poprawa stopnia napełnienia, zubożenie mieszanki dla układów z regulacją jakościową
8.	Wprowadzanie recyrkulacji spalin	Obniżenie emisji tlenków azotu
9.	Doładowanie	Poprawa stopnia napełnienia, zubożenie mieszanki dla układów z regulacją jakościową
10.	Instalowanie katalizatorów procesu utleniania	Obniżenie emisji węglowodorów i tlenku węgla
11.	Instalowanie katalizatorów potrójnego działania	Obniżenie emisji tlenków azotu, węglowodorów i tlenku węgla
12.	Instalowanie urządzeń skracających czas nagrzewania katalizatorów	Obniżanie emisji toksycznych składników spalin w procesie nagrzewania silnika, zmniejszenie zużycia paliwa
13.	Instalowanie urządzeń skracających czas nagrzewania silnika	Obniżanie emisji toksycznych składników spalin w procesie nagrzewania silnika, zmniejszenie zużycia paliwa

14.	Instalowanie katalizatorów o małej pojemności cieplnej w układzie „by-pass”	Obniżanie emisji toksycznych składników spalin w procesie nagrzewania silnika, zmniejszenie zużycia paliwa
15.	Zwiększanie współczynnika nadmiaru powietrza	Obniżenie emisji tlenków azotu, zmniejszenie zużycia paliwa
16.	Ograniczanie zużycia olejów smarowych	Obniżenie emisji węglowodorów, w tym wielopierścieniowych
17.	Stosowanie paliw o obniżonej zawartości siarki	Obniżanie emisji związków siarki oraz większa trwałość katalizatorów
18.	Podgrzewanie mieszanki	Obniżanie emisji toksycznych składników spalin w procesie nagrzewania silnika, zmniejszenie zużycia paliwa

Tablica 2. Zestawienie działań obniżających toksyczność spalin i zużycie paliwa w silnikach o zapłonie samoczynnym, małej i średniej mocy

Lp	Działanie	Skutki
1.	Zwiększanie stopnia zawirowania	Skrócenie czasu spalania, opóźnienie samozapłonu, zmniejszenie emisji cząstek stałych, węglowodorów i tlenku węgla
2.	Optymalizacja kształtu strumienia i umieszczenie wtryskiwaczy w komorze spalania	Skrócenie czasu spalania, opóźnienie samozapłonu, zmniejszenie emisji cząstek stałych
3.	Zwiększanie ciśnienia wtrysku	Skrócenie czasu trwania etapu zwłoki samozapłonu, zmniejszenie emisji cząstek stałych
4.	Elektronizacja procesu wtrysku paliwa	Optymalizacja kąta wyprzedzenia wtrysku poprzez uzależnienie wartości tego kąta od większej liczby parametrów
5.	Opóźnienie wtrysku paliwa	Obniżenie emisji tlenków azotu
6.	Wtrysk paliwa z dawką pilotującą	Skrócenie okresu zwłoki samozapłonu, zmniejszenie emisji cząstek stałych, zmniejszanie gradientu ciśnienia powodujące zmniejszenie hałaśliwości silnika
7.	Doładowanie	Obniżenie emisji toksycznych składników spalin, wzrost sprawności
8.	Chłodzenie doładowanego powietrza	Podwyższenie efektów wynikających z doładowania
9.	Wprowadzanie recyrkulacji spalin	Obniżenie emisji tlenków azotu
10.	Instalowanie głowic wielozaworowych	Zwiększenie stopnia napełnienia, zmniejszenie zużycia paliwa
11.	Wprowadzenie elektronicznej regulacji faz rozrządu i wzniosu zaworów	Poprawa stopnia napełnienia, zmniejszanie emisji tlenków azotu poprzez sterowanie procesem zamykania zaworu wylotowego
12.	Ograniczenie zużycia olejów smarowych	Obniżenie emisji cząstek stałych i węglowodorów, w tym wielopierścieniowych
13.	Wprowadzanie katalizatorów utleniających	Obniżenie emisji cząstek stałych, węglowodorów i tlenku węgla

14.	Instalowanie filtrów sadzy	Obniżenie emisji tlenku węgla oraz wpływ na obniżenie emisji węglowodorów
15.	Instalowanie urządzeń skracających czas nagrzewania silnika	Obniżanie emisji toksycznych składników spalin w procesie uruchamiania silnika
16.	Zasilanie paliwami o zmniejszonej zawartości siarki	Obniżenie emisji związków siarki i cząstek stałych, wydłużenie czasu efektywnego działania katalizatorów

Tablica 3. Zestawienie działań obniżających toksyczność spalin i zużycie paliwa w silnikach o zapłonie samoczynnym, dużej mocy

Lp	Działanie	Skutki
1.	Optymalizacja kształtu poprzez sposób umieszczenia wtryskiwaczy	Skrócenie czasu opóźnienia wtrysku, zmniejszenie emisji cząstek stałych wraz z możliwością opóźnienia wtrysku zmniejszającą emisję tlenków azotu
2.	Zwiększenie ciśnienia wtrysku paliwa przy mniejszej intensywności procesu zawirowania mieszanki	Zmniejszenie emisji cząstek stałych przy nie narastającej emisji tlenków azotu
3.	Elektronizacja procesu wtrysku	Uzależnienie kąta wyprzedzenia wtrysku i dawki paliwa od większej ilości parametrów istotnych dla procesu spalania i jego efektów
4.	Doładowanie silnika	Obniżenie emisji toksycznych składników spalin, wzrost sprawności
5.	Chłodzenie doładowanego powietrza	Podwyższenie efektów wynikających z procesu doładowania
6.	Zmniejszenie wartości kąta wyprzedzenia wtrysku	Obniżenie emisji tlenków azotu, ekwiwalentne skrócenie czasu wtrysku oraz opóźnienie samozapłonu
7.	Chłodzenie doładowanego powietrza	Zwiększenie efektów wynikających z procesu doładowania
8.	Instalowanie katalizatora przyspieszającego proces utleniania	Obniżenie emisji cząstek stałych, węglowodorów i tlenku węgla
9.	Instalowanie filtrów sadzy	Obniżenie emisji cząstek stałych oraz wpływ na zmniejszenie emisji węglowodorów
10.	Instalowanie urządzeń skracających czas nagrzewania silnika	Obniżenie toksyczności spalin w procesie nagrzewania
11.	Zmniejszanie zużycia oleju silnikowego	Zmniejszenie emisji cząstek stałych, węglowodorów, w tym wielopierścieniowych
12.	Podgrzewanie paliwa w trakcie uruchamiania	Obniżenie toksyczności spalin, zmniejszanie zużycia paliwa
13.	Stosowanie paliw o obniżonej zawartości siarki	Obniżenie zawartości związków siarki w spalinach, obniżenie emisji cząstek stałych oraz wydłużenie czasu aktywności katalizatora
14.	Chłodzenie komory spalania określoną ilością wody	Obniżenie emisji tlenków azotu

Prowadzone działania perspektywiczne w silnikach o zapłonie iskrowym, realizowane dla zmniejszenia zużycia paliwa i obniżenia toksyczności spalin realizowane są przez sterowanie procesem zasilania paliwem, w taki sposób, aby możliwe było spalanie mieszanek ubogich. W procesie tym stosowane są następujące rozwiązania:

- wzbogacanie mieszanek dwufazowych w obszarze otaczającym świecę, a jednofazowych w obszarze zapłonu;
- kształtowanie układu dolotowego w taki sposób, aby przez odpowiednie ukształtowanie konstrukcji tego układu było możliwe uzyskanie dużego zawiorania, turbulencji przepływu ładunku oraz doładowanie dynamiczne;
- wprowadzanie nowych rozwiązań układów zasilania jak np.:
 - elektronizację procesu wytwarzania mieszanki w unowocześnionych systemach klasycznych (Carburator-CARB);
 - stosowanie centralnego, jednopunktowego, niskociśnieniowego wtrysku paliwa do kolektora dolotowego (Single Point Injection – SPI);
 - stosowanie wielopunktowego, niskociśnieniowego wtrysku paliwa do króćców dolotowych (Multi Point Injection – MPI);
 - stosowanie niskociśnieniowego wtrysku do cylindra poprzez szczeliny dolotowe w silnikach dwusuwowych (Semi Direct Injection – SDI);
 - stosowanie wtrysku mieszanki bezpośrednio do cylindrów (Direct Mixture Injection – DMI);
 - stosowanie wysokociśnieniowego wtrysku bezpośredniego paliwa lekko do cylindra (Gazoline Direct Injection – GDI).

W silnikach o zapłonie samoczynnym, zasadniczymi elementami konstrukcyjnymi, których działanie wpływa na zużycie paliwa i obniżenie toksyczności spalin są systemy spalania, kształt komór dolotowych i przestrzeni spalania oraz systemy wtrysku paliwa.

Jak już wspomniano prowadzone są prace badawcze, których wyniki częściowo są już wdrażane, w zakresie budowy i eksploatacji nowych źródeł napędu. Do tych źródeł zaliczyć można:

- silniki dwusuwowe nowej generacji;
- turbiny gazowe nowej generacji;
- ogniwa paliwowe;
- napędy elektryczne;
- napędy hybrydowe;
- silniki o spalaniu zewnętrznym (silnik Stirlinga i silnik Ericssona).

Silniki dwusuwowe stosowane były dotychczas głównie w technice jako silniki wolnoobrotowe dużej mocy. Zastosowanie tych silników do napędu samochodów z racji chociażby ich prostszej konstrukcji, bardziej równomiernej pracy, wysokiej sprawności, a przede wszystkim mniejszej emisji związków toksycznych w rozwiązaniach nowej generacji wymaga jeszcze rozwiązania kilku problemów.

Do najistotniejszych zaliczyć można konieczność oddzielenia mieszanki od gazów spalinowych, wybór właściwego systemu smarowania, wybór systemu rozrządu itp.

Turbiny gazowe dotychczas nie były stosowane w napędach samochodowych z powodu niskiej sprawności sięgającej 20% oraz dużej zależności tej sprawności od obciążenia. Współczesne turbiny osiągają sprawności do 40% i są dostosowane do wyższych temperatur pracy poprzez wprowadzenie ceramicznych wirników tych turbin, a także pracy w układach hybrydowych przy mocach zbliżonych do mocy znamionowych.

Ogniwa paliwowe jako źródła napędu charakteryzują się wysoką sprawnością energetyczną i brakiem ujemnego działania na środowisko. Zachodzące w nich procesy zamiany energii wewnętrznej (chemicznej) na energię elektryczną powodują, w przeciwieństwie do konwencjonalnych źródeł, bezpośrednią konwersję tej energii. Stąd też przekształcenie energii chemicznej w elektryczną z powodu małej zmiany entropii reakcji w porównaniu z ciepłem tej reakcji odbywa się z wysoką sprawnością. Paliwami (utleniaczami) w ogniwach mogą być substancje gazowe typu wodór, amoniak, metan, powietrze lub alkohole, hydrazyna, ciekłe węglowodory, a nawet węgiel. Ze względu na rodzaj elektrolitu ogniwa paliwowe dzielą się na:

- zasadowe (AFC);
- fosforowe (PAFC);
- węglanowe (MCFC);
- polimerowe (PEFC);
- wykorzystujące tlenki metali (SOFC).

Ogniwa paliwowe mają różne temperatury i ciśnienia pracy zawierające się od temperatury otoczenia i ciśnienia atmosferycznego do wysokich temperatur i ciśnień. Badania amerykańskie potwierdzają opłacalność stosowania ogniw paliwowych jako źródła energii dla silników elektrycznych napędzających samochody pod warunkiem stosowania ogniw o koszcie wytwarzania 1 kW poniżej 50 USD. W chwili obecnej ogniwa paliwowe znajdują duże zastosowanie w napędach hybrydowych.

Pewną nowością jest wykorzystanie paliw węglowodorowych w zasilaniu ogniw paliwowych polegające na spalaniu par paliwa z małą ilością powietrza prowadzące z wytworzeniem tlenku węgla i wodoru. Ciepło reakcji jest wykorzystywane do dodatkowego, katalitycznego wytwarzania wodoru i ditlenku węgla. W efekcie prowadzonego tak procesu, pozostały węgiel osadzać się będzie na filtrach, a niska temperatura procesu uniemożliwi powstawanie tlenków azotu.

Wykorzystanie energii elektrycznej bezpośrednio czerpanej z baterii lub akumulatorów nie jest przewidywane jako źródło napędu, z uwagi na wagę i pojemność elektryczną tych urządzeń. W efekcie napęd elektryczny uwzględniany jest w układach hybrydowych umożliwiających wykorzystywanie energii hamowania.

Napędy hybrydowe są coraz częściej stosowane w samochodach ze względu na znaczne zmniejszenie jednostkowego zużycia energii wraz z redukcją do minimalnego poziomu stopnia zanieczyszczenia środowiska. Napędy hybrydowe mające dwa źródła napędu mogą pracować w układach szeregowych lub równoległych wykorzystując: silnik spalinowy, wysokosprawną, ceramiczną turbinę gazową, ogniwa paliwowe i maszyny elektryczne (silnik i prądnicę).

Najnowszymi rozwiązaniami jednostek napędowych są silniki o spalaniu zewnętrznym. Należą do nich silnik Sterlina o obiegu izotermiczno-izochorycznym, który może być wykorzystywany w układach tłokowych oraz podobnie działający silnik Ericssona, izobaryczno-izotermiczny do wykorzystania w turbinach.

2. Prognoza rozwoju paliw standardowych do silników spalinowych

Rozwój i modyfikacje napędów współczesnych silników wymagają także rozwoju paliw do tych napędów, tak aby spełnione zostały wymagania związane z procesami zasilania, odparowania, spalania i odprowadzania spalin w silnikach oraz wymagania związane z ochroną środowiska, transportem, magazynowaniem i dystrybucją paliw. Zatem paliwa muszą odpowiadać wymuszeniom ze strony urządzeń je spalających. Wymuszenia te określają konstruktorzy i producenci pojazdów, gwarantując jednocześnie trwałość i niezawodność silników zasilanymi odpowiednimi dla niego paliwami.

Dla zapewnienia właściwej jakości paliw do silników o zapłonie iskrowym i samoczynnym, spełniające wymagania silników spalinowych i ochrony środowiska, czołowe, światowe koncerny samochodowe powołały Komitet do Spraw Światowej Karty Paliw (World-Wide Fuel Charter - WWFC). W skład Komitetu weszli jako członkowie przedstawiciele takich organizacji jak:

- ACEA (Association des Constructeurs Europeens d'Automobiles – Europejskie Zrzeszenie Producentów Samochodów);
- Alliance of Automobile Manufacturers (Stowarzyszenie Producentów Samochodów)
- EMA (Engine Manufactureres Association – Zrzeszenie Producentów Silników);
- JAMA (Japanese Automobile Manufactureres Association – Japońskie Zrzeszenie Producentów Samochodów).

Poza wymienionymi organizacjami w skład Komitetu weszli także przedstawiciele AIAM (Association of International Automobile Manufactureres – Międzynarodowego Zrzeszenia Producentów Samochodów) oraz następujących narodowych stowarzyszeń producentów samochodów i silników;

- kanadyjskiego zrzeszenia producentów samochodów (AIAMC) i zrzeszenia producentów pojazdów (CVMA);

- meksykańskiego zrzeszenia przemysłu motoryzacyjnego (AMIA);
- filipińskiej izby producentów samochodów (CAMPI);
- brazylijskiego zrzeszenia producentów silników i samobieżnych maszyn rolniczych (ANFAVEA);
- chińskiego zrzeszenia przemysłu motoryzacyjnego (CAAI);
- koreańskiego zrzeszenia producentów samochodów (KAMA);
- południowo-afrykańskiego zrzeszenia przemysłu motoryzacyjnego (NAAMSA);
- tajskiego zrzeszenia przemysłu motoryzacyjnego (TAIA).

Organizacją wspierającą działania Komitetu była także OICA (Organisation Internationale des Constructeurs d'Automobiles – Międzynarodowa Organizacja Konstruktorów Samochodów).

Aktualnie obowiązująca edycja Światowej Karty Paliw obowiązuje od grudnia 2002 r. Dzieli ona paliwa na cztery kategorie zarówno w grupie paliw do silników o zapłonie iskrowym jak i też samoczynnym.

W kategorii 1 zestawiono wymagania dla paliw stosowanych na rynkach bez żadnych, albo z minimalnymi wymaganiami, co do kontroli emisji szkodliwych składników spalin, spełniających głównie podstawowe wymagania silników i samochodów.

Kategoria 2 obejmuje paliwa użytkowane na rynkach o ostrzejszych wymaganiach ogólnych jak i też z zakresu ochrony środowiska. W tej kategorii znajdują się paliwa spełniające wymagania US Tier 0 lub 1, EURO 1 i 2 lub równoważne wymagania z zakresu norm emisyjności toksycznych składników spalin.

W kategorii 3 mieszczą się paliwa przeznaczone na rynki o zastrzonych wymaganiach ogólnymi i z zakresu ograniczania emisji toksycznych składników spalin spełniające wymagania US California LEV, ULEV, EURO 3 i 4 lub równoważne wymagania co do emisyjności toksycznych składników spalin.

Ostatnia kategoria 4 obejmuje paliwa o najbardziej zastrzonych wymaganiach jakościowych, szczególnie z zakresu emisji, łącznie z zaawansowanymi sposobami redukcji tlenków azotu i cząstek stałych ze spalin. Paliwa te muszą spełniać wymagania US California LEV-II, US EPA Tier 2, EURO 4 lub równoważne standardy tym wymaganiom, a także muszą być określone wymagania z zakresu ograniczania zużycia paliwa.

W stosunku do paliw spełniających wymagania Światowej Karty Paliw określają wymagania dla produktu gotowego. Jeżeli zatem paliwo spełnia te wymagania to nie należy określać i wprowadzać dodatkowych wymagań i metod kontroli pośredniej lub wewnętrznej.

Wymagania Światowej Karty Paliw dla paliw do silników o zapłonie iskrowym przedstawiono w tablicy 4.

Tablica 4. Wymagania dla paliw do silników o zapłonie iskrowym według Światowej Karty Paliw

Parametr			Jedn. miary	Kategoria			
				1	2	3	4
	B	LOM		91,0			
	91	LOB		82,5			
Liczba oktanowa (min.)	B	LOM	-	95,0			
	95	LOB		85,0			
	B	LOM		98,0			
	98	LOB		88,0			
Stabilność oksydacyjna (min.)			min.	360	480		
Zawartość siarki (max.)			mg/kg	1000 ⁽¹⁾	200	30	0 ⁽²⁾
Zawartość metali (Fe, Mn, Pb ⁽³⁾ i innych)			g/l	niewykrywalna ⁽⁴⁾			
Zawartość fosforu			g/l	-	niewykrywalna ⁽⁴⁾		
Zawartość krzemu			g/kg	-	niewykrywalna ⁽⁴⁾		
Zawartość tlenu (max.)			%(m/m)	2,7 ⁽⁵⁾			
Zawartość olefin (max.)			%(v/v)	-	20,0	10,0	
Zawartość aromatów (max.)			%(v/v)	50,0	40,0	35,0	
Zawartość benzenu (max.)			%(v/v)	5,0	2,5	1,0	
Lotność			klasy w zależności od min. temp. otoczenia				
Zawartość osadów (max.)			mg/l	-	1		
Zawartość żywic nieprzemysłowych (max.)			mg/100ml	70	70 ⁽⁶⁾	30 ⁽⁶⁾	
Zawartość żywic obecnych (max.)			mg/100ml	5			
Gęstość			kg/m ³	715-780	715...770		
Korozyja na miedzi			wzorzec	klasa I			
Wygląd			-	przejrzysty i jasny			
Czystość gaźnika			wzorzec	8,0 ⁽⁷⁾	-	-	-
Czystość wtryskiwaczy paliwa (max.)			%zmn. przepł.	10 ⁽⁷⁾	5		
Test na zawieszanie się zaworu wlotowego			-	-	spełnienie testu		
Czystość zaworu wlotowego I (min.)			wzorzec	9,0 ⁽⁷⁾	-	-	-
Czystość zaworu wlotowego	wg. CEC F-05-A-93		mg/zawór	-	50	30	
	lub ASTM D 5500		(średnio)	-	100	50	
II (max.)	lub ASTM D 6201			-	90	50	
Osady w komorze spalania ⁽⁶⁾ (max.)	wg. ASTM D 6201		%paliwa. baz.	-	140	140	
	lub CEC-F-20-A-98		mg/silnik	-	3500	2500	
	lub TGA-FLT M BZI5401		%(m/m.) w 450°C	-	20		

Legenda:

- (1) do napędu samochodów wyposażonych w katalizator dopalania spalin zalecane jest paliwo o niższej zawartości siarki.
- (2) dopuszczalny zakres zawartości siarki (5...10) mg/kg w zależności od przyjętych standardów emisyjności.
- (3) nie dopuszcza się świadomego wprowadzania. Zawartość Pb do 0,005 g/l jest dopuszczalna w okresie przejściowym.
- (4) na granicy lub poniżej wykrywalności stosowanej metody oznaczania. Wyklucza się możliwość świadomego wprowadzania. Dopuszcza się zawartość dodatków zawierających metale dla ochrony gniazd zaworowych w samochodach zasilanych benzynami kategorii 1, nie posiadających katalizatorów dopalania spalin. W tym przypadku zalecane są dodatki na bazie potasu.
- (5) w przypadku wprowadzania związków tlenowych, zaleca się stosowanie eterów. Wymagania normy zezwalają na dodawanie do 10%(v/v) etanolu (ASTM D 4806, pH = 6,5...9. Tak sporządzona mieszanka musi jednak spełniać wszelkie pozostałe wymagania dla danej kategorii. Alkohole wyższe, (powyżej C₄) mogą być dodawane nie więcej niż 0,1%(v/v). Nie dopuszcza się dodawania metanolu.
- (6) dopuszcza się spełnienie zgodnie z wymaganiami dla danej kategorii paliwa wymagań dla parametru „żywice nieprzemylalne” lub „osady w komorze spalania”
- (7) zgodność z wymaganiem określa się przy zastosowaniu właściwych dodatków detergentycznych do porównywalnej benzyny bazowej.

Wymagania zawarte w Światowej Karcie Paliw dla paliw do silników o zapłonie iskrowym wskazują na następujące najważniejsze tendencje w rozwoju tych paliw związane z wymaganiami silników i pojazdów:

Ograniczenie zawartości siarki w paliwach, co jest związane z toksycznymi dla środowiska produktami jej spalania oraz skłonnością do zatruwania katalizatora spalin, co zmniejsza możliwość redukcji ilości węglowodorów i tlenków azotu zawartych w spalinach. Dodatkowo obecność siarki obniża skuteczność technologii eliminacji tlenków azotu w perspektywicznych rozwiązaniach bazujących na spalaniu mieszanek ubogich (oszczędność zużycia paliwa).

Eliminacji zawartości związków ołowiu.

Eliminacji dodatków mogących wpływać na powstawanie popiołu.

Eliminacji zawartości związków metaloorganicznych podwyższających liczbę oktanową typu metylocyklopentadienylu trikarbonylku manganu (MMT) lub ferrocenów zawierających żelazo. Aktualnie prowadzone są badania określające wpływ związków manganu na efektywność działania katalizatorów, to jednak zakłada się że związki te podobnie jak związki żelaza odkładać się będą na powierzchni katalizatora, a tym samym wzrośnie zawartość toksycznych składników w spalinach.

Eliminacji zawartości krzemu i jego związków, które mogą być wprowadzone do paliw poprzez blendowanie ich ze zużytymi, różnymi rozpuszczalnikami, powodując uszkodzenia czujników wykrywaczy tlenu i katalizatora dopalania spalin.

Ograniczenia wprowadzania do benzyn związków tlenowych typu eterów lub etanolu i alkoholi wyższych, przy jednoczesnym zakazie wprowadzania do paliw metanolu. Ograniczenie to spowodowane jest pogorszeniem właściwości jezdnych i mało skutecznym zmniejszaniem emisji tlenków azotu w silnikach za-

silanych mieszankami ubogimi. Stwierdzono także w badaniach, że w procesie spalania benzyn z dodatkiem 10% etanolu, emisja toksycznych substancji obniżyła się o 2%, a emisja tlenku węgla o 10% w porównaniu z benzyną zawierającą 11% MTBE, ale emisja tlenków azotu wzrosła o 14%, węglowodorów o 10% oraz potencjał tworzenia ozonu o 9%. A zatem przy wprowadzaniu do benzyn alkoholi nie powinno się wprowadzać dodatkowo eterów. Zakaz wprowadzania metanolu wynika z możliwości spowodowania korozji części metalowych i degradacji komponentów plastycznych i elastomerów.

Ograniczenie zawartości olefin (węglowodorów nienasyconych), mimo ich wpływu na podwyższanie liczby oktanowej, spowodowane możliwością tworzenia żywic i wytracania się osadów, a także wzrostu emisji reaktywnych węglowodorów powodujących możliwość powstawania ozonu i związków toksycznych.

Ograniczanie zawartości węglowodorów aromatycznych wpływających na odkładanie się osadów w silniku i zwiększoną emisyjność spalin, w tym ditlenku węgla.

Ograniczenie zawartości benzenu ze względu na jego silne działanie rakotwórcze.

Powiązanie temperatur odparowania 10%, 50%, 90% paliwa w destylacji normalnej (odpowiednio T10, T50 i T90) i procentowej zawartości związków tlenowych w paliwie (%OXY) w indeks właściwości jezdnych (DI) w zależności: $DI=1,5 T_{10}+3 T_{50} + T_{90} + 11 \%OXY$. Wyższe wartości DI niż 550-570 pogarszają się znacznie właściwości jezdne, przy wzroście emisji węglowodorów.

W tablicy 5 zestawiono wymagania Światowej Karty Paliw dla wszystkich kategorii paliw do silników o zapłonie samoczynnym.

Tablica 5. Wymagania dla paliw do silników o zapłonie samoczynnym według Światowej Karty Paliw

Parametr	Jedn. miary	Kategoria			
		1	2	3	4
Liczba cetanowa (min.)	-	48,0 ⁽¹⁾⁽²⁾	53,0 ⁽²⁾	55,0 ⁽²⁾	
Indeks cetanowy (min.) ⁽¹⁾	-	45,0 ⁽³⁾	50,0 ⁽³⁾	52,0 ⁽³⁾	
Gęstość w 15°C ⁽⁴⁾	kg/m ³	820...860	820...850	820...840	
Lepkość kinematyczna w 40°C ⁽⁵⁾	mm ² /s	2,0...4,5	2,0...4,0		
Zawartość siarki (max.)	mg/kg	3000	300	30	0 ⁽⁶⁾
Całkowita zawartość aromatów (max.)	%(m/m)	-	25	15	
Zawartość WWA (max.)	%(m/m)	-	5	2,0	
Temperatura oddestylowania 95% obj. (max.) ⁽⁷⁾	°C	370	355	340	
Temperatura oddestylowania 90% obj. (max.) ⁽⁷⁾	°C	-	340	320	
Temperatura końca destylacji (max.)	°C	-	365	350	
Temperatura zapłonu (min.)	°C	55 ⁽⁸⁾	55		
Pozostałość po koksowaniu (max.)	%(m/m)	0,30		0,20	
Temperatura zablokowania zimnego filtra CFPP ⁽⁹⁾ lub test przepływu w niskiej temperaturze LTFT lub temperatura mętnienia CP (max.)	°C	maksymalna temperatura musi być równa lub niższa od najniższej, oczekiwanej temperatury otoczenia			

Zawartość wody (max.)	mg/kg	500	200
Stabilność oksydacyjna (max.)	g/m ³	25	
Objętość piany (max.)	ml	-	- 100
Czas zaniku piany (max.)	s	-	- 15
Zawartość mikroorganizmów	-	-	brak
Zawartość FAME (max.)	%(v/v)	5 ⁽¹⁰⁾	0 ⁽¹¹⁾
Zawartość etanolu/metanolu	%(v/v)	niewykrywalna ⁽¹¹⁾	
Liczba kwasowa (TAN) (max.)	mgKOH/g	-	0,08
Korożja na stali	-	-	lekka lub mniejsza
Korożja na miedzi	wzorzec	nr 1	
Zawartość popiołu (max.)	%(m/m)	0,01	
Zawartość cząstek stałych (max.)	mg/l	10 ⁽¹²⁾	
Wygląd	-	przejrzysty i jasny	
Czystość wtryskiwaczy (max.)	%<prze- pływpowietrza	-	85
Smarność, HFRR, średnica śladu zużycia w 60 °C (max.)	um	400	
Legenda:			
⁽¹⁾ zgodność wartości „liczby cetanowej” i „indeksu cetanowego” jest dopuszczalna.			
⁽²⁾ przy temperaturze poniżej -30°C, minimalna wartość liczby cetanowej może mieć wartość do 45 dla paliwa kategorii 1, do 48 dla paliwa kategorii 2 oraz do 50 dla paliw kategorii 3 i 4.			
⁽³⁾ przy temperaturze poniżej -30°C, minimalna wartość indeksu cetanowego może mieć wartość do 42 dla paliwa kategorii 1, do 45 dla paliwa kategorii 2 oraz do 47 dla paliw kategorii 3 i 4.			
⁽⁴⁾ jeżeli temperatura otoczenia będzie wynosić poniżej -30°C, to wartość minimalna może być zmniejszona do 800 kg/m ³ dla paliw wszystkich kategorii. Ze względu na ochronę środowiska zaleca się obniżenie dolnej granicy gęstości paliw kategorii 2...4 do 815 kg/m ³ .			
⁽⁵⁾ jeżeli temperatura otoczenia będzie wynosić poniżej -30°C, to minimalna wartość lepkości paliw może być zmniejszona do 1,5 mm ² /s, a poniżej -40°C, do 1,3 mm ² /s.			
⁽⁶⁾ dopuszczalna zawartość siarki może wynosić od 5 do 10 ppm, w zależności od przyjętych standardów emisyjności.			
⁽⁷⁾ nie jest konieczne określanie wartości obu parametrów. Wymagane jest określenie wartości temperatury oddestylowania 95% objętości lub 90%.			
⁽⁸⁾ przy temperaturze otoczenia poniżej -38°C, minimalna wartość temperatury zapłonu może być zmniejszona do 38°C.			
⁽⁹⁾ jeżeli CFPP jest oznaczany zgodnie z normą, to jego wartość może być niższa od temperatury mętnienia nie więcej niż 10°C.			
⁽¹⁰⁾ możliwe jest dodawanie FAME, zgodnie zarówno z normą EN14214 i ASTM D 6751 lub normami równorzędnymi. W przypadku stosowania estrów zalecane jest odpowiednie oznakowanie pomp paliwowych.			
⁽¹¹⁾ na granicy lub poniżej wykrywalności metody badawczej.			
⁽¹²⁾ granica oraz metoda oceny wartości dolnej zostanie podana w przyszłych edycjach karty.			

Podane w tablicy 5 wymagania dla paliw do silników o zapłonie samoczynnym wskazują na następujące tendencje w rozwoju tych paliw:

Dla uniknięcia nadmiernego stosowania dodatków podwyższających liczbę cetanową ustala się minimalną różnicę pomiędzy tą liczbą, a indeksem cetanowym (CI, CCI). Indeks cetanowy, charakteryzujące także właściwości samozapłonowe paliw, wyznacza się z następujących zależności:

Według normy ASTM D976-80:

$CI=454,74-1641,416D+774D^2-0,554B+97,803(\lg B)^2$ gdzie:

- D – gęstość paliwa w temperaturze 15°C;
- B – temperatura oddestylowania 50% (v/v) paliwa w °C.

Drugi, bardziej złożony sposób obliczania indeksu cetanowego (CCI), według ASTM D4737-87, wymaga określenia gęstości paliwa oraz temperatur oddestylowania 10, 50 i 90% objętościowych paliwa i jest obliczany z zależności:

$CCI=45,2+(0,0892)(T_{10N})+[0,13]+(0,901)(B)(T_{50N})+[0,0523-(0,0420)(B)][T_{90N}]+$
 $+ [0,00049][(T_{10N})^2-(T_{90N})^2]+(107)(B)+(60)(B)^2$ gdzie:

- $B=[e^{(-3,5)(DN)}]-1$;
- $DN=D-0,85$;
- D – gęstość paliwa w 15°C;
- T_{10} – temperatura oddestylowania 10% (v/v) paliwa w °C;
- $T_{10N}=T_{10}-215$;
- T_{50} – temperatura oddestylowania 50% (v/v) paliwa w °C;
- $T_{50N}=T_{50}-260$;
- T_{90} – temperatura oddestylowania 90% (v/v) paliwa w °C;
- $T_{90N}=T_{90}-310$.

Ten drugi sposób obliczania indeksu cetanowego (CCI) jest aktualnie przyjmowany jako obowiązujący w normach.

Ustala się zakres wartości gęstości dla poszczególnych kategorii paliw, który wynika z badań określających korelację wpływu obniżenia gęstości na obniżenie emisji cząstek stałych i tlenków azotu z silników mocno obciążonych przy jednoczesnym spadku mocy i zwiększeniu zużycia paliwa.

Ustala się zakres wartości lepkości paliwa wynikający z badań nad procesem wtrysku paliwa i stopniem napełnienia, zależnym od tej wartości, przy jednoczesnym wykładniczym spadku wartości lepkości spowodowanym wzrostem temperatury.

Ze względu na to, że siarka zawarta w paliwach poza tworzeniem w procesie spalania tlenków siarki, podwyższa znacznie emisję cząstek stałych, stymuluje procesy korozji niskotemperaturowej oraz zatrzuwa adsorbery tlenków azotu w silnikach nowej generacji znacznemu ograniczeniu podlega jej zawartość, aż do całkowitego wyeliminowania jej zawartości w paliwach kategorii 4.

Ogranicza się zawartość węglowodorów aromatycznych niezależnie od ich niskich wartości liczby cetanowej. Spowodowane to jest tym, że zwiększając skłonność do pracy twardej silników, powodują wzrost emisji cząstek stałych (zadymienie spalin) oraz wpływają na wzrost emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w spalinach.

Ze względu na wpływ niższych wartości temperatury oddestylowania 90 lub 95% (v/v) paliwa na mniejszą emisję tlenków azotu przy jednoczesnej tendencji do wzrostu emisji węglowodorów, w gazach spalinowych silników wysoko obciążonych i redukcję emisji cząstek stałych oraz wzrost emisji tlenków azotu dla lekko obciążo-

nych silników, ustala się optymalne wartości tych temperatur wynikające z badań.

Jeżeli właściwości niskotemperaturowe paliw do silników o zapłonie samoczynnym będą określane przy pomocy oznaczania temperatury mętnienia (CP-Cloud Point) lub obowiązującym w USA i Kanadzie teście na płynność paliwa w niskich temperaturach (LTFT – Low Temperature Flow Test) to wartość tej temperatury powinna być dla paliwa wyższa niż najniższa, przewidywana temperatura otoczenia. W przypadku określania temperatury zablokowania zimnego filtra (CFPP – Cold Flow Plugging Point)) to maksymalna wartość CFPP powinna być równa lub niższa od najniższej, przewidywanej temperatury otoczenia, przy czym wartość ta nie może wynosić więcej niż 10°C od ustalonej wartości CFPP od ustalonej w Karcie wartości dla danej kategorii paliwa.

Ogranicza się zawartość estrów pochodzenia roślinnego, głównie FAME (fatty acid methyl esters – estrów metylowych kwasów tłuszczowych) w olejach napędowych z powodu ich niekorzystnych właściwości niskotemperaturowych, higroskopijności, większej tendencji do tworzenia osadów i agresywnego oddziaływania na uszczelnienia i niektóre elementy układu paliwowego.

Wprowadza się badanie czystości wtryskiwaczy zależnej między innymi od ilości i rodzaju wprowadzanych detergentów jako dodatków, ze względu na prawidłowy przebieg procesu rozpylania paliwa.

Ze względu na konieczność zapewnienia właściwej pracy pompy wtryskowej, przy jednoczesnym eliminowaniu zawartości siarki w paliwach, określa się smarność paliw poprzez badanie w urządzeniu testowym HFRR (High Frequency Reciprocating Rig – urządzenie tłokowe o wysokiej częstotliwości ruchu posuwisto-zwrotnego), normując ją w temperaturze 60°C.

3. Rozwój wymagań stawianych olejom i cieczom opałowym

Konstrukcje urządzeń grzewczych dla ciepłownictwa posiadają swoją specyfikę, narzucającą określone wymagania w stosunku do olejów i cieczy opałowych. Zdecydowana większość tych urządzeń, zwłaszcza małej mocy, wraz ze zbiornikami na paliwo, sytuowana jest w podziemiach i parterowych kondygnacjach ogrzewanych obiektów. Oleje opałowe przechowywane w odpowiednich zbiornikach magazynowych, uzupełnianych 1-2 razy na rok, nie mogą więc zawierać substancji łatwopalnych, wybuchowych czy cuchnących. Ograniczenia palności zdefiniowane są temperaturą zapłonu (nie niżej 55°C). Najkorzystniej z tego punktu widzenia poza opałowymi olejami standardowymi przedstawiają się oleje roślinne (temperatura zapłonu powyżej 295°C) oraz oleje zużyte, niepoprawnie nazywane olejami przepracowanymi. Olej zużyty (used oil) jest to taki olej smarowy, który na skutek działania na niego wymuszeń termochemicznych i mechanicznych ze strony smarowanego skojarzenia lub wężła tarcia zatracił część lub całość właściwości eksploatacyjnych w danym skojarzeniu lub wężle

(termin oleje przepracowane, jest typowym rusycyzmem: „ot’rabortannyje masła”, pochodzącym z bezpośredniego tłumaczenia norm GOST na Polskie Normy).

Zdecydowanie niższą temperaturę zapłonu, niż oleje lekkie pochodzenia naftowego, wykazują destrukty termiczne olejów zużytych i roślinnych. Jeszcze niższą – alkohole, co zdecydowanie ogranicza możliwość ich praktycznego wykorzystania w omawianym zakresie..

Brak jest powszechnie stosowanych metod oceny zapachu ciekłych paliw, szczególnie niestandardowych. Instrumentalnie określa się (metodą chromatograficzną) stężenie substancji lub ich grup odpowiedzialnych za odoryzację oparów. Najczęściej jednak ocenę taką prowadzi się metodą organoleptyczną. Naftowe oleje opałowe wykazują stosunkowo niską lotność i umiarkowaną uciążliwość zapachową. Zdecydowanie niekorzystne właściwości zapachowe wykazują oleje zużyte, produkty ich termicznej destrukcji i niektóre odpadowe węglowodory. Najkorzystniejszą charakterystykę zapachową (bardzo niska lotność par) wykazują świeże oleje roślinne i produkty ich metanolizy. Jednakże długotrwałe przechowywanie może pogarszać ich właściwości zapachowe.

Lokalizacja zbiorników paliwowych w pomieszczeniach nie ogrzewanych (co jest oczywiste ze względów pożarowych), a niekiedy na zewnątrz budynków narzuca określone wymagania na właściwości niskotemperaturowe cieczy opałowych. Definiują one bowiem ich płynność a więc możliwość transportu paliw do zbiorników magazynowych i stąd do palników. W przypadkach niekorzystnych właściwości niskotemperaturowych olejów i cieczy opałowych zachodzi potrzeba zastosowania depresatorów lub urządzeń podgrzewających. Gorsze właściwości niskotemperaturowe od olejów naftowych wykazują oleje roślinne i ich estry. Zdecydowanie najkorzystniejszą charakterystykę niskotemperaturową posiadają alkohole.

Długotrwały okres przechowywania olejów i cieczy opałowych sprzyja, szczególnie przy ich niskiej stabilności chemicznej, sedymentacji różnego rodzaju osadów i wody. Gromadzące się na dnach zbiorników szlamy mogą wywoływać procesy korozji i niedrożność aparatury paliwowej. Jest to przyczyną uciążliwych operacji napraw i czyszczenia instalacji paliwowych urządzeń ciepłowniczych. Dlatego też stabilność i czystość cieczy opałowych dla ciepłownictwa jest zagadnieniem niezwykle ważnym i niestety – bardzo często niedocenianym.

Praca olejowych urządzeń grzewczych sterowana jest na ogół automatycznie. Stąd też uruchomiane są okresowo w miarę zapotrzebowania na ciepło. Warunki pracy kotłów, szczególnie w okresie ich uruchomienia sprzyjają zwiększonej emisji sadzy i innych produktów niepełnego spalania komponentów paliwa. Szczególnie niebezpieczne w tym zakresie są węglowodory aromatyczne oraz wszelkiego typu związki heterocykliczne, a zwłaszcza chloropochodne. W takich warunkach lub przy zbyt niskiej temperaturze w paleniskach prawdopodobne jest powstawanie związków poliaromatycznych i dioksyn.

Stąd też obecność w olejach i cieczach opałowych substancji prowadzących do tego typu zjawisk jest niedopuszczalna, mimo iż przedmiotowe normy tego

wprost nie definiują. Szczególnie dokładna kontrola spalin musi być prowadzona w przypadku spalania cieczy opałowych otrzymywanych na bazie olejów zużytych, nawet jeśli urządzenia grzewcze są do tego przystosowane [6].

4. Przyszłościowe substancje paliwowe oraz paliwa niestandardowe

Omówione uprzednio substancje paliwowe mogą być wykorzystywane w całości lub w części, bezpośrednio, bądź po odpowiedniej przeróbce jako paliwa niestandardowe. Paliwa niestandardowe (nazywane potocznie i niepoprawnie paliwami alternatywnymi) spełniać mogą większość z wymagań określonej grupy urządzeń. Niemniej nie została ustanowiona na nie odpowiednia norma przedmiotowa wraz z określonymi normami na metody badań i w związku z tym paliwa te nie mogą być stosowane w silnikach i urządzeniach w okresie co najmniej gwarancyjnym, ponieważ nie są zalecane do stosowania przez producentów tych urządzeń. Niektórzy producenci wręcz zabraniają stosowania paliw niestandardowych w swoich urządzeniach.

Przyjmując za zasadne poszukiwanie nowych źródeł energii oraz prowadzenie prac nad poszukiwaniem korzystniej pracujących źródeł napędu, ciepła i energii elektrycznej, aktualnie z różnych względów, najczęściej poza technicznych zaleca się wprowadzanie lub stosowanie paliw niestandardowych jako komponentów paliw standardowych. Według [7] paliwa niestandardowe są to takie paliwa które spełniają następujące warunki:

- występują w dostatecznie dużych ilościach;
- cechują się technicznymi i energetycznymi właściwościami determinującymi ich przydatność do zasilania silników lub urządzeń grzewczych;
- są tanie w produkcji i sprzedaży;
- stanowią mniejsze zagrożenia dla środowiska niż paliwa dotychczas stosowane;
- zapewniają możliwe do przyjęcia wskaźniki ekonomiczne silników lub kotłów i bezpieczeństwo ich użytkowania.

Oprócz tego paliwa niestandardowe powinny:

- zapewnić niezależność energetyczną;
- mieć mniejszą emisyjność związków toksycznych w procesie ich spalania;
- umożliwiać niższe koszty eksploatacji silników i urządzeń grzewczych.

Aktualne rozważane, zalecane do stosowania lub nawet stosowane paliwa niestandardowe, w chwili obecnej nie spełniają powyższych warunków.

Omówienie wszystkich możliwych substancji paliwowych oraz paliw niestandardowych znacznie przekracza ramy niniejszego opracowania. Podstawowe substancje paliwowe i paliwa niestandardowe stanowią:

- gaz ziemny w postaci sprężonej CNG (Compressed Natural Gaz) i ciekłej LNG (Liquid Natural Gaz), zawierający głównie metan;
- gaz miejski, wytwarzany w procesie suchej destylacji węgla, zawierający metan, tlenek i ditlenek węgla;

- wodór jako podstawowe paliwo do ogniw paliwowych lub składnik mieszanek ubogich;
- amoniak (azan) w postaci gazowej lub ciekłej otrzymywany na skalę przemysłową w procesie syntezy wodoru i azotu atmosferycznego;
- propan lub jego mieszanina z butanem jako mieszanina tak zwanego gazu nafowego i gazu ziemnego powszechnie wykorzystywany jako źródło napędu;
- alkohol metylowy i etylowy;
- eter dimetylowy DME i dietylowy DEE oraz etery wyższe, głównie: eter metylo-*tert*-butylowy MTBE, a także eter etylo-*tert*-butylowy ETBE, otrzymywane z syntezy tlenku węgla i wodoru oraz z gazu ziemnego, węgla, drewna i organicznych substancji odpadowych. Badana jest także przydatność eterów metylo-*tert*-amyłowych TAME i diizopropylowych DIPE;
- oleje roślinne;
- estry metylowe FAME i etylowe FAEE wyższych kwasów tłuszczowych;
- oleje popirolityczne;
- gazowe i ciekłe produkty procesów termicznego i termokatalitycznego rozkładu organicznych substancji odpadowych, tłuszczów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego w tym procesów termicznego rozkładu gum (opon) prowadzących do uzyskiwania ciekłych i gazowych produktów rozkładu, procesów depolimeryzacji tworzyw sztucznych, procesów prowadzących do uzyskiwania gazów składowiskowych (biogazów), gazów pirolitycznych pochodzących z rozkładu termicznego substancji organicznych, gazów syntezowych [8] i pochodnych substancji ciekłych typu SYNONBION jako paliwa niestandardowego mogącego zastąpić oleje napędowe.

Proces depolimeryzacji tworzyw sztucznych, prowadzący do otrzymywania niestandardowych komponentów, korzystny z punktu widzenia konieczności racjonalnego wykorzystania znacznych objętości substancji odpadowych niesie jednak cały szereg zagrożeń.

Tworzywa sztuczne, z racji ich znacznej odporności na biodegradację i niską świadomość ekologiczną społeczeństwa uznawane są powszechnie jako znacznie zagrażające środowisku. Trzeba jednak stwierdzić, że tworzywa te, właśnie z racji odporności na biodegradację nie wnoszą do środowiska substancji toksycznych i są odporne na działanie czynników atmosferycznych jak również wielu innych substancji chemicznych. Możliwy ich rozkład w środowisku w długotrwałych, trwających nawet do setek lat, procesach fotochemicznych i biologicznych. Skracanie okresu rozkładu polimerów jest możliwe w procesach chemicznych, po wprowadzeniu dodatków uwrażliwiających polimery na działanie substancji zawartych w glebie i wodzie. Proces biodegradacji polimerów zachodzi głównie poprzez działanie enzymów zawartych na powierzchni błon komórkowych niektórych szczepów bakterii. Proces ten w efekcie, po bardzo długim czasie doprowadza do powstania naturalnych związków, takich jak woda, ditlenek węgla i metan.

A zatem przemysłowe procesy depolimeryzacji odpadowych tworzyw sztucznych i wykorzystywanie produktów tej depolimeryzacji wnoszą znaczne zagrożenie

nia dla środowiska poprzez uwalnianie gazowych substancji procesowych, możliwość powstawania odpadów popirolitycznych, a także poprzez efekty spalania ciekłych produktów procesu jako komponentów paliwowych.

Taniość wytwarzania tworzyw sztucznych i nagminność ich stosowania stwarza jedynie możliwość pozyskania dodatkowych źródeł energii oraz poprzez ich wtórne wykorzystanie do celów energetycznych jedynie znacznie poprawia walory estetyczne środowiska, eliminując zaśmiecanie i ograniczając konieczność ich składowania.

Dlatego też wszelkie próby wykorzystania zużytych substancji, głównie polietylenowych i polipropylenowych, zasługują na poparcie, pod warunkiem racjonalnego sposobu prowadzenia procesu i wykorzystania produktów po procesowych. Stąd też istotna jest jednoznaczność definicji i pojęć z tego zakresu.

Polietylen (poprawnie: polieten), o wzorze $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ stanowi produkt polimeryzacji etenu, $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$, najprostszego alkenu, stanowiącego pierwszy z nienasyconych węglowodorów z tej rodziny, zwyczajowo nazywanej olefinami. Nazwa ta pochodzi od łacińskiego „oleum affinis”, co oznacza, że pochodne bromowe lub jodowe tych związków są „podobne olejom”, mając stosowną konsystencję i lepkość. Stąd też określona w normach przedmiotowych liczba bromowa lub liczba jodowa jest miarą stopnia nienasycenia olefin, czyli liczby wiązań podwójnych pomiędzy węglami w łańcuchu. Podobnie polipropylen stanowi produkt polimeryzacji propenu, $(\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2)$, drugiego w szeregu homologicznym olefin, w którego polimerach występuje zjawisko stereoizomerii wynikającego z obecności w łańcuchu asymetrycznego atomu węgla.

W prowadzonych procesach depolimeryzacji tworzyw sztucznych nadużywany lub jest używany niezbyt precyzyjnie, termin „parafiny”, co może prowadzić do nieporozumień związanych z istotą realizowanych procesów.

Nazwą zwyczajową „parafiny” objęte są węglowodory alifatyczne, nasycone, poprawnie według IUPAC nazywane alkanami, poczynając od gazowego metanu, poprzez ciekłe od pentanu i stałe od oktadekanu, w warunkach normalnych. Nazwa ta pochodzi od łacińskiego „parum affinis” – „mało pokrewne, powinowate” charakteryzującego stosunkowo małą reaktywność chemiczną tych związków. W procesach rafineryjnych realizowane są procesy odparafinowania: chemiczne (rozpuszczalnikowe) lub fizyczne (wymrażania) w celu usunięcia głównie z frakcji olejowych wysokokrzepnących parafin, to znaczy długłańcuchowych alkanów podwyższających temperaturę krzepnięcia produktów finalnych. Z pozostałości po odparafinowaniu (może to być gacz parafinowy) otrzymuje się parafinę surową, a po oczyszczeniu parafinę rafinowaną. Z węglowodorów parafinowych ciekłych, w tym alkanów nie krystalizujących, otrzymywany jest olej parafinowy do zastosowań farmaceutycznych w przemyśle spożywczym.

A zatem proces depolimeryzacji odpadowych tworzyw sztucznych w procesach destrukcji termokatalitycznej (krakingu termokatalitycznego), bez udziału wolnego wodoru, prowadzić może do powstania niestabilnej mieszaniny ciekłych węglowo-

dorów zawierającej alkeny, alkany oraz mniejsze ilości cykloalkanów i cykloalkenów wraz z arenami (mieszanki olefinowo-parafinowej z udziałem naftenów i około 8 % m/m aromatów). Ponieważ realizowane procesy rozkładu prowadzone są w temperaturach poniżej 600°C, to nie stanowią one pirolizy, a jedynie kraking termiczny.

Ponieważ procesy rozkładu termicznego mieszanin węglowodorowych prowadzą do skracania łańcuchów węglowodorowych i zwiększenia stopnia nienasyceń węgla w tych łańcuchach, a proces pirolizy prowadzi do uzyskiwania mieszanin ciekłych węglowodorów nienasyconych (tzw. benzyna popirolityczna kierowana do uwodornienia) i gazowych olefin przeznaczonych do procesów polimeryzacji na tworzywa sztuczne, to depolimeryzacja, prowadzona bez udziału wodoru, jako proces odwrotny doprowadzić może do powstania nawet gazowych olefin, a odpowiednio prowadzona, mieszanin ciekłych, głównie alkenowo-alkanowych.

Mieszanki te nie mogą bezpośrednio stanowić silnikowych komponentów paliwowych ponieważ charakteryzują się:

- małą odpornością na utlenianie, wynikającą z zawartości olefin, charakteryzowaną okresem indukcyjnym sięgającym 68 min. i zawartością żywic około 30 mg/100 cm³;
- zawartością alkenów (olefin) ponad 40% m/m;
- niską liczbą oktanową, motorową, około 57.

Produkty po procesie rozkładu z tworzyw sztucznych, po procesie odaromatyzowania i uwodornienia mogą być stosowane w produkcji niskoaromatycznych rozpuszczalników do farb i lakierów, a także wykorzystywane w przemyśle kosmetycznym i tłuszczowym. Mogą także stanowić wsad do procesów rafineryjnych, stanowiąc wprawdzie nieznaczny ułamek objętości ropy, po procesie dehydratacji. Kierowanie produktów rozkładu tworzyw sztucznych do procesów rafineryjnych stanowi najbardziej bezpieczną dla środowiska i techniki motoryzacyjnej metodę ich zagospodarowywania.

Na rozwałę zasługuje także możliwość zagospodarowywania ciekłych mieszanin parafinowo-olefinowych powstających w wyniku rozkładu termokatalitycznego tworzyw sztucznych, prowadzącą do powstania tzw. „oleju krakingowego”, który może stanowić komponent cieczy opałowych (olejów opałowych) przeznaczonych do urządzeń grzewczych. Kompozycja tych cieczy może zawierać także odpadowe, ciekłe frakcje w tym po krakingowe z instalacji próżniowej i słoje jasne (oleje słoje) jako rozcieńczalniki. Tak sporządzone kompozycje paliwowe do urządzeń grzewczych po uprzednim odaromatyzowaniu i odpowiednim blendowaniu lub najkorzystniejszej destylacji mogą spełniać wymagania eksploatacyjne tych urządzeń. Wadą tego typu cieczy może być stosunkowo krótki czas ich magazynowania, ze względu na zawartość węglowodorów nienasyconych.

Ze względów środowiskowych i ekonomicznych, zasadna była by budowa instalacji do przetwarzania tworzyw sztucznych na ciekłe mieszaniny węglowodorne na terenach istniejących rafinerii nafty. Istniała by wówczas gwarancja wykorzystywania produktów rozkładu tylko jako komponentów wsadowych w procesie

rafineryjnym, bez możliwości bezpośredniego, szkodliwego dla silników spaliny-
wych i dla środowiska dodawania tych komponentów do paliw silnikowych w róż-
nego typu blendowniach, czy też bazach paliwowych, a także korzystniejszy był by
bilans energetyczny procesu depolimeryzacji. W rafineriach, z racji istoty realizo-
wanych tam procesów, występować może nadmiar energii, który może być w pełni
wykorzystywany w krakingu termokatalitycznym tworzyw sztucznych.

Bibliografia

- [1] J. MERKISZ, „Ekologiczne aspekty stosowania silników spalinowych”, Wyd. Politechniki
Poznańskiej, Poznań 1994.
- [2] H. SKOLIMOWSKI, „W matni postępu”, Wyd. Politechniki Lubelskiej, Lublin 1992.
- [3] K. BACZEWSKI, K. BIERNAT, M. MACHEL, „Leksykon, Paliwa, Oleje, Smary w Eksploatacji
Samochodów”, WKiŁ, Warszawa, 1993.
- [4] K. BIERNAT, „Materiały Pędne i Smary”, WAT, Warszawa 1983.
- [5] J. MERKISZ, „Wymagania stawiane paliwom silnikowym przez współczesne silniki spalino-
we”, Mat. II Międzynarodowej Konferencji pt: „Rozwój technologii paliw w świetle Dyrektyw
Europejskich i Narodowych Uregulowań Normatywnych”, Warszawa 1999.
- [6] K. BIERNAT, Z. KARASZ, „Paliwa płynne i ich użytkowanie”, Wyd. SIMP, Warszawa 1997.
- [7] HENK P.M.SENGENS, R. ERIC OLSEN, EMMANUELLE D. FAURE-BIRCHEM, „Performance
Tests for Diesel Injector Fouling, Fuel Foaming, and Related Functional Benefits”, Mat. II
Międzynarodowej Konferencji pt: „Rozwój technologii paliw w świetle Dyrektyw Europejskich
i Narodowych Uregulowań Normatywnych” Warszawa 1999.
- [8] J.M. MACKOWSKI, „The EU Directives on Fuels Quality: a look beyond year 2000”, Mat. II
Międzynarodowej Konferencji pt: „Rozwój technologii paliw w świetle Dyrektyw Europejskich
i Narodowych Uregulowań Normatywnych”, Warszawa 1999.
- [9] J. GRONOWICZ, „Ochrona środowiska w transporcie lądowym” Wyd. ITE Radom 2004.
- [10] L.J. SITNIK, „Ekopaliwa silnikowe”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 2004.
- [11] K. BACZEWSKI, T. KAŁDOŃSKI, „Paliwa do silników o zapłonie samoczynnym” WKiŁ, Warszawa 2004.
- [12] A. VOGT, H. KOŁODZIEJ, W. SOKOŁA, J. FAŁAT, S. STRZELECKI, „Koncepcja CPE na bazie pro-
dukcji estrów etylowych wyższych kwasów tłuszczowych z olejów roślinnych”, „Sozologia” nr
1/2003.
- [13] K. BIERNAT, A. ŁUKSA, „Węglowodory i tłuszcze odpadowe jako ciecze opałowe”, „Sozologia”
nr 1/2003.
- [14] L. PYSKŁO, W. PARASIEWICZ, „Recykling zużytych opon”, Wyd IPG, Piastów 2001.

The forecast of development of the liquid fuels

ABSTRACT

The article includes analysis of basic terms and definitions and following issues: the
directions of modification and development of the drive in the wheel vehicles, the forecast of
development of standard fuels for internal combustion engines, the improvement of demands
towards oils and fuel liquids, prospective fuel substances and non-standard fuels.