

ŁODYGOWSKI Kamil

PALIWA SYNTETYCZNE DO ZASILANIA SILNIKÓW SPALINOWYCH Z ZAPŁONEM SAMOCZYNNYM

Streszczenie

W niniejszym artykule przedstawiono możliwości przemiany biomasy i gazu ziemnego do ciekłych węglowodorów, stanowiących surowiec do wytwarzania ciekłych paliw motorowych. Szczególną uwagę zwrócono na proces BtL (biomass-to-liquids) i GtL (gas-to-liquids), w którym biomasa lub metan z gazu ziemnego konwertowany jest do gazu syntezowego, przetwarzanego dalej do długołańcuchowych węglowodorów, wykorzystywanych do wytwarzania syntetycznego oleju napędowego. Przedstawiono wybrane właściwości fizykochemiczne paliw syntetycznych oraz zwrócono uwagę na fakt, że obecny postęp w dziedzinie paliw jest podyktowany przede wszystkim troską o środowisko naturalne.

WSTĘP

Podstawowym rodzajem paliw, obecnie stosowanym do zasilania silników spalinowych z zapłonem samoczynnym (ZS) jest olej napędowy (ON), otrzymywanych z ropy naftowej jako frakcja skraplająca się bezpośrednio po nafcie.

Nagły wzrost cen ropy naftowej, oraz brak stabilnej sytuacji politycznej państw posiadających złoża tego surowca do tego stopnia spowodowały osłabienie gospodarek wielu państw, iż odżyły pomysły wprowadzenia paliw alternatywnych.

Zaangażowanie w troskę o środowiska naturalne jest przyczyną stosowania w paliwach różnego rodzaju dodatków. Jednak zasadniczą część takiego paliwa stanowi produkt uzyskany z przeróbki ropy naftowej. Dlatego innym sposobem zmniejszenia toksycznego oddziaływanie na środowisko jest poszukiwanie właśnie paliw alternatywnych. Każde z nich, w porównaniu z konwencjonalnym ON zbudowane jest z cząsteczek dużo mniejszych i prościej zbudowanych. Taka struktura przyczynia się do ich dokładniejszego, czystszeo spalania. Rozbijanie małych cząsteczek wytwarza mniej związków pośrednich, będących przyczyną niekorzystnych substancji w spalinach.

Paliwa alternatywne powinny spełniać pięć podstawowych warunków:

1. zapewniony ogólny dostęp – ilość produkcji powinna pokrywać zapotrzebowanie rynku;
2. właściwości fizyko-chemiczne powinny zapewnić bezinwazyjne użytkowanie jako paliwo do zasilania silników wewnętrznego spalania;
3. produkcja powinna być ekonomicznie uzasadniona – cena rynkowa nie powinna być wyższa od standardowych paliw;
4. bezpieczniejsze dla naturalnego środowiska od konwencjonalnych paliw;
5. zapewniać bezpieczne użytkowanie oraz nie powodować skróconego czasu eksploatacji silników.

Dla ropy naftowej paliwami takimi są m. in.

- oleje roślinne (rzepakowy, słonecznikowy, itp.);
- alkohole (metanol, etanol, butanol)
- paliwa gazowe (LPG, CNG, LNG)
- estry olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych;
- etery
- węglowodory syntetyczne (CtL, GtL, BtL, WtL).

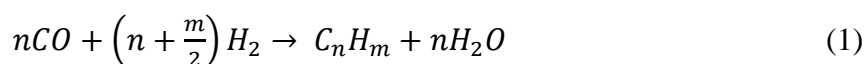
1. SYNTETYCZNY OLEJ NAPĘDOWY

Technologia przetworzenia biomasy (BtL), węgla (CtL), metanu (GtL), odpadów (WtL) do paliw ciekłych jest procesem dwuetapowym. W pierwszym etapie następuje termochemiczne przetworzenie produktu pierwotnego (biomasy, węgla, metanu, odpadów) do syngazu. Wynikiem tego etapu jest powstanie gazu składającego się z tlenków węgla CO, wodoru H i smoły. Gaz musi najpierw zostać oczyszczony ze smoły i sprężony do 20-70 atmosfer. Obie te czynności mogą być kosztowne. Sprężony syngaz przepływa przez specjalnie zaprojektowane katalizator stały, który jest niezbędny do przeprowadzenia konkretnych reakcji chemicznych.

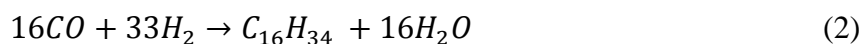
1.1. Synteza Fischera-Tropscha (F-T)

Konwersję syngazu do węglowodorów nazywa się powszechnie syntezą Fischera-Tropscha. Nazwa ta pochodzi od nazwisk dwóch chemików z Instytutu Cesarza Wilhelma do Badań Węgla, którzy w roku 1926 opatentowali Sposób uzyskiwania wielocząłonowych węglowodorów parafinowych z tlenków węgla i wodoru na drodze katalitycznej [6].

Proces ten polega na reakcjach katalitycznych prowadzących do wytworzenia węglowodorów z mieszaniny tlenku węgla i wodoru:



Cetan otrzymuje się, więc w reakcji:



Podczas syntezy powstają niewielkie ilości związków tlenowych takich jak alkohole, ale głównym produktem ubocznym jest woda

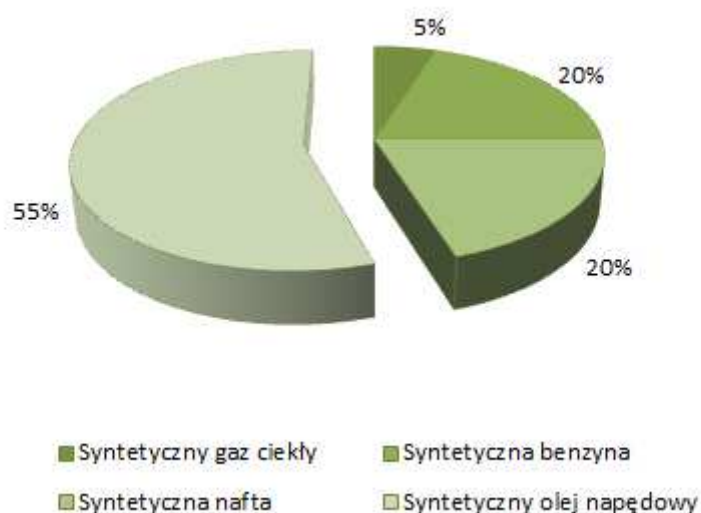
Synteza F-T przebiega przy niskim ciśnieniu i w temperaturze 170 – 200 °C w obecności katalizatora kobaltowego. Z kolei jeżeli stosuje się katalizator żelazowy parametry te przyjmują już wartości odpowiednio: ciśnienie 2 – 3 MPa i temperatura 200 – 350 °C [6]. Ogólnie w syntezie F-T katalizatorami mogą być wszystkie metale należące do grupy VIII układu okresowego. Jednak ich skuteczność maleje od Ru do Pt. Względny ekonomiczny sprowadzają, że najszersze zastosowanie mają katalizatory żelazowe, kobaltowe i niklowe [4].

Syntezie węglowodorów towarzyszy wiele innych procesów. Jednym z istotniejszych jest reakcja tlenku węgla z parą wodną (konwersja gazu wodnego). Wynikiem jest wydzielenie wodoru, co jest korzystne w przypadku gdy proporcja CO do H₂ w syngazie jest poniżej wartości optymalnej [4].

Ważną kwestią jest odseparowanie CO₂, który nie jest substratem syntezy. Prowadzi się jednak poszukiwania nad katalizatorem, który uczyniłby z dwutlenku węgla substrat. Wyeliminowanie odpadowego CO₂ przyczyniłoby się do pełniejszego wykorzystania potencjału biomasy i odpadów w ograniczaniu emisji dwutlenku węgla do atmosfery [6].

Podczas syntezy F-T wytwarzana jest sporo ilość ciepła. W celu prawidłowego przebiegu procesu temperatura ta musi być kontrolowana i odpowiednio sterowana. Jedynie utrzymanie jej w określonych granicach pozwala na użytkowanie katalizatora prawidłowo z zachowaniem jego aktywności i selektywności przez długi okres.

Udział poszczególnych produktów syntezy przedstawiony został na rysunku 1. Z prezentowanego diagramu wynika, iż dominującym efektem procesu jest właśnie olej napędowy stanowiący nawet 55% całości.



Rys. 1. Udział syntetycznych produktów z syngazu, na podstawie [6]

1.2. Paliwo syntetyczne BtL

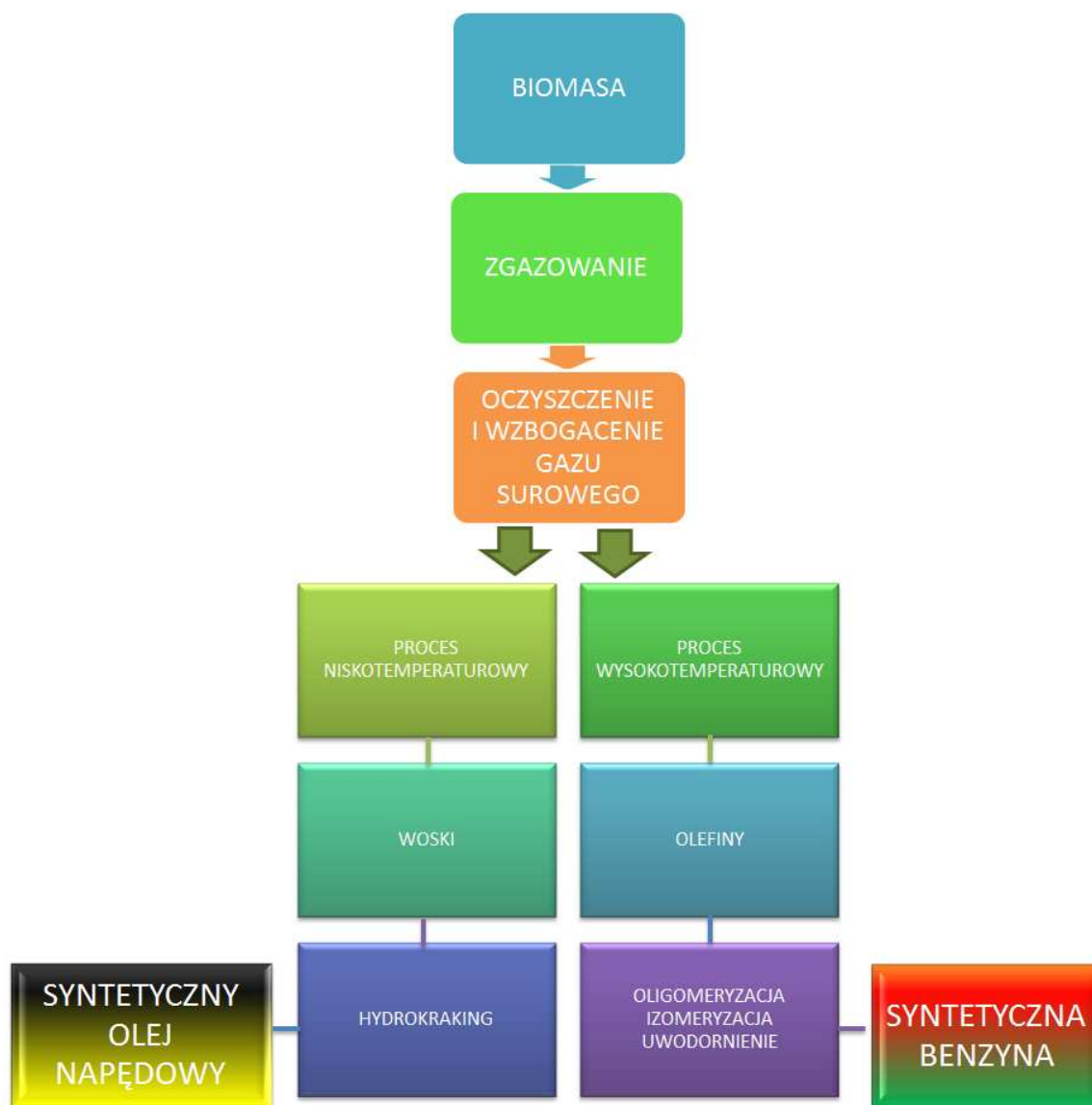
Produkcja paliw syntetyczny z biomasy BtL (biomass-to-liquids) jest procesem wieloetapowym. Najważniejszym etapem jest otrzymanie syngazu – zgazowanie biomasy, czyli substratów tlenku węgla i wodoru. Otrzymany gaz surowy poddany zostaje oczyszczeniu, by w kolejnym już etapie - w syntezie F-T przekonwertować go do węglowodorów. Końcowy proces to wzbogacenie i uszlachetnienie produktu.

Na rysunku 2 został pokazany schemat koncepcji produkcji paliwa syntetycznego w technologii BtL. Reaktory pracują w zakresie ciśnień od 10 do 40 barów. Do wytworzenia odpowiedników oleju napędowego wskazany jest proces niskotemperaturowy (200 – 240 °C) w reaktorze zawieszinowym z katalizatorem kobaltowym [4].

Węglowodory syntetyczne o liczbie atomów węgla powyżej 20, które zostały poddane procesowi hydrokrakingu, stanowią odpowiednik oleju napędowego. Posiadają one mianowicie podobne właściwości fizyko-chemiczne.

Paliwo syntetyczne ma wysoką liczbę cetanową >75, niską zawartość węglowodorów aromatycznych < 0,3% i węglowodorów wielopierścieniowych <0,01%, brak związków siarki, oraz bardzo dobrą odporność na utlenianie, nie reaguje również z elastomerami [4]. Spełnione są zatem cechy normowanego oleju napędowego. Dzięki tym cechom do magazynowania jak również dystrybucji paliw syntetycznych można wykorzystać infrastrukturę przeznaczoną do mineralnych olejów napędowych.

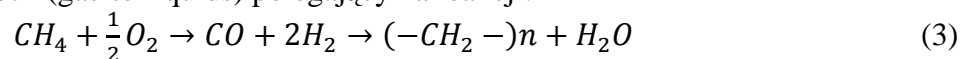
Cechą niekorzystną jest mniejsza smarowność paliwa syntetycznego ze względu na niewielką zawartość związków polarnych i siarki. Duży udział liniowych parafin wpływa negatywnie na właściwości niskotemperaturowe. Również wartość energetyczna jest niższa w przeliczeniu na jednostkę objętości w porównaniu z konwencjonalnym paliwem [4].



Rys. 2. Schemat technologii wytwarzania paliw syntetycznych z biomasy przy użyciu syntezy Fischera-Tropscha [4].

1.3. Paliwo syntetyczne GtL

Konwersją metanu z gazu ziemnego do długołańcuchowych węglowodorów alifatycznych nazywamy proces GtL (gas-to-liquids) polegający na reakcji:

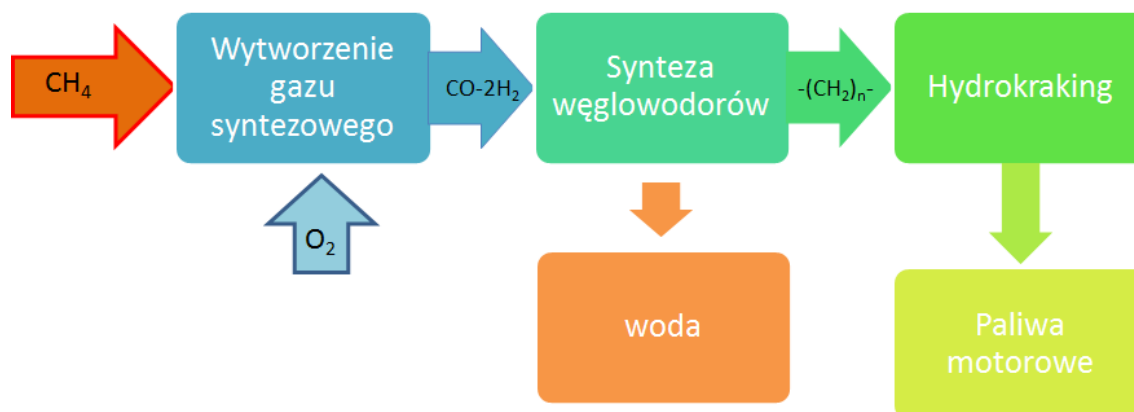


Paliwo to nie zawiera ani związków siarki, ani związku azotu, ani węglowodorów aromatycznych podobnie jak paliwo uzyskane z biomasy. Ponadto może być stosowane bez dokonywania zmian konstrukcyjnych w silnikach. Może być również mieszane w dowolnych proporcjach z mineralnymi olejami napędowymi.

Dojrzałą technologicznie wersją procesu GtL jest technologia Shella - SMDS (Shell Middle Distillate Synthesis). Jest to wynik wieloletnich prac badawczych i rozwojowych prowadzonych przez koncern Shell. Uruchomionej w 1993 r. małej wytwórni syntetycznego oleju napędowego w Bintulu (Malezja) wytwarza się 500 tys. t/r wysokojakościowych paliw motorowych [3].

Schemat ideowy procesu SMDS został przedstawiony na rysunku 3. Gaz ziemny poddawany jest tlenowemu reformingowi, a otrzymany syngaz jest konwertowany do

alifatycznych węglowodorów prosto-łańcuchowych. Podobnie jak w procesie BtL (rysunek 2) otrzymane produkty poddawane są hydrokrakingowi w celu otrzymania właściwego paliwa motorowego.



Rys. 3. Schemat ideowy procesu SMDS [3]

Przy spalaniu paliwa otrzymanego z procesu GTL następuje znacznie mniejsza emisja węglowodorów i dwutlenku węgla a tym samym określa się jako przyjazne dla środowiska.

Paliwo wytwarzane GtL zostało w 2002 r. szeroko przetestowane w Tajlandii (gdzie wprowadzono je na rynek w postaci blend z rafineryjnym olejem napędowym) oraz w 2004 r. w Grecji. Przeprowadzone testy w pełni potwierdziły jego przydatność jako składnika oleju napędowego. Wykazały też, że zapewnia cichą pracę silnika oraz lepszą efektywność wykorzystania paliwa [3].

Produkcji syntetycznego oleju napędowego jest uzasadnione w regionach, w których dostępne są znaczne rezerwy gazu ziemnego. W warunkach polskich, wielką nadzieję niesie możliwość wydobywania i przetwarzania tzw. gazu łupkowego. Ale zawsze pozostanie jeszcze wykorzystanie dostępnych wodoronośnych gazów przemysłowych (zawierających również metan), takich jak gaz koksowniczy lub gazy rafineryjne.

W poniższej Tabeli 1 zostały porównane właściwości oleju napędowego z procesu Shell GtL z mineralnym olejem napędowym.

Tab. 1. Właściwości olejów napędowych [3]

Właściwość	Mineralny olej napędowy	Syntetyczny olej napędowy
Zawartość siarki, ppm	5 – 5000	0
Liczba cetanowa	40 – 55	75 – 80
Gęstość, g/cm ³	0,84	0,78
Zawartość wodoru	1,86	2,09
Wartość opałowa, MJ/kg	43	41

2. CHARAKTERYSTYKA ZEWNĘTRZNA SILNIKA Z ZAPŁONEM SAMOCZYNNYM

Badania eksperymentalne, których wyniki przedstawiono w tym rozdziale, wykonano na hamowni silnikowej (fotografia 1). Podczas badań silnik o zapłonie samoczynnym AD3.152 UR pracował według zewnętrznej charakterystyki prędkościowej i zasilany był dwoma

rodzajami paliw. Celem badań było określenie wpływu zastosowania paliw na przebiegi charakterystyki zewnętrznej.



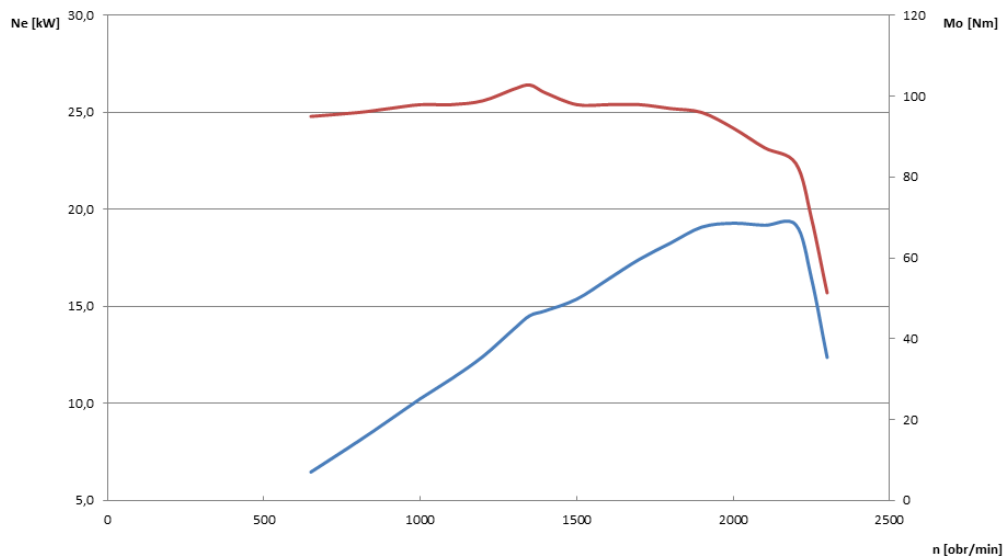
Fot. 1. Stanowisko do badań wyposażone w silnik o zapłonie samoczynnym
Źródło: [5]

W badaniach eksperymentalnych wykorzystano olej napędowy z dodatkiem syntetycznego oleju napędowego uzyskanego w procesie GtL (fotografia 2) zmieszany z estrem metylovym oleju rzepakowego. Shell V-Power Diesel to pierwsze ogólnodostępne paliwo, które wytwarzane jest za pomocą przełomowej technologii syntetycznego paliwa GtL (Gas-To-Liquid). Paliwo GtL charakteryzuje się lepszą jakością zapłonu i wyjątkową czystością, a tym samym lepszym i czystszy spaleniem. Produkty spalania GTL są bezbarwne, bezzapachowe i praktycznie nie zawierają siarki [2].



Fot. 2. Olej napędowy V-Power GTL oraz FAME
Źródło: [5]

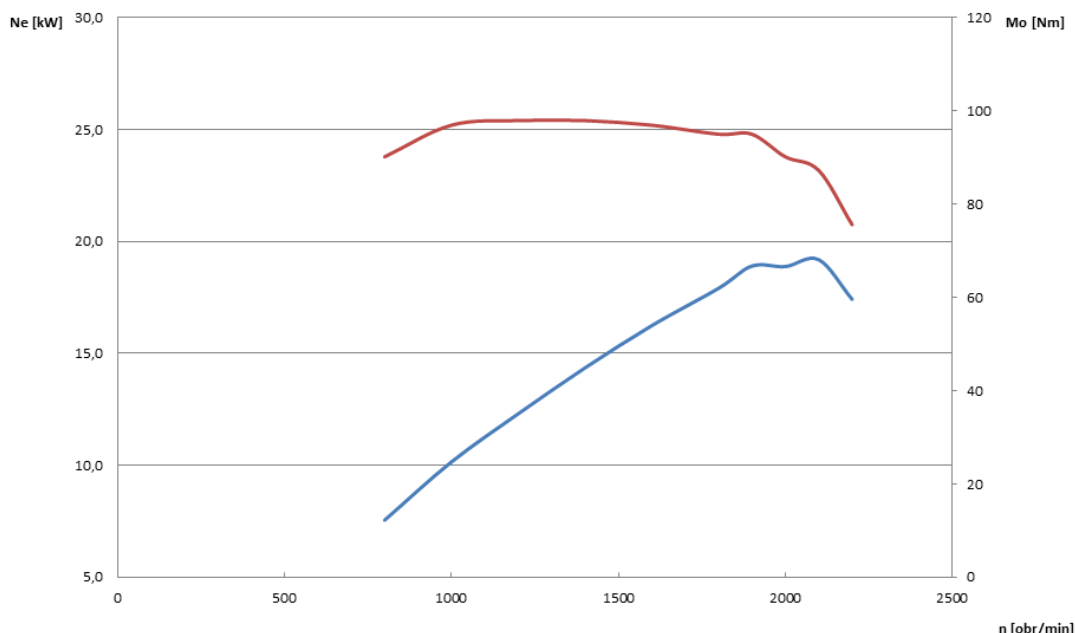
Poniżej (rysunek 5) została przedstawiona charakterystyka zewnętrzna dla silnika Perkins AD 3.152UR zasilanego emulsją oleju napędowego z dodatkiem GTL i estru metylowego oleju rzepakowego. Maksymalny moment obrotowy osiągnięty został przez silnik przy prędkości 1400 obr/min i wyniósł 98 Nm a maksymalna moc wyniosła 19,2 kW przy 2100 obr/min.



Rys. 4. Charakterystyka zewnętrzna silnika Perkins AD 3.152 UR zasilanego mineralnym olejem napędowym [5]

Źródło: [5]

W porównaniu krzywej momentu dla tej mieszanki paliw do krzywej oleju napędowego mineralnego uwidacznia się bardziej płaski jej przebieg przy tym, że odnotowuje się przy niskich prędkościach szybszy wzrost wartości a przy wysokich gwałtowny spadek. Moc silnika rośnie wprost proporcjonalnie do 1900 obr/min a potem do 2100 obr/min widać prosty przebieg czyli przy takich prędkościach obrotowych silnik osiąga maksymalną moc a następnie odnotowuje gwałtowny spadek.



Rys. 5. Charakterystyka zewnętrzna silnika Perkins AD 3.152 UR zasilanego GTL + FAME [5]
Źródło: [5]

PODSUMOWANIE

Na zakończenie należy stwierdzić, że paliwa syntetyczne mają ogromny potencjał, by stać się alternatywą źródeł energii w silnikach spalinowych. Trudno spodziewać się, że syntetyczny olej napędowy wyprze z rynku mineralne oleje napędowe, których produkcja nie wymaga tak wysokich nakładów inwestycyjnych (zwłaszcza budowy drogich stacji kompresorowych). Trzeba jednak zaznaczyć, że może być stosowany jako składnik mieszanki, ponieważ jego zalety ekologiczne mogą być porównywalne na tą chwilę tylko z paliwem wodorowym.

Dzięki dużej liczbie cetanowej, palia syntetyczne umożliwiają modernizację konstrukcji silników w kierunku znaczącej poprawy ich sprawności. Ze względu na ograniczoną ilość miejsca, artykuł wskazuje jedynie ewentualne kierunki rozwoju i spodziewane korzyści z wdrażania paliw syntetycznych BtL i GtL.

BIBLIOGRAFIA

1. Baczewski K., Kałdoński T.; *Paliwa do silników o zapłonie samoczynnym*; WKŁ; Warszawa 2008
2. <http://www.shell.pl>
3. Kijęński J. *Syntetyczny olej napędowy z gazu ziemnego*; Chemik maj 2005
4. Klimiuk E., Pawłowska M., Pokój T.; *Biopaliwa. Technologie dla zrównoważonego rozwoju*; Wydawnictwo naukowe PWN; Warszawa 2012
5. Łodygowski K.; *Wyznaczenie wybranych charakterystyk silnika zasilanego ON, FAME i alkoholem*, Wrocław: Politechnika Wrocławska, 2010

6. Sitnik L.; *Ekopaliwa silnikowe*; Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej; Wrocław 2004

SYNTHETIC GAS OIL AS FUELS FOR DIESEL ENGINES

Abstract

This paper presents processes for transformation of biomass and natural gas to liquid aliphatic hydrocarbons for motor fuels were presented. In particular, the BtL and the GtL process for conversion of biomass or the natural gas-contained methane with oxygen to syngas, subsequently processed to long-chain hydrocarbons, used for manufacturing synthetic gas oil of high quality by hydrocracking. Paper presents selected physicochemical properties the fuels. In summary, it was concluded that ecology is the reason of rapid development of fuels technology.

Autor:

mgr inż. **Kamil Łodygowski** – Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu, Instytut Eksploatacji Pojazdów i Maszyn, Zakład Technicznej Eksploatacji Pojazdów.
e-mail: k.lodygowski@uthrad.pl