

PROBLEMS WITH USING THE HIGH SULPHUR FUEL F-34 IN ASPECT OF APPLICATION OF CATALYTIC CONVERTER

Kazimierz Koliński, Jerzy Walentynowicz

Military University of Technology
Faculty of Mechanical Engineering
Gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warsaw, Poland
tel./fax: +48 022 6839565
e-mail: k.koliński@wme.wat.edu.pl

Abstract

European Standards EURO 4/5 concerning limitations of the emission of toxic compound from piston combustion require low sulphur fuel, but the NATO single fuel F-34/35 for combustion vehicles and airplanes are the fuel with high sulphur content. Its uses for feeding engines of vehicles with modern and complicated devices oriented for reducing emission of toxic relationships decreases performances of these reactors. Lean NOx traps technology is the most sensitive method on the high sulphur fuel because the storage of the nitrogen oxides is poisoned quickly by the sulphur oxides. The filters of solid particles and selective catalytic reduction systems (SCR) for reduction of the oxides of nitrogen are also sensitive. Increase of sulphur contents in the fuel worsens the self-cleaning proprieties of the particulate filters. In case of selective catalytic reduction systems is necessary to modify of ECU programs because „unforeseeable” exchanges of the exhaust gas can cause considerable decrease of the engine torque. The use of the additional tank of the aqueous urea solution (Add Blue) is not accepted by the army, because the assortment of exploitation liquids is too high. New works for improve existing systems or search of new kind of systems for clean of exhaust gas from engines supplied F-34 fuel so as to perform the EURO 4/5 requirements and they were simultaneously possible to accepting by army .

Keywords: combustion engines, single fuel F-34, high sulphur fuel, catalytic converters

PROBLEMY ZASTOSOWANIA PALIWA F-34 O ZWIĘKSZONYM UDZIALE SIARKI W ASPEKTCIE ZASTOSOWANIA REAKTORÓW KATALITYCZNYCH

Streszczenie

Europejskie ograniczenia emisji związków toksycznych przez tłokowe silniki spalinowe EURO 4/5 wymagają paliwa o małym udziale siarki, natomiast jednolite paliwo NATO F-34/35 do silników spalinowych pojazdów i samolotów jest paliwem o stosunkowo dużym udziale siarki. Jego stosowanie w pojazdach wyposażonych w nowoczesne i skomplikowane urządzenia redukujące emisję związków toksycznych wpływa na pracę tych reaktorów. Metoda z katalitycznym magazynowaniem tlenków azotu jest najbardziej wrażliwa na paliwo o zwiększonym udziale siarki ponieważ akumulator tlenków azotu jest szybko zatruty tlenkami siarki. Wrażliwe są także filtry cząstek stałych i selektywne układy redukcji tlenków azotu. Wzrost siarki w paliwie pogarsza właściwości samooczyszczania filtrów spalin. W przypadku reaktorów selektywnych konieczne jest przeprogramowywanie kontrolera pokładowego odpowiednio do stosowanego paliwa, gdyż „nieprzewidywalne” zamiany składu spalin mogą powodować istotne zmniejszenie momentu obrotowego silnika. Zastosowanie dodatkowego zbiornika roztworu mocznika (Add Blue) nie jest akceptowane przez wojsko, albowiem poszerza to asortyment płynów eksploatacyjnych. Konieczne jest podjęcie nowych prac nad dopracowaniem istniejących rozwiązań lub poszukiwania nowych rozwiązań układów oczyszczających spaliny z silników zasilanych paliwem F-34 tak, aby spełniały one wymagania EURO 4/5 a jednocześnie były możliwe do zaakceptowania przez wojsko.

Słowa kluczowe: silniki spalinowe, jednolite paliwo F-34, paliwo wysoko siarkowe, reaktory katalityczne

1. Wprowadzenie

Wprowadzone coraz bardziej surowe europejskie ograniczenia emisji związków toksycznych przez tłokowe silniki spalinowe, znane jako EURO 4/5 oraz równorzędne im wymagania amerykańskie wymagają paliwa o małym udziale siarki. Z drugiej strony paliwo F-34/35 wprowadzone porozumieniem standaryzacyjnym NATO jako jednolite paliwo do silników spalinowych pojazdów i samolotów państw członkowskich Traktatu Północnoatlantyckiego stacjonujących na lądzie jest paliwem o stosunkowo dużym udziale siarki. Jego stosowanie do zasilania silników nowoczesnych pojazdów wyposażonych w nowoczesne i skomplikowane urządzenia redukujące emisję związków toksycznych nie jest obojętne dla tych urządzeń opartych na reakcjach w obecności katalizatorów. Zastosowanie paliwa o dużym udziale siarki może spowodować zmniejszenie ich sprawności lub uszkodzenie tych urządzeń. Dlatego celem pracy było przedstawienie problemów związanych z zastosowaniem paliwa F-34 o stosunkowo dużym udziale siarki do zasilania tłokowych silników spalinowych pojazdów wojskowych w aspekcie spełnienia przez te pojazdy wymagań normy EURO 4/5 oraz ich odpowiedników w normach amerykańskich.

2. Właściwości paliw stosowanych w wojsku

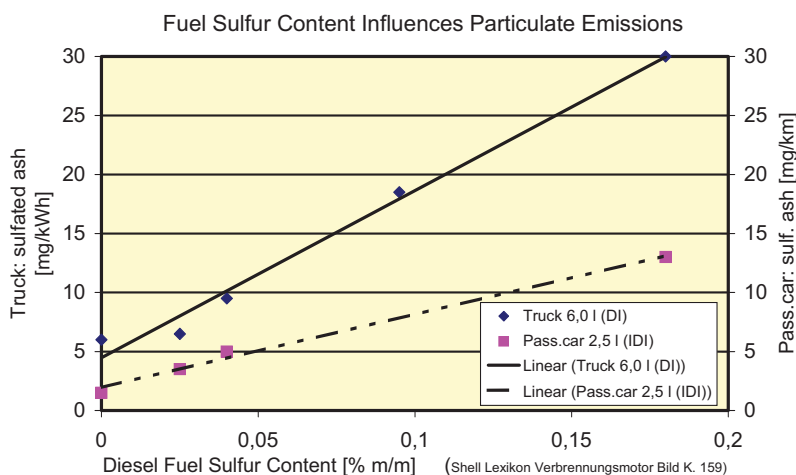
Badania nad usprawnieniem zabezpieczenia paliwa do pojazdów mechanicznych oraz do silników samolotów i śmigłowców stacjonujących na lądzie rozpoczęły się blisko 30 lat temu jako konsekwencja doświadczeń z wcześniejszych konfliktów zbrojnych, podczas których wiele operacji wojskowych kończyło się niepowodzeniem na skutek braku odpowiedniego asortymentu i wystarczającej ilości paliwa. Obecne duże nasycenie wojska pojazdami i sprzętem napędzanym silnikami spalinowymi powoduje, że około 40% dostaw do walczących wojsk stanowią różnego rodzaju paliwa do silników spalinowych.

W wyniku tych badań uznano, że możliwe jest wykorzystanie paliwa przeznaczonego do silników turbinowych (zwanego także naftą lotniczą lub kerozyną) również do zasilania silników spalinowych o zapłonie samoczynnym. W efekcie przyjęto w zdecydowanej większości państw NATO paliwo oparte na bazie paliwa lotniczego JET-A-1, które w terminologii NATO uzyskało oznaczenia F-34/35. Mają one wspólną bazę o gęstości mniejszej o ok. 2-3% od oleju napędowego, a różnią się dodatkami wprowadzonymi do paliwa bezpośrednio przed tankowaniem pojazdów lub samolotów.

Paliwo F-34 jest przeznaczone do tłokowych silników pojazdów mechanicznych i dlatego wymaga specjalnych dodatków np. smarowościowych. Natomiast do paliwa F-35 wprowadzane są na lotniskach dodatki niezbędne do zapewnienia właściwej pracy turbinowych silników lotniczych (np. dodatki wiążące wodę, której zamrożenie może być niebezpieczne podczas lotu samolotu na dużej wysokości).

Paliwo do silników o zapłonie samoczynnym i dużym udziale siarki, powoduje powstawanie podczas utleniania tlenku SO i dwutlenku siarki SO₂, związków które mogą tworzyć substancje o dość dużej agresywności chemicznej. Ponadto wzrost udziału siarki w paliwie powoduje powstanie popiołu do dużej zawartości siarczanów, wpływając tym samym na łączne udziały cząstek stałych w paliwach (rys. 1).

Jakkolwiek w wysoko uprzemysłowionych krajach europejskich i amerykańskich produkowane jest paliwo o małej zawartości siarki to jednak oddziały wykonujące zadania w ramach misji daleko poza granicami kraju korzystają również z lokalnych zasobów paliw, pochodzących z miejscowych rafinerii. Mogą być one bardzo zasiarczone. Na przykład olej napędowy z Afganistanu dla ISAF może zawierać ponad 8000 ppm siarki, a w paliwie JET-A-1 (F-34) na ogół nie przekracza 1000 ppm, to paliwo w większości starych państw Unii Europejskiej zawiera nie więcej niż 10 ppm siarki.



Rys. 1. Wpływ siarki w paliwie na emisję cząstek stałych
 Fig. 1. Fuel sulfur content influences on emissions of particulates

3. Technologie stosowane w celu zapewnienia wymagań EURO 4/5

Aby możliwe było spełnienie wymagań norm EURO 4/5 przez współczesne samochody, są stosowane następujące sposoby:

1. elektroniczne sterowanie procesem wtrysku i spalania paliwa,
2. recyrkulacja spalin zmniejszająca emisję tlenków azotu,
3. filtry spalin zatrzymujące cząstki stałe,
4. utleniające reaktory katalityczne zmniejszające emisję produktów niezupełnego spalania paliwa i oleju,
5. selektywne reaktory katalityczne do zmniejszania emisji NO_x ,
6. reaktory zasobnikowe do zmniejszenia emisji NO_x .

Producenci silników stosują na ogół kombinacje wielu urządzeń jednocześnie.

Sterowanie procesem spalania paliwa poprzez odpowiednie kształtowanie procesu wtrysku paliwa sterowanego elektronicznie jest coraz bardziej rozpowszechnionym sposobem. Odbywa się to przy wykorzystaniu wysokociśnieniowego zasobnikowego układu wtryskowego typu Common Rail lub pompowtryskiwaczy. System zasobnikowy ma możliwość podziału całej dawki paliwa, nawet na pięć mniejszych dawek paliwa kolejno wtryskiwanych w najkorzystniejszym momencie sprężania i spalania paliwa. W przypadku pompowtryskiwaczy możliwa do uzyskania liczba dawek jest mniejsza, jednak łatwiej jest uzyskać wyższe ciśnienie wtrysku paliwa. Stwierdzono, że zwiększona ilość siarki w paliwie poprawia jego właściwości smarnościowe i wpływa na wzrost trwałości aparatury wtryskowej.

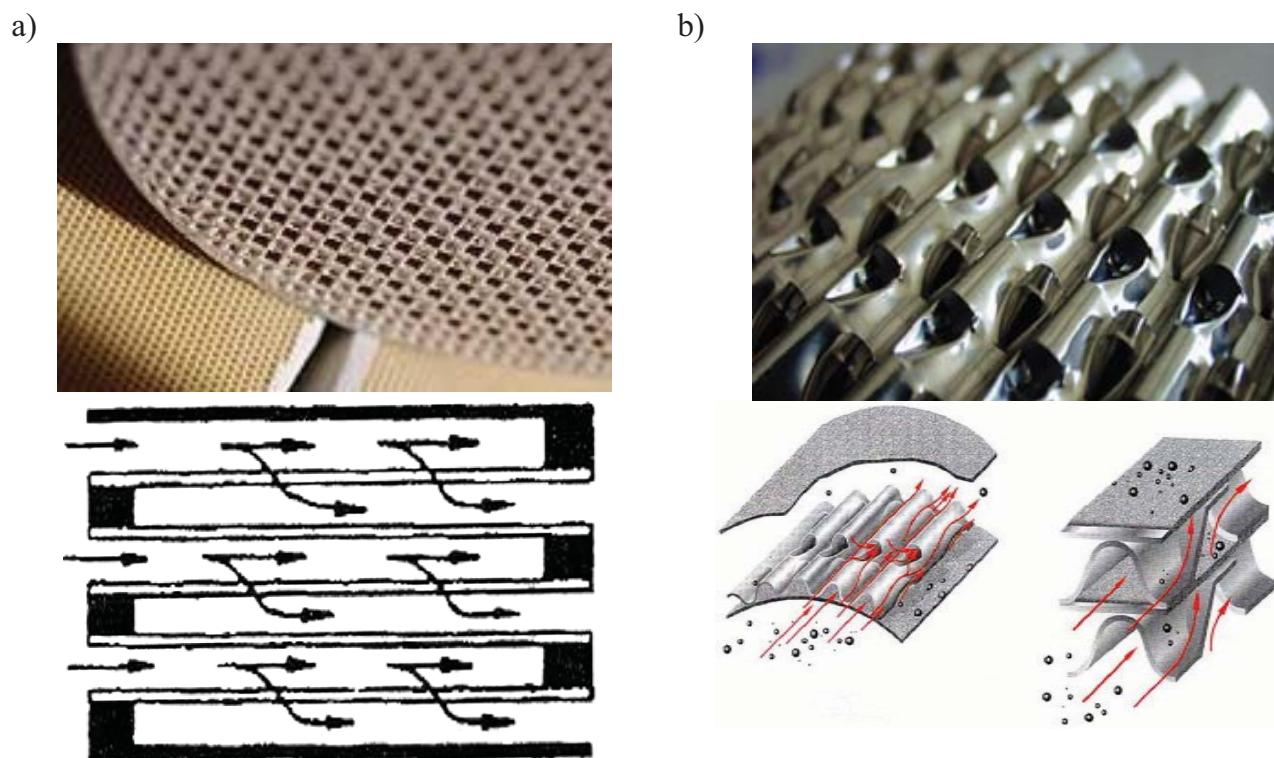
Metoda recyrkulacji spalin to doprowadzenie części spalin do komory spalania przy małym i średnim obciążeniu silnika, w więc w warunkach znacznego nadmiaru powietrza w porównaniu ze składem stechiometrycznym. Metoda nie jest wrażliwa na udział siarki w paliwie, aczkolwiek szybciej może korodować zawór sterowania przepływem spalin o ile użyte zostaną niewłaściwe materiały konstrukcyjne.

Zwiększona zawartość siarki w paliwie wpływa negatywnie na pracę filtrów spalin poprzez wzrost siarczanowego popiołu, a tym samym dużą emisję cząstek stałych, oraz obniżenie ich temperatury niezbędnej do oczyszczania, której źródłem jest reakcja utleniania tlenków azotu do dwutlenku azotu.

Filtry cząstek stałych mają za zadanie wychwycić cząstki o średnicy powyżej $5 \mu\text{m}$. Obecnie są stosowane na ogół dwa rodzaje filtrów cząstek stałych:

- filtry z przepływem spalin przez porowatą ściankę, (tzw. „ścianowe”),
- filtry z wkładem metalowym.

Wkłady filtrów, w których spaliny przepływają przez ścianki są zbudowane z materiałów ceramicznych o porowatych ściankach kanalików położonych wzdłuż wkładu (rys. 2a). Kanaliki te są naprzemian zamknięte, co powoduje że spaliny dopływające do kanalików muszą przepłynąć przez ścianki wkładu aby opuścić wkład przez kanały otwarte z drugiej strony. Cząstki stałe osadzają się w porowatych kanalikach ścianek jednostronnie, tylko od strony dopływu spalin. Jeżeli w spalinach znajduje się dużo cząstek stałych zawierających popiół z dużą zawartością siarczanów, kanaliki filtrów szybko się zatykają, co powoduje konieczność częstej regeneracji lub wymian całego wkładu filtrującego.



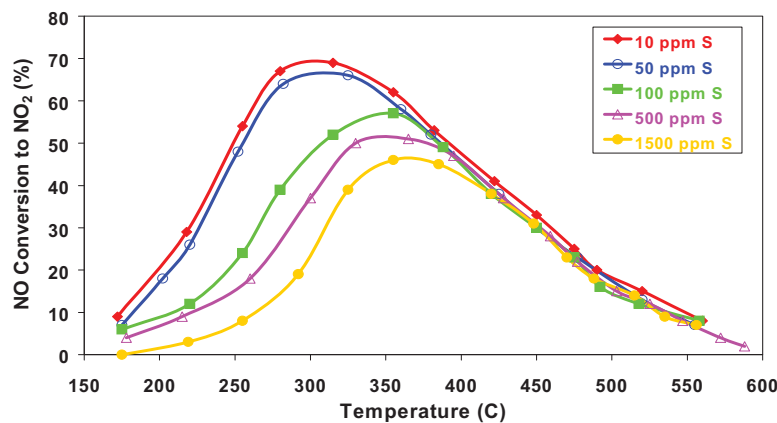
Rys. 2. Filtry cząstek stałych: a – filtr ceramiczny („ścianowy”), b – filtr metalowy (źródła: Corning, Emitec)
 Fig. 2. Particulate matter filter: a – ceramic filter (“wall flow”), b – metallic filter (sources: Corning, Emitec)

Struktura filtru metalowego składa się z odpowiednio karbowanej folii metalowej przekładanej wkładami o strukturze zbliżonej do wełny (włókniny). Dzięki odpowiedniemu ukształtowaniu kanałów w folii metalowej, spaliny mogą przepływać przez przekładki z dwóch stron osadzając cząstki stałe na strukturze przekładki (rys. 2b).

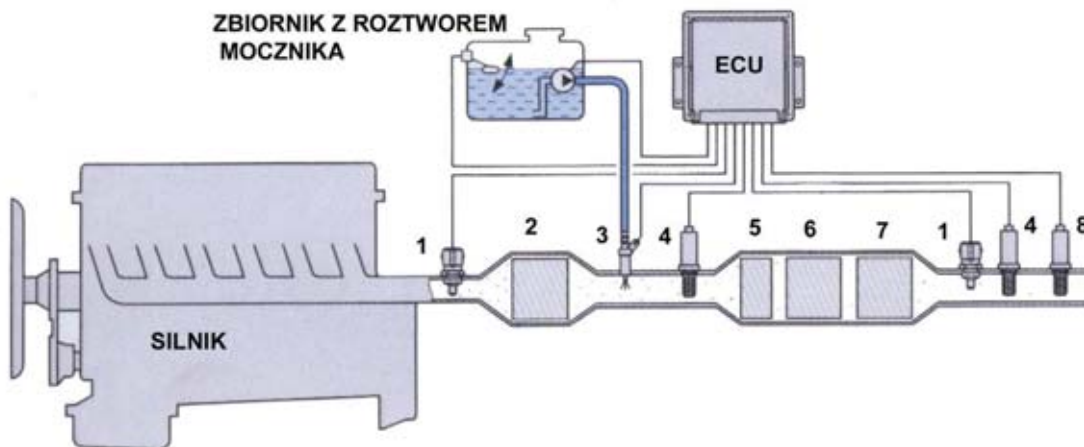
Utlenianie tlenków azotu we wstępnym katalizatorze utleniającym podnosi temperaturę przekładu i ich samooczyszczanie. Zwiększony udział siarki w pełni powoduje zmniejszenie efektywności ich samooczyszczania, lecz system nie blokuje się tak jak ma to miejsce w przypadku filtrów „ścianowych”.

Wpływ siarki w paliwie na sprawność samooczyszczania się filtrów cząstek stałych silników o zapłonie samoczynnym jest skutkiem obniżenia temperatury pracy reaktorów utleniających znajdujących się przed filtrami spalin. Aby filtry spalin oczyszczały się samoczynnie ich temperatura powinna przekraczać 250°C. W wyniku wzrostu siarki w paliwie maleje intensywność utleniania tlenków azotu do dwutlenków (rys. 3). Tym samym zdolność filtrów spalin do samooczyszczania, albowiem reakcja utleniania tlenków azotu jest istotnym źródłem ciepła niezbędnego do samooczyszczania się filtrów spalin. Jeżeli niemożliwe jest pełne samooczyszczanie wtedy konieczne jest zwiększenie temperatury spalin poprzez okresowy wtrysk paliwa do spalin przed turbiną układu doładowania (np. rozwiązanie firmy Toyota), względnie chwilowy wzrost dawki paliwa wtrysniętej do komory spalania (np. rozwiązanie koncernu PSA).

Za pomocą katalitycznych selektywnych układów (Selective Catalytic Reduction SCR) zmniejszane są udziały tlenków azotu w spalinach poprzez wtryskiwanie do reaktora wodnego roztworu mocznika tzw. „Add Blue” (jest to roztwór z 32,5% udziałem masowym mocznika). Układ składa się z wstępnego reaktora utleniającego, układu wtrysku i wymieszania roztworu mocznika ze spalinami oraz zasadniczego reaktora SCR (rys. 4). W reaktorze utleniającym jest utleniany tlenek azotu, który stanowi ok. 85% ogólnego udziału tlenków azotu w spalinach, do dwutlenku azotu. Z mocznika wtryskiwanego do spalin uwalniany jest amoniak, który redukuje NO i NO₂ i w efekcie tych reakcji powstaje azot i woda. Zużycie mocznika stanowi 3-4% zużycia paliwa. Konieczne jest stosowanie dodatkowego zbiornika na roztwór mocznika, co w przypadku pojazdów wojskowych powoduje konieczność wprowadzenia na zaopatrzenie dodatkowego płynu eksploatacyjnego.



Rys. 3. Wpływ udziału siarki w paliwie utlenianie tlenków azotów
 Fig. 3. Fuel sulfur effects on Nitric Oxide oxidation



Rys. 4. Selektywny układ neutralizacji spalin: 1 – czujnik temperatury, 2 – katalityczny reaktor utleniający, 3 – wtryskiwacz roztworu mocznika, 4 – czujnik NO_x, 5 – reaktor hydrolityczny, 6 – reaktor redukujący, 7 – reaktor blokujący amoniak, 8 – czujnik NH₃ (źródło Bosch)

Fig. 4. Selective catalytic reduction system: 1 – temperature sensor, 2 – oxidation-type catalytic converter, 3 – injector for dilute urea solution, 4 – NO_x sensor, 5 – hydrolyzing catalytic converter, 6 – reduction type converter, 7 – ammonia blocking converter, 8 – NH₃ sensor (source Bosch)

Układ SCR umożliwia znaczną oszczędność paliwa, jednak jest on wrażliwy na parametry stosowanego paliwa. Zastosowanie paliwa innego niż paliwo dla którego opracowano ten system wymaga przeprogramowania kontrolera pokładowego ECU, albowiem niewłaściwe sygnały z czujników mogą spowodować automatyczne pogorszenie parametrów pracy silników (do 40% w samochodach ciężarowych i 25% w osobowych).

System oczyszczania spalin z akumulatorem NO_x polega na gromadzeniu tlenków azotu w akumulatorze katalitycznym przez spalanie z nadmiarem powietrza ($\lambda > 1$), oraz okresowym

wzbogacaniem spalonej mieszanki ($\lambda > 1$) przez kilka sekund. Wtedy tlenek węgla zawarty w spalinach z mieszanki bogatej powoduje uwolnienie tlenków azotu z powierzchni katalizatora i ich redukcji do azotu i dwutlenku węgla.

Układ z akumulatorem tlenków azotu jest najbardziej czuły na stosowanie paliw o dużej zawartości siarki, albowiem akumulator ten jest bardzo wrażliwy na zanieczyszczenia katalizatora. Tlenki siarki reagują z katalizatorem tego systemu dużo lepiej niż tlenki azotu, szybko „zatykając” katalizator. Mogą być one usunięte w temperaturze 650°C ($\lambda \approx 1$) w wyniku procesu odsiarczania, jednak poprzez konieczność częstego podgrzewania układu do tej temperatury powoduje znaczny wzrost zużycia paliwa. Z tego względu układ z akumulacją energii wymaga paliwa o zawartości siarki mniejszej niż 10 ppm.

Wszystkie systemy redukcji emisję związków toksycznych za pomocą reaktorów katalitycznych wymagają systemu komputerowego sterowania, reagującego na sygnały z czujników różnych wielkości fizycznych. Zmiana paliwa wymaga jednoczesnej zmiany oprogramowania kontrolera, tak, aby parametry pracy silnika nie uległy pogorszeniu.

4. Podsumowanie

Zastosowanie jednolitego paliwa F-34 do silników pojazdów wojskowych ma wiele zalet i paliwo to będzie podstawowym paliwem stosowanym podczas wspólnych operacji wojskowych. Jednak stosowanie tego paliwa, które charakteryzuje się zwiększonym udziałem siarki, powoduje pogorszenie sprawności redukcji toksycznych składników spalin, w tym tlenków azotu i cząstek stałych.

Najbardziej wrażliwą jest metoda z katalitycznym magazynowaniem tlenków azotu. Przy zasilaniu silnika paliwem zsiarczonym akumulator tlenków azotu jest szybko zatruty, a jego efektywność drastycznie zmaleje. Jego oczyszczanie wymaga dodatkowego wtrysku paliwa.

Układami wrażliwymi na stosowanie paliwa o dużym udziale siarki są także filtry cząstek stałych i selektywne układy redukcji tlenków azotu (SCR). Wzrost siarki w paliwie pogarsza właściwości samooczyszczania filtrów spalin. W przypadku reaktorów selektywnych konieczne jest przeprogramowywanie kontrolera pokładowego odpowiednio do właściwości stosowanego paliwa, gdyż „nieprzewidywalne” zamiany składu spalin mogą powodować istotne zmniejszenie momentu obrotowego silnika. Ponadto konieczność stosowania dodatkowego zbiornika roztworu mocznika (Add Blue) nie jest akceptowana przez wojsko.

Konieczne jest podjęcie prac nad dopracowaniem istniejących rozwiązań lub poszukiwania nowych rozwiązań układów oczyszczających spaliny z silników zasilanych paliwami o dużym udziale siarki tak, aby spełniały one wymagania EURO 4/5 a jednocześnie były możliwe do zaakceptowania przez użytkowników sprzętu i pojazdów wojskowych. Rozważane zastosowanie instalacji obejścia reaktorów (by pass) nie powinny być akceptowane ze względu na emisję związków toksycznych.

Podziękowanie:

Praca realizowana w ramach projektu badawczego nr 4T12D01929 finansowanego przez MEiN.

Literatura

- [1] *Proposals for Solution to Problems Related to the Use of F-34 (SFP) and High Sulfur Diesel on Ground Equipment using Advanced Reduction Emission Technologies*, NATO RTO/AVT-073 Technical Report, Florence-Paris 2007.
- [2] Chandes, K., et al., *Urea SCR Heavy Duty Engine NO_x Reduction for EURO IV*, Congres le Diesel, Lyon 12-13 may 2004.
- [3] Masoudi, M., et al., *Pressure Drop of Ceramic Wall Flow Diesel Particulate Filter*, 25th Int. Scientific Conference on CI KONES'99, Zakopane 1999.