

Udoskonalenie spalania paliw węglowodorowych za pomocą katalizatorów

*Witalij N. Skobielew, Denis W. Serdiuk, Lew A. Aszkinazi
Międzynarodowa Akademia Nauk Stosowanych,
Sankt-Petersburg, Rosja*

1. Wstęp

Najważniejszym wyzwaniem dla naukowców staje się obecnie rozwiązywanie problemów ekologicznych związanych nawet z możliwością samego istnienia ludzkości jako gatunku biologicznego. Według oszacowań ekspertów Międzynarodowej Organizacji Zdrowia (WHO) trzy czwarte wszystkich chorób człowieka związane jest ze złym stanem środowiska naturalnego, naruszeniem powiązań naturalnych w przyrodzie wskutek jej zanieczyszczenia produktami działalności cywilizacji.

Najbardziej rozpowszechnione są tak zwane ekologicznie uzależnione zachorowania, gdy zanieczyszczenie środowiska wyraźnie sprzyja zaistnieniu lub komplikacji choroby której bezpośrednim powodem jest inny czynnik. Do takich zachorowań zalicza się nowotwory złośliwe, astma oskrzelowa, niektóre patologie odpornościowe i wewnątrzwydzielnicze, naruszenia zdrowia reprodukcyjnego (bezpłodność, poronienia, upośledzenia wrodzone i wady rozwoju) itp.

Duże zagrożenie ekologiczne stanowi funkcjonowanie transportu kołowego, którego udział w zanieczyszczeniu atmosfery dużych miast wynosi 80÷90%, czyli 4÷5 razy więcej niż zanieczyszczenia powietrza przez zakłady przemysłowe. Szczególnie ostro ma się ten problem w metropoliach takich jak Sankt-Petersburg lub Warszawa. Wielkie miasto tworzy wielkie problemy. Jeden z najaktualniejszych z nich to problem ochrony zdrowia w obliczu czynników środowiska miejskiego. Za niewątpliwą priorytet powszechnie uznaje się zanieczyszczenie powietrza [1].

Roczne straty ekonomiczne spowodowane funkcjonowaniem transportu samochodowego w Federacji Rosyjskiej (zanieczyszczenie atmosfery, hałas, długoterminowy wpływ na klimat) sięga 2÷3% WNP państwa, co wynosi około \$3,7 miliardów. Przeważająca jego część – około 78% – związana jest z zanieczyszczeniem powietrza szkodliwymi składnikami spalin silników samochodowych.

2. Ogólne wiadomości o stosowaniu katalizatorów spalania

Znane są różne sposoby obniżenia toksyczności spalin silników spalinowych: ulepszenie właściwości paliwa, doskonalenie konstrukcji silników, stosowanie wtórnych środków oczyszczania spalin. Najprostszą i jednocześnie najtańszą drogą jest stosowanie paliw o ulepszonych charakterystykach ekologicznych [2].

Można na dwa sposoby oddziaływać na spalanie paliwa w silniku: przez zmianę składu paliwa i przez oddziaływanie na sam proces spalania. Pierwszy sposób realizuje się przez dodanie do paliwa odpowiednich **składników palnych** polepszających jego charakterystyki ekologiczne. Drugi sposób polega na stosowaniu **dotyków nie biorących bezpośredniego udziału w spalaniu**, czyli katalizatorów spalania.

Zespół autorów [3÷7] opracował kompleksowe dodatki katalityczne do oleju napędowego „0010” i do benzyny „0011”. Przed dokonaniem prób kwalifikacyjnych w celu dopuszczenia dodatków do komercyjnego stosowania w paliwach były przeprowadzone liczne badania laboratoryjne i eksploatacyjne.

Użycie oleju napędowego z dodatkiem „0010” charakteryzuje się zmniejszeniem zawartości produktów niezupełnego spalania w spalinach: tlenku węgla (CO) o 13÷25%, węglowodorów (CH) o 8÷30% oraz ich dymności o 17÷52%. Zmiana zawartości tlenków azotu (NO_x) w spalinach, przy użyciu paliwa z dodatkiem, znajduje się w przedziałach błędów pomiarów. Średnie oszczędzanie paliwa stanowi 3,1%.

Średnie wyniki obróbki pomiarów według Reguł Nr 49 Komisji Europejskiej przedstawiono w tabeli 1.

Ustalono również, iż oczyszcza się aparatura paliwowa i wtrysk paliwa odbywa się w obliczeniowym konstrukcyjnym trybie (jak przez nowy sprawny wtryskiwacz). Dla silnika Diesla wirowo-komorowego to oznacza, że paliwo w komorze spalania zapala się jeszcze przed ukończeniem wtryskiwania [9]. W takim przypadku w przestrzeni nad tłokiem paliwo pali się najpierw przy wzroście ciśnienia a potem z jego obniżeniem. Przy spalaniu zwykłego oleju maksymalna prędkość wzrostu ciśnienia odpowiada początkowi spalania.

Tabela 1. Emisja substancji szkodliwych przy spalaniu ON
Table 1. Emission of harmful substances during combustion of diesel oil

| Substancja szkodliwa | Emisja jednostkowa, g/(kW·h) | | Względne obniżenie emisji, % |
|----------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| | Olej napędowy | ON + 0,01% dodatku „0010” | |
| Tlenek węgla | 1,43 | 1,23 | 16,3 |
| Węglowodory | 0,49 | 0,47 | 4,2 |
| Tlenek azotu | 11,33 | 10,76 | 5,3 |

Poza tym czas spalania całego paliwa zmniejsza się wówczas, gdy czas spalania połowy masy paliwa rośnie. To znaczy, że paliwo na ogół spala się lepiej, mimo że zmniejsza się maksymalna prędkość spalania. W stadium początkowym spalania dodatek „0010” hamuje nieco prędkość utleniania się paliwa a w drugim stadium, czyli podczas dopalania się za frontem płomienia, przyspiesza proces spalania i czyni go bardziej kompletnym. Na skutek tego silnik pracuje bardziej „miękko” (w wyniku zmniejszenia prędkości wzrostu ciśnienia), co obniża obciążenie części składowych centralnej grupy tłokowej i zwiększa trwałość silnika w całości.

3. Teoretyczne podstawy działania katalizatorów

Spalanie mieszaniny komponentów gazowych jest bardzo skomplikowanym procesem łączącym przekształcenia czysto chemiczne i przemiany termodynamiczne z procesami przenoszenia składników palnych i utleniacza do strefy płomienia przebiegających z różną prędkością. W tej sytuacji nawet proste jedno- i dwuskładnikowe układy z trudem poddają się analizie ilościowej. Definicja zagadnień i ich rozwiązywanie mogą się opierać o najbardziej tradycyjnie przyjmowane zależności pozwalające posuwać się ku rozwiązaniu tylko w bezpośrednim kontakcie z konkretnymi danymi doświadczalnymi otrzymanymi dla rzeczywistych warunków.

Analiza wyników eksperymentów pozwala wnioskować, że obecność dodatku w dość ogrzanej mieszaninie paliwowej powoduje wyraźny kraking-proces molekuł paliwa już podczas wtryskiwania. W tym momencie temperatura w komorze spalania wynosi 800÷1100 K a ciśnienie około 4,5 MPa [12]. To powinno doprowadzać do termicznej destrukcji molekuł z towarzyszącym temu zmniejszeniem masy molowej i ich rozmiarów.

Proces pirolizy można w pierwszym przybliżeniu traktować jako przebiegający według mechanizmu łańcuchowego. Ze wzrostem ciśnienia w komorze spalania procesy rekombinacji przebiegają szybciej od procesów destrukcji, co można określić zależnością:

$$\beta - \delta > 0, \quad (1)$$

gdzie:

- β – prawdopodobieństwo rekombinacji;
- δ – prawdopodobieństwo rozgałęzienia łańcucha.

Dlatego rozwój procesu destrukcji i odpowiednio liczby cząstek należy opisywać przez znane równanie spokojnego rozwoju reakcji łańcuchowej:

$$n = \frac{n_0}{\beta - \delta} (1 - e^{-(\delta - \beta)t}), \quad (2)$$

- w którym: n_0 – początkowa liczba cząstek w ładunku paliwowym;
- n – liczba cząstek po upływie czasu t ;
- t – czas od początku wtryskiwania paliwa.

Jak wynika ze wzoru (2) równowagowa prędkość krakingu zwiększając się powinna osiągać swoją ograniczoną wartość:

$$n = \frac{n_0}{\beta - \delta}. \quad (3)$$

Uwzględniając, że z równania stanu gazu doskonałego, ciśnienie przy temperaturze absolutnej T i stałej Boltzmanna k można określić jako:

$$P = nkT, \quad (4)$$

względny wzrost ciśnienia w odpowiedniej strefie wykresu indykatorowego w obecności dodatku katalitycznego można wyjaśnić tylko przez ogólne zwiększenie liczby cząstek n nad tłokiem. Ciśnienie P w procesie pirolizy jest większe od wartości P_0 a ich stosunek wynosi:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{n}{n_0}, \quad (5)$$

gdzie:

- P_0 – ciśnienie w komorze spalania w górnym martwym punkcie przy pracy silnika Diesla z czystym olejem bez dodatku.

Za drugą przyczynę nadmiaru ciśnienia można byłoby w zasadzie uznać pewien wzrost temperatury w wyniku dodatkowego wydzielenia ciepła. Jednak autorzy uważają to za mało prawdopodobne, ponieważ dla początku rozwoju procesu łańcuchowego istotne wydzielenie się ciepła nie jest właściwe wskutek niskich wartości progów aktywacyjnych. Właśnie dlatego tradycyjne metody obróbki wykresów indykatorowych zawierają następującą krytyczną wadę: wszystkie zmiany ciśnienia przypisywane są wzrostowi temperatury, bez uwzględnienia procesów przebiegających wskutek zwiększenia liczby cząstek bez wydzielenia ciepła.

4. Wyniki badań teoretycznych

Dla wyjaśnienia dalszych szczegółów należało przeanalizować zmianę stałej prędkości reakcji w wyniku termicznej destrukcji molekuł. Należy tu wymienić dwa aspekty:

- 1 – bezpośredni wpływ rozdrobnienia molekuł na przebieg reakcji;
- 2 – pośredni wpływ zmniejszenia rozmiarów molekuł na wartość energii aktywacji reakcji chemicznej.

Jak wiadomo, prędkość bimolekularnej reakcji chemicznej równa się liczbie pomyślnych zderzeń między molekułami A i B w ciągu sekundy w jednostce objętości:

$$W(T) = A(T)e^{-\frac{E}{kT}} n_A n_B = Z_{AB} e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (6)$$

gdzie:

- E – energia aktywacji;
- Z_{AB} – liczba zderzeń;
- n_A – ilość molekuł A;
- n_B – ilość molekuł B;
- A – mnożnik.

Ogólna liczba zderzeń w jednostkę czasu i w jednostce objętości wynosi:

$$Z_{AB} = A(T)n_A n_B, \quad (7)$$

zaś udział pomyślnych zderzeń doprowadzających do przebiegu reakcji wyniesie:

$$Z_{AB} = \sigma_{AB} V_{AB} n_A n_B, \quad (8)$$

gdzie:

σ_{AB} – efektywny przekrój zderzenia molekuł A i B o rozmiarach odpowiednio r_A i r_B .

Średnią względną prędkość molekuł określa się jako:

$$V_{AB} = \left(\frac{8kT}{\pi m_{AB}} \right)^{1/2}, \quad (9)$$

gdzie zredukowaną masę m_{AB} wyznacza się przez masę molekuł reagentów ze wzoru:

$$\frac{1}{m_{AB}} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}. \quad (10)$$

Stałą prędkości reakcji chemicznej przyjmuje się tradycyjnie według Arreniusa:

$$k(T) = A(T) e^{-\frac{E}{kT}} = \frac{Z_{AB}}{n_A n_B} e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (11)$$

Mnożnik określamy jako:

$$A(T) = \sigma_{AB} V_{AB}, \quad (12)$$

Po przejściu ładunku paliwowego przez fazę destrukcji, zmniejsza się średni rozmiar molekuł, na skutek czego również przekrój σ_{AB} we wzorze (8), a więc i sama stała prędkości reakcji gwałtownie zmniejsza się według wzorów (11), (12).

Wartość tego zmniejszenia można oszacować orientacyjnie w poniższy sposób. Jak pokazuje równanie (12) mnożnik $A(T)$ stałej prędkości reakcji chemicznej zależy od rozmiarów molekuł. Przyjmuje się, iż średni rozmiar molekuł zmniejsza się o udział $1/q$, wtedy przekrój zgodnie z (8) wyniesie:

$$\sigma_{AB} = \pi \left[\left(1 - \frac{1}{q} \right) d_{AB} \right]^2. \quad (13)$$

Z tego wynika, że przekrój σ_{AB} po destrukcji molekuly w porównaniu z początkowym przekrojem σ_0 wyniesie:

$$\text{przy } q = 2: \quad \sigma = \frac{\sigma_0}{4} = 0,25\sigma_0 \quad (14)$$

$$\text{a przy } q = 10: \quad \sigma = 0,81 \cdot \sigma_0. \quad (15)$$

Towarzyszące temu zjawisku zwiększenie liniowej prędkości ruchu molekuł (powiększenie to wynika z pominiętych tu dość prostych przesłanek) nie może kompensować zmniejszenia stałej prędkości.

Rzeczywiście, jeśli w pierwszym przybliżeniu przyjąć, że zmniejszenie masy molowej będzie analogiczne, to:

$$m = \left(1 - \frac{1}{q}\right) m_{AB}. \quad (16)$$

Stosując wzór (9) przez proste przekształcenia dojdziemy do poniższych wniosków.

Wzrost względnej prędkości V po destrukcji w porównaniu z początkową wartością V_0 wyniesie:

$$\text{przy } q = 2 \quad V = \sqrt{2V_0} = (1 + 0,41)V_0 \quad (17)$$

$$\text{a przy } q = 10 \quad V = \left(1 + \frac{1}{20}\right) V_0. \quad (18)$$

To wszystko razem powinno doprowadzić do odpowiedniego sumarycznego zmniejszenia mnożnika stałej prędkości reakcji zgodnie ze wzorem (12):

$$\text{dla } q = 2 \quad A(T) = \sigma V = \frac{\sigma_0 V_0}{2\sqrt{2}} \quad (19)$$

zmniejszenie wyniesie ponad 100%

$$\text{a dla } q = 10 \quad A(T) = \sigma V = 0,85\sigma_0 V_0 \quad (20)$$

będzie wynosić około 15%.

Powyższe wnioski będą miały miejsce, jeśli następne reakcje również będą przebiegać według mechanizmu łańcuchowego. Jeśli zaś równoległe czy szeregowo z tym mechanizmem będą przebiegać reakcje według mechanizmu cieplnego, to stała prędkości reakcji (11) będzie się zmniejszała wskutek wzrostu energii aktywacji. Jak pokazano wcześniej w [13], w tym przypadku zmniejszenie masy molowej też będzie skutkowało wzrostem E , czyli jeszcze większym inhibitowaniem następnych reakcji.

Dlatego przemieszczenie tak zwanego punktu zerwania na wykresie indykatorowym do bardziej spóźnionych momentów czasu i odpowiednio kątów obrotu wału korbowego można wyjaśnić przez zwiększenie okresu indukcji zapłonu mieszaniny paliwowej zachodzącej wskutek serii reakcji przedpłomieniowych. Jak udowodniono w pracy Todesa [10], tak zwany adiabatyczny okres indukcji zapłonu τ jest równy:

$$\frac{1}{\tau} = B'(\sigma V e^{-\frac{E}{RT}}), \quad (21)$$

gdzie B' jest parametrem związanym z charakterystykami reakcji za pomocą cieplno-fizycznych właściwości substancji i warunków odprowadzenia ciepła.

Stąd widać, że ze wzrostem E i ze zmniejszeniem iloczynu σV powinna odpowiednio zwiększać się wartość τ [14]. W ten sposób można wyjaśnić zachodzące zmiany na wykresach indykatorowych.

Po zapłonie (za wspomnianym punktem zerwania) w ładunku paliwowym kształtuje się front płomienia, którego prędkość rozprzestrzenienia się według Zeldowicza [10] jest równa:

$$U = \sqrt{\frac{4\lambda(\sigma V e^{-\frac{E}{RT}})n_1 \left(\frac{RT_1}{E}\right)^3}{\rho Q(T_1 - T_0)}}, \quad (22)$$

gdzie:

- λ – współczynnik przewodzenia ciepła,
- n_1 – rząd reakcji,
- ρ – gęstość mieszaniny gazów,
- T_0 – początkowa temperatura w górnym martwym punkcie,
- T_1 – temperatura spalania,
- Q – wartość opałowa paliwa.

Jak widać ze wzoru (22), prędkość spalania zależy bezpośrednio od stałej prędkości reakcji chemicznej:

$$U \approx \left(\sigma V e^{-\frac{E}{RT}} \right)^{\frac{1}{2}} \sim \frac{1}{\tau^{1/2}}, \quad (23)$$

która z wyżej wspomnianych przyczyn przy spalaniu paliwa z dodatkiem katalitycznym zmniejsza się.

To skutkuje zmniejszeniem mocy źródeł ciepła w polu temperaturowym przy zachowaniu odprowadzenia ciepła na dotychczasowym poziomie. W sposób naturalny powoduje to przeciąganie procesu przekształcenia ładunku paliwowego i zmniejszenie wszystkich lokalnych gradientów temperatury. W ten sposób można wyjaśnić wspomniane wyżej cechy wykresów indykatorowych, a mianowicie bardziej łagodna praca silnika i zmniejszenie maksymalnego ciśnienia w komorze spalania.

Zmniejszenie prędkości wydzielania ciepła, przy zachowaniu intensywności jego odprowadzenia warunkuje obniżenie zarówno maksymalnej jak i średniej temperatury nad tłokiem.

Można przypuszczać również, iż w końcowym stadium spalania po wyrównaniu wszystkich potencjałów (chemicznych, koncentracyjnych i cieplnych) w ładunku paliwowym pozostaje jeszcze niewykorzystany potencjał chemiczny (tak zwany niedopał). Według prawa zachowania energii i spinu ta resztkowa energia nie może nie wydzielić się i nie skompensować resztkowych spinów (procesów rodnikowych).

Jeśli założyć, że w pierwszym przybliżeniu przemiana przebiega według mechanizmu wybuchu cieplnego, to po upływie okresu indukcji τ_2 odpowiadającego kinetycznym parametrom produktów niezupełnego spalania rozpoczyna się zapłon końcowy. Jednak w warunkach rozszerzenia i ogólnego spadku ciśnienia w komorze spalania, zapłon ten nie będzie miał charakteru wybuchu z gwałtownym wzrostem ciśnienia, jak to zachodzi w naczyniu zamkniętym lub przy ogólnym wzroście ciśnienia, lecz będzie miał bardziej spokojny charakter monotonicznego podwyższenia ciśnienia.

Chociaż wykresy indykatorowe wykazują zmniejszenie sprawności indykatorowej, to sprawność mechaniczna przy tym rośnie. Przewaga wzrostu mechanicznej sprawności nad spadkiem sprawności indykatorowej skutkuje ogólnym podwyższeniem efektywnej sprawności silnika [8,26]. Wraz ze zwiększeniem efektywnej sprawności zastosowanie dodatku prowadzi do zmniejszenia jednostkowego zużycia paliwa o 4÷5%.

Bardziej równomierne spalanie powoduje osłabienie fluktuacji lokalnego maksimum temperatury i obniżenie średniej temperatury oraz eliminuje strefy przegrzania i zmniejsza emisję tlenków azotu o 50÷70% [11]. Zwiększenie średniego czasu spalania ładunku paliwowego, odnotowane w [8], stwarza warunki dla bardziej pełnego utleniania CO do CO₂. Gwałtownie, bo aż o 60÷80% zmniejsza się emisja sadzy.

4. Katalizatory jako rozwiązanie problemu biopaliw

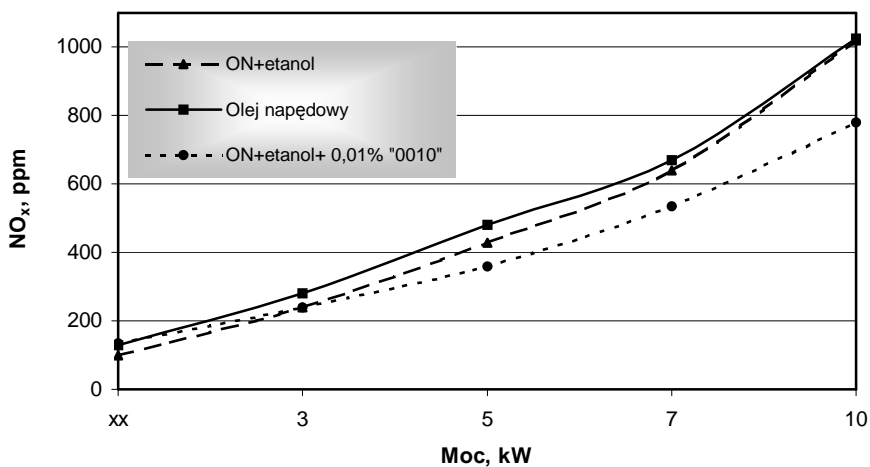
Ostatnio dużą uwagę zwraca się na paliwa oksygenatne (zawierające lub wydzielające tlen). Dodawanie takich komponentów do paliwa przewiduje zarówno Światowa Karta Paliwowa (World-wide Fuel Charter) [15], jak i Norma Europejska EN 228. Przy tym szczególną uwagę zwraca się na zużycie komponentów otrzymanych z odnawialnych źródeł, potocznie zwanych biopaliwem. Stosowanie takich komponentów w składzie paliwa pozwala zmniejszyć negatywne oddziaływanie na środowisko naturalne.

Komisja Europejska zaproponowała w roku 2001 dyrektywę [16], która sugeruje państwom – członkom UE stosować 2% biopaliwa we wszystkich paliwach silnikowych począwszy od roku 2005. Dalej przewiduje się zwiększać udział biopaliw o 0,75% rocznie i osiągnąć wskaźnik 5,75% ogólnego zużycia paliwa silnikowego w roku 2010 a w roku 2020 osiągnąć poziom zużycia biopaliw wynoszący aż 20%.

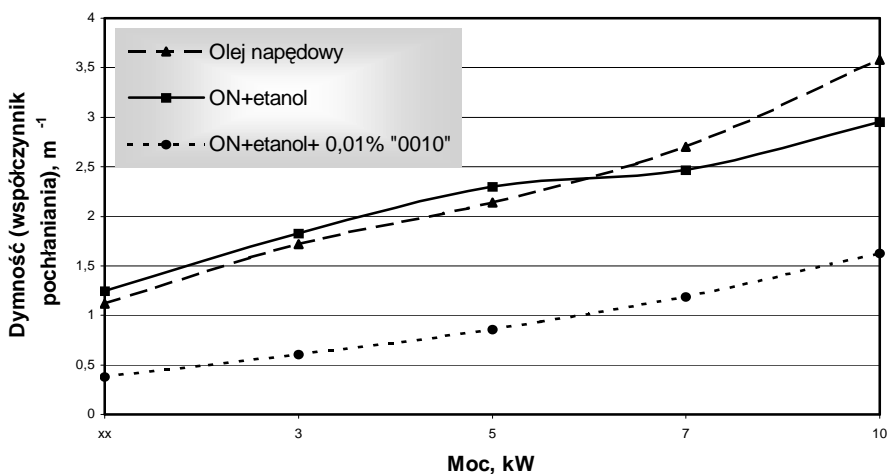
Stosowanie biopaliw przewiduje przede wszystkim zmniejszenie emisji do atmosfery dwutlenku węgla. Jednak należy pamiętać, że Komisja Europejska ustaliła również normy zawartości w spalinach silników spalinowych szkodliwych składników takich jak SO_x, NO_x i twardych cząstek. W tabeli 2 przedstawiono wymagania UE stawiane paliwom silnikowym w perspektywie do roku 2020.

Jak widać, zaostrzenie wymagań ekologicznych osiągnie już w roku 2010 taki poziom, że wymagać to będzie od producentów paliw silnikowych znacznych inwestycji w celu przestrzegania tych wymagań [17].

Powyższe przesłanki uwarunkowały konieczność badania wpływu katalizatorów na spalanie paliw zawierających składniki oksygenatne, zarówno olej jak i benzynę. Dodanie do oleju napędowego etanolu otrzymanego z surowców pochodzenia roślinnego powoduje istotne obniżenie zawartości szkodliwych składników w spalinach, a wprowadzenie katalizatora "0010" zwiększa ten efekt, jak to wyraźnie widać na rysunkach 1 i 2. Testy silnika Peugeot 405 według metody ECE 15-04 wykonane w warunkach wysokogórskich (ciśnienie 640÷650 mm sł. Hg) na benzynie AI-92 również udowodniły pozytywny wpływ dodania etanolu i katalizatora spalania „0011” na ekologiczne wskaźniki spalin. Wyniki testów przedstawiono na rysunkach 3 i 4 [18].



Rys. 1. Emisja NO_x w zależności od mocy silnika
 Fig. 1. NO_x emission depending on engine power



Rys. 2. Poziom dymności w zależności od mocy
 Fig. 2. Opacity level depending on engine power

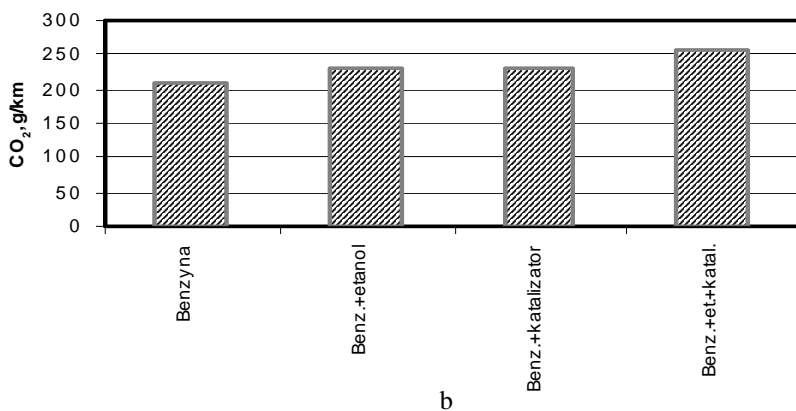
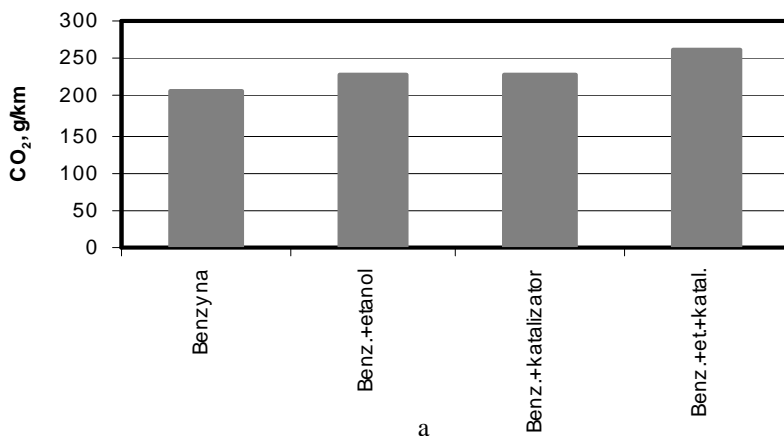
Tabela 2. Wymagania UE stawiane paliwom silnikowym
Table 2. EU requirements concerning engine fuels

| Wskaźniki | Lata | | | |
|-------------------------------|------|------|------|------|
| | 2002 | 2005 | 2010 | 2020 |
| Udział biopaliw,% | – | 2 | 5,75 | 20 |
| (HC+NO _x), g/kW·h | 6 | 4 | 2,5 | 2,25 |
| SO _x , ppm | 350 | 50 | 10 | >2 |
| PM, g/kW·h | 0,1 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |

Należy zwrócić uwagę na fakt, że wspólne stosowanie etanolu i katalizatora spalania „0011” powoduje lepsze spalanie paliwa: zawartość CO i CH w testach z dodaniem etanolu i katalizatora zmniejszyła się o około 40% w porównaniu z czystą benzyną.

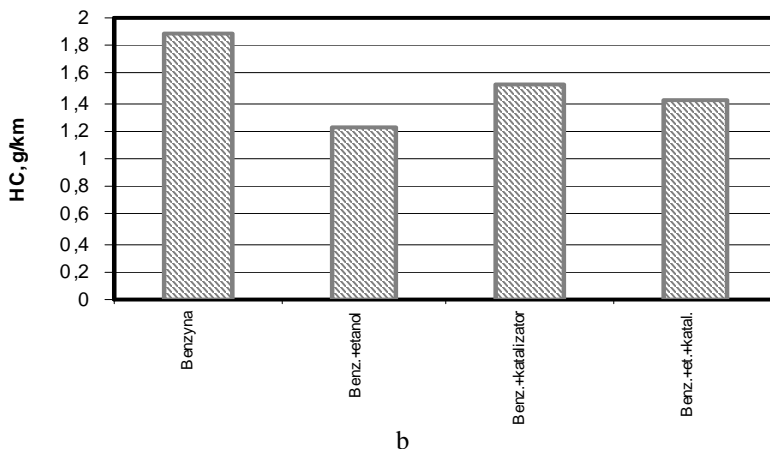
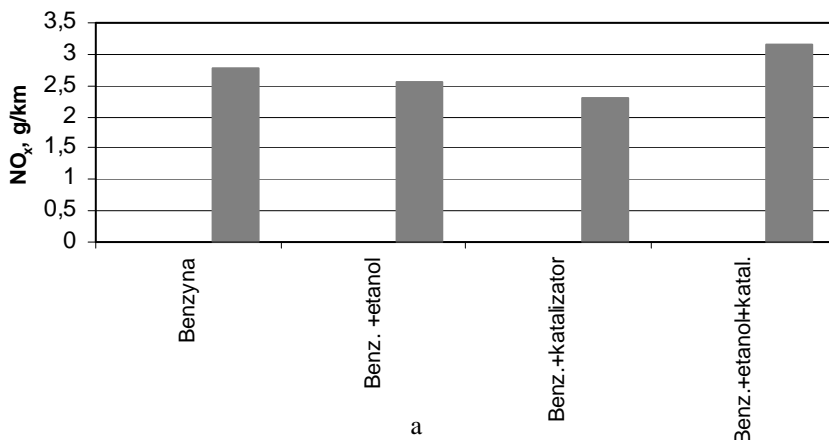
Badania na benzynie AI-92 z dodatkiem „0011” na samochodzie VAZ-211020 według Reguł Komisji Europejskiej 83-02 (A) na stanowisku badawczym CD-60 firmy Froude (Wielka Brytania) z zastosowaniem układu pobrania próbek spalin CFV/ CVS firmy Beckman (USA) i analizatora gazów SAE 8539 firmy Yanaco (Japonia) pokazały, iż stosowanie dodatku „0011” w stężeniu 0,01% powoduje obniżenie zawartości CO i CH w spalinach o 4÷4,5%, NO_x o 3%, przy czym zużycie paliwa zmniejsza się o 2÷3%.

Otrzymane rezultaty potwierdzają efektywność stosowania katalizatorów spalania „0010” i „0011” w paliwach z dodatkami tlenków (biopaliw) oraz wiarygodność zaproponowanego wyżej mechanizmu działania katalizatorów przy spalaniu zarówno oleju napędowego jak i benzyny.



Rys. 3. Wpływ składu paliwa na zawartość składników spalin z silnika Peugeot-405: a – tlenek węgla; b – dwutlenek węgla

Fig. 3. Concentration of the exhaust components of engine Peugeot-405 depending on fuel composition: a – carbon monoxide; b – carbon dioxide



Rys. 4. Wpływ rodzaju paliwa na skład spalin z silnika Peugeot-405:

a – tlenek azotu; b – niedopalone węglowodory

Fig. 4. Influence of fuel on the composition of exhaust gases of the engine Peugeot-405:

a – nitrogen oxide; b – unburned hydrocarbons

5. Wdrożenia

Testy eksploatacyjne zostały przeprowadzone na szeroką skalę: w autobusach Przedsiębiorstwa Komunikacji Miejskiej Sankt-Petersburga, autocyster-nach Holdingu „Petersburska Kompania Paliwowa”, oraz w zakładowych środ-kach technologicznego transportu kołowego firmy „AutoVAZ” SA. Wyniki badań obniżenia toksyczności spalin zestawiono w tabeli 3 [22].

Tabela 3. Względne zmniejszenie zawartości szkodliwych składników w spalinach przy stosowaniu dodatków (%)

Table 3. The relative decrease of harmful components of exhaust gas when using additives (%)

| Szkodliwe składniki spalin | Dodatek | |
|----------------------------|---------|--------|
| | „0010” | „0011” |
| Dymność | do 90 | – |
| Tlenki azotu | do 50 | do 55 |
| Tlenek węgla | do 85 | do 85 |
| Węglowodory | do 65 | do 80 |
| Benz(a)piren | do 40 | do 90 |
| Aldehydy | do 60 | do 16 |
| Aerozole | do 20 | – |
| Mgła olejowa | do 20 | do 100 |

Na podstawie otrzymanych wyników laboratoryjnych i eksploatacyjnych badań na zlecenie Administracji Sankt-Petersburga były opracowane paliwa serii „EURO” z katalizatorami spalania „0010” i „0011”. Komisja Międzybranżowa do spraw paliw, olejów, smarów i płynów specjalnych po przeprowadzeniu testów kwalifikacyjnych, wydała zgodę na produkowanie i zużycie tych paliw [23,24].

6. Stosowanie katalizatorów przy spalaniu paliwa w kotłach

Nie mniej ważne było badanie działania katalizatorów przy spalaniu ciekłego, ciężkiego paliwa w kotłach. Badania spalania mazutu klasy 100 zostały wykonane w kotłach parowych DKVR-2,5-13 i DE-14-16 (o wydajności pary odpowiednio 2,5 i 14 t/h). Przy stężeniu dodatku katalitycznego „0010M” równym 0,01% masy mazutu i wstępnym zmieszaniu osiągnięte zostały następujące wyniki [19]:

- masowa emisja tlenków azotu wraz ze spalinami zmniejszyła się o 25÷30% w całym przedziale regulacji wydajności kotła,
- sprawność kotła zwiększa się o 0,5÷1,0% (większa wartość odpowiada mniejszemu obciążeniu kotła).

Nawet przy wymuszonym wprowadzeniu kotła w zakres pracy z niedopałem chemicznym dodatek „0010M” zapewnia całkowite wypalanie produktów niedopału przy stężeniu CO do 2%. Można stwierdzić, że w podobnym przedziale dodatek może gwarantować całkowite i zupełne spalanie również przy powstaniu niedopału na skutek przyczyn eksploatacyjnych. To pozwala przypuszczać możliwość oszczędzania średnio do 3% mazutu rocznie [20,21].

Drugim ważnym osiągnięciem jest samodzielne oczyszczanie ekranowych powierzchni wymiany ciepła kotła pod wpływem dodatku katalitycznego od osadów i zanieczyszczeń eksploatacyjnych. To zjawisko powiększa intensywność przejmowania ciepła ekranów i proporcjonalnie przyczynia się do wzrostu wydajności i sprawności kotła. Wstępne, ilościowe oszacowanie tego efektu wynosi około 1%. Poza tym usunięcie osadów o wysokim oporze termicznym na powierzchni rur ekranowych zmniejsza niebezpieczeństwo powstawania uszkodzeń termicznych w wyniku lokalnego przegrzania. To w sposób istotny podwyższa wskaźniki niezawodności i bezpieczeństwa eksploatacji kotłów.

Liczne testy laboratoryjne potwierdzające efektywność działania katalizatorów spalania w technice kotłowej pozwoliły przejść do obecnie wykonywanych badań w trybie eksploatacyjnym.

7. Podsumowanie

Katalizatory spalania „0010” i „0011” otwierają nową grupę dodatków do paliw o różnym przeznaczeniu (silnikowym, kotłowym i innym) [25,26].

Obecnie serię paliwa silnikowego „EURO” z katalizatorami spalania „0010” i „0011” wykorzystuje się w Sankt-Petersburgu, w obwodach Leningradzkim i Pskowskim oraz w Estonii.

Katalizatory spalania „0010” i „0011” dostarczane są do obwodów Moskiewskiego, Czelabińskiego, Pskowskiego i do Estonii.

Testy katalizatorów przeprowadza się w Moskwie, na Ukrainie, w Iranie, Chinach, Szwecji i Indiach.

Literatura

1. **Fridman K.B.:** *Materiały regionalnej konferencji naukowo-praktycznej*. Sankt-Petersburg, NIIH SpbGU, 2001.
2. Stabilizowanie stanu ekologicznego i zastosowanie nowoczesnych rodzajów paliwa silnikowego. Aspekty informacyjno-analityczne. Moskwa. SEB International Holding, 2001.
3. **Aszkinazi L.A.:** Wynalazca i racjonalizator. Nr 9, Moskwa, 1991.
4. **Dybok V.V., Drużynin P.V. Swirid V.A.:** *Ulepszenie eksploatacyjnych charakterystyk silników traktorów i samochodów*. Referaty stałego międzynarodowego seminarium naukowo-technicznego. Sankt-Petersburg, 1999.
5. **Liannoju B.V., Lawrow Ju.G. Sierdiuk D.W., Sierdiuk W.W., Aszkinazi L.A.:** *Ulepszenie eksploatacyjnych charakterystyk silników traktorów i samochodów*. Referaty stałego międzynarodowego seminarium naukowo-technicznego. Sankt-Petersburg, 1999.
6. **Kulcin D.A., Sierdiuk D.W., Pieriekałow W.S., Sierdiuk W.W., Aszkinazi L.A.:** *Ulepszenie eksploatacyjnych charakterystyk silników traktorów i samochodów*. Referaty stałego międzynarodowego seminarium naukowo-technicznego. Sankt-Petersburg, 1999.

7. **Dolgow V.V., Sierdiuk W.W., Aszkinazi L.A.:** *Ulepszenie eksploatacyjnych charakterystyk silników traktorów i samochodów*. Referaty stałego międzynarodowego seminarium naukowo-technicznego. Sankt-Petersburg, 2000.
8. **Sierdiuk D.W., Skobielew W.N., Lawrow Ju.G., Sierdiuk W.W., Kudian A.A., Aszkinazi L.A.:** *Nowe paliwa z dodatkami*. Materiały Międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej. Sankt-Petersburg, Akademia badań stosowanych, 2000.
9. Silniki spalinowe. Teoria roboczych procesów silników tłokowych i kombinowanych. Wyd. 3. Moskwa, Maszynostrojenije, 1971.
10. **Zeldowicz Ja.B., Frank-Kamieniecki D.A.:** *Teoria spalania i wybuchu*. Moskwa, Nauka, 1981.
11. **Dybok V.V. i inni:** *Paliwa i smary*. Nr 1, Moskwa, 2000.
12. Silniki Diesla. Poradnik pod redakcją V.A.Wanszejtda. Leningrad, Maszynostrojenije, 1977.
13. **Szymonajew G.S.** *Ogólne regularności spalania. Teoretyczne podstawy chimmologii*. Pod.red. A.A. Bratkowa. Moskwa, Himija, 1985.
14. **Skobielew W.N. i inni:** *Nowe paliwa z dodatkami*. Materiały Międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej. Sankt-Petersburg, Akademia badań stosowanych, 2000.
15. **Wiotter A.B., Jarmolajew M.V.:** *Przeróbka ropy naftowej i petrochemia*. Nr 6, Moskwa, 1999.
16. Dyrektywa Komisji Europejskiej: "Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of biofuels for transport", Brussels, 7.11.2001, Nr COM(2001) 547 final.
17. **Hull A., Marandżewa T.A.:** *Nowe paliwa z dodatkami*. Materiały Międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej. Sankt-Petersburg, Akademia badań stosowanych, 2002.
18. **Szpak V.S., Szapowalow O.I., Isakow V.B., Kartaszow Ju.I., Sierdiuk W.W., Aszkinazi L.A.:** *Nowe paliwa z dodatkami*. Materiały Międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej. Sankt-Petersburg, Akademia badań stosowanych, 2002.
19. **Sierdiuk W.W., Sierdiuk W.W., Aszkinazi L.A., Szmialina A.Ju:** *Ulepszenie eksploatacyjnych charakterystyk silników traktorów i samochodów*. Referaty stałego międzynarodowego seminarium naukowo-technicznego. Sankt-Petersburg, 2000.
20. **Szmialina A.Ju:** *Nowe paliwa z dodatkami*. Materiały Międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej. Sankt-Petersburg, Akademia badań stosowanych, 2000.
21. **Szkarowski A.:** *Nowe paliwa z dodatkami*. Materiały Międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej. Sankt-Petersburg, Akademia badań stosowanych, 2002.
22. **Sierdiuk W.W., Sierdiuk D.W., Aszkinazi L.A., Danilow A.M.:** *Przemysł samochodowy*. Nr 5, Moskwa, 2001.
23. **Popov V.N., Dolgow V.V., Sierdiuk W.W., Aszkinazi L.A.:** *Nowe paliwa z dodatkami*. Materiały Międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej. Sankt-Petersburg, Akademia badań stosowanych, 2000.
24. **Popov V.N., Dolgow V.V., Sierdiuk W.W., Aszkinazi L.A.:** *Nowe paliwa z dodatkami*. Materiały Międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej. Sankt-Petersburg, Akademia badań stosowanych, 2000.

25. **Danilow A.M.:** *Zastosowanie dodatków do paliw dla samochodów: Poradnik.* Moskwa, Chemia, 2000.
26. **Sierdiuk W.W., Sierdiuk D.W., Aszkinazi L.A.:** *Przeróbka ropy naftowej i petrochemia.* Nr 1, Moskwa, 2001.

Improvement of the Hydrocarbon Fuels Combustion Using Catalysts

Abstract

Objectives of the presented work:

- Improvement of the environmental parameters of engines through decrease of detrimental substances concentration in exhaust, which occurs due to more complete combustion of fuel;
- Removal of carbon deposit from combustion chambers, injection jets and exhaust path;
- Preservation of the exhaust chamber design parameters and of the design condition for the fuel combustion;
- Stabilization of the engine operation under any load;
- Decrease of the engine cylinder-piston group parts deterioration by 70%;
- Amounting to 6% decrease of fuel consumption, 5÷7% increase of efficiency factor;
- Reduction of thermal and mechanical stresses and of deterioration rate of the cylinder-piston-group and crank-mechanism-group parts;
- Extension of the engine maintenance and repair cycle length accompanied by corresponding labour and cost reductions.

Application area:

Trucks, public transport, passenger cars, rail-road diesel installations, river and ship power installations, self-contained diesel installations, quarry transport.

Concentration of additives:

Concentration of the additive is 0,01% volume, i.e. 100 ml per 1000 liters of fuel, or 1 liter per 10 m³ of fuel, neither physical nor chemical properties of fuel are changed. Additive “0010” or “0011” decreases the harmful substances concentration in exhaust, as compared to the untreated fuel, by (percent):

| | |
|------------------|----------|
| Smoke | up to 90 |
| Nitrogene oxides | 12÷50 |
| Carbon oxide | 20÷85 |
| Hydrocarbons | 15÷65 |
| Benz(a)pyrene | 25÷40 |
| Aldehydes | 15÷60 |

| | |
|----------|----------|
| Aerosol | up to 20 |
| Oil mist | up to 20 |

Results tests of diesel fuels including the additive "0010"

| Tested object and the organization conducting tests | Effects achieved using "0010" additive |
|--|---|
| Diesel 2Ch 10,5/11, St.Pb. GAU | Complete removal of carbon deposits from cylinder-piston-group parts |
| Diesel 2Ch 8,5/11, Navy Academy St.Pb. | Decrease of CH in exhaust by 35÷40%, NO _x by 30÷35%, noise decrease. Decrease of cylinder-piston group parts deterioration by 70%. Combustion chamber cleaning |
| G-66, G-72 diesel-generators, Yakutsk, "Yakutenergo" | Decrease of diesel fuel consumption by 2÷4 grams /(h.p.·hour) |
| Kamaz 5511, "Russian Diesel" St.Pb. | Three time decrease of CO, CH, NO _x and smoke concentration in exhaust |
| Kamaz 740 engines Academy of Rear Units and Transport, Sant-Petersburg | Smoke decrease by 62÷100%, NO _x up to 22%, fuel consumption up to 6,25% |
| Diesel 8Ch 9.5/10, Military Eng. University St.Pb | Smoke decrease up to 60÷90%, CH up to 66%, NO _x up to 60% |
| RABA MANN engines "Passazhiravto-trans" St.Petersburg | Smoke decrease up to 90%, CO up to 85%, CH up to 66%, NO _x by 30%, fuel consumption up to 6%. Combustion chamber cleaning |

Techniques for introducing the additive into fuel:

The additive is introduced by fuel manufacturer and suppliers at the storage facilities, or by consumers into the fuel tank of the vehicle or into a fuel reservoir, into track rail -road cisterns, into filling stations' reservoirs.

Petersburg Fuel Company produces diesel fuel "DF EURO" using the "0010" additive The State Committee of Russian Federation for Standardization issued the necessary permissions and certificates of approval for diesel fuels "DF EURO", technical specifications TY 0251-002-46978376-99.