

ANDRZEJ KULCZYCKI¹

Wybrane zagadnienia poprawy składu spalin emitowanych przez pojazdy samochodowe poprzez dobór struktury chemicznej paliw silnikowych

Streszczenie

Artykuł przedstawia wybrane zagadnienia poprawy składu spalin emitowanych przez pojazdy samochodowe poprzez dobór struktury chemicznej paliw silnikowych. Skupiono się na najistotniejszych z punktu widzenia jakości powietrza w aglomeracjach miejskich zagadnieniach redukcji emisji NO_x i PM przez środki transportu. Przybliżono mechanizm spalania, wprowadzając nowe teorie energetycznego opisu reakcji chemicznych, uwzględniające wpływ środowiska reakcji na jej przebieg. Sformułowano tezę, że określone cechy struktury chemicznej paliwa mają wpływ na dystrybucję energii w objętości komory spalania silników tłokowych i w konsekwencji na powstawanie niekorzystnych dla środowiska naturalnego składników spalin.

Opierając się na tej teorii zinterpretowano wybrane wyniki badań spalania paliw mikroemulsyjnych oraz oleju roślinnego weryfikując wstępnie sformułowaną tezę.

Słowa kluczowe: paliwa silnikowe, skład spalin, emisja NO_x , paliwa mikroemulsyjne

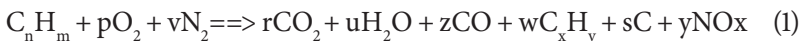
¹ Wydział Filozofii Chrześcijańskiej Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, Instytut Ekologii i Bioetyki, ul. Wóycickiego 1/3, 01-938 Warszawa, a.kulczycki@uksw.edu.pl

Wstęp

Intensywny rozwój motoryzacji jest przyczyną coraz większego zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego składnikami spalin. Szacuje się, że transport jest odpowiedzialny za około 30% konsumpcji energii i 45% emisji gazów cieplarnianych, głównie CO₂. Gazy spalinowe poza głównymi składnikami, tj. CO₂ i H₂O, zawierają produkty niecałkowitego spalania paliwa, a więc CO, niespalone węglowodory C_xH_y oraz cząstki stałe (PM). Kolejnym składnikiem spalin, głównie niebędącym produktem spalania paliwa, są tlenki azotu (NO_x). W niniejszym artykule skupiono się na problemach redukcji emisji szkodliwych składników spalin przez pojazdy wyposażone w silniki o zapłonie samoczynnym. Udział tych pojazdów w zanieczyszczeniu powietrza atmosferycznego jest znacznie większy niż pojazdów o zapłonie iskrowym.

1. Charakterystyka procesu spalania paliw płynnych w silnikach tłokowych

Reakcje spalania paliw węglowodorowych można przedstawić w postaci następującej reakcji chemicznej:



Ten ogólny zapis reakcji spalania węglowodorów obejmuje wszystkie możliwe produkty spalania. Analizując bilans węgla, wyrażony przez współczynniki stechiometryczne, można określić udział najmniej korzystnych produktów, tj. CO, niespalonych węglowodorów C_xH_y oraz sadzy C w gazach spalinowych. Liczba czynników wpływających na ilość poszczególnych produktów spalania jest duża, co utrudnia dobranie składu chemicznego paliwa i warunków pracy silnika tak, aby proces spalania przebiegł możliwie zupełnie (ograniczenie ilości CO, C_xH_y i C).

Odrębnym zagadnieniem jest emisja tlenków azotu. Powstają one głównie jako produkty reakcji dwóch składników powietrza

atmosferycznego: azotu i tlenu. Intensywność tego procesu zależna jest od temperatury – im wyższa jest temperatura w komorze spalania silnika, tym więcej NO_x emitowanych jest ze spalinami. Rozwój konstrukcji silników, zwłaszcza o zapłonie samoczynnym, powoduje, że temperatura w komorze spalania jest wysoka. Sprzyja to powstawaniu NO_x , które są uważane za substancję ponad dziesięciokrotnie bardziej szkodliwą od tlenku węgla. Odpowiadają one m.in. za powstawanie smogu oraz choroby układu oddechowego (z astmą włącznie). Normy emisyjne EURO 5 i EURO 6, zwłaszcza ta ostatnia, nałożyły istotne ograniczenie dopuszczalnej emisji NO_x . Stąd w samochodach dużych (samochody ciężarowe, autobusy) stosowany jest system selektywnej redukcji katalitycznej (SCR). System ten oparty jest na katalitycznej reakcji mocznika z tlenkami azotu prowadzącej do powstania azotu i pary wodnej. Mocznik dostarczany jest w postaci preparatu Ad-Blue – 32,5-procentowego roztworu mocznika. System SCR usuwa skutki niekorzystnej dla środowiska reakcji tworzenia tlenków azotu. Systemem, który usuwa przyczyny jest EGR (*exhaust gas recirculation* – recyrkulacja spalin). System ten wykorzystuje fakt, że powstawanie tlenków azotu zależy przede wszystkim od temperatury spalania. Doprowadzenie obojętnego gazu do procesu spalania obniża maksymalną temperaturę w komorze spalania i redukuje tworzenie się tlenków azotu. Najczęściej rolę obojętnego gazu spełniają spaliny, których niewielka ilość trafia z powrotem do komory spalania.

Niezupełny proces spalania paliwa, zwłaszcza w silnikach o zapłonie samoczynnym, prowadzi do powstawania cząstek stałych – małych, w większości mniejszych niż 2,5mm, cząstek sadzy, będących jedną z przyczyn powstawania smogu. Większość współczesnych dużych silników o zapłonie samoczynnym wyposażonych jest w system DPF – filtr cząstek stałych (*diesel particulate filter*).

Systemy SCR i DPF redukują skutki niekorzystnego przebiegu procesu spalania. System EGR redukuje przyczyny powstawania szkodliwych składników spalin poprzez modyfikowanie chemizmu spalania paliw. Chemizm procesu spalania paliw w silnikach spalania wewnętrznego silnie zależny jest od składu chemicznego paliwa i warunków termodynamicznych panujących w komorze spalania.

Spalanie jest zespołem reakcji łańcuchowych, w przeważającej mierze rodnikowych. Stan cieplny komory spalania silnika jest zróżnicowany i zależy jest w dużym stopniu od ilości energii wyzwalanej w wyniku zachodzenia określonych reakcji chemicznych utleniania składników paliwa. Powiązanie stanu energetycznego reagentów w komorze spalania (składniki paliwa, tlen, azot) z entalpiami molowymi poszczególnych reakcji chemicznych jest niewystarczające dla wyjaśnienia przyczyn nierównomiernego rozkładu energii w objętości komory spalania. Wyjaśnienie to może być natomiast oparte na analizie strumieni energii wyzwalanej w wyniku reakcji utleniania składników paliw.

Termodynamika chemiczna nie uwzględnia czasu, w jakim proces zachodzi. Zależnościami stosowanymi w chemii, które uwzględniają czas zachodzenia reakcji są równania kinetyczne opisujące szybkość reakcji. Równania kinetyczne i zależności termodynamiczne są w chemii dotychczas stosowane rozdzielnie. Opis procesów, o których przebiegu decyduje energia wyzwalana w trakcie reakcji chemicznej, w tym procesu spalania paliw w silniku, uwzględnić powinien dystrybucję energii w przestrzeni reakcyjnej. Koniecznym jest więc zastąpienie energii związanej z określoną reakcją strumieniem energii. Pojęcie to stosowane jest w opisach procesu spalania paliw w silnikach, nie jest jednak wiązane z określonymi reakcjami chemicznymi. Autorzy (Kajdas *et al.* 2017) zasugerowali uwzględnienie pojęcia strumienia energii w opisie procesów z udziałem reakcji chemicznych. Zaproponowali zależność łączącą termodynamiczny opis procesu z równaniami kinetycznymi. Wielkością łączącą te opisy jest współczynnik reaktywności badanych reagentów α_i .

$$\alpha_i = (E_s - E_{s0})/A \exp[-E_{as}/(RT/t + \varepsilon/t)] [(e_0 \cos(bE_s + d))] \quad (2)$$

gdzie: E_s i E_{s0} – strumienie energii doprowadzonej odpowiednio do układu reakcyjnego badanego i układu reakcyjnego odniesienia, E_{as} – strumień energii aktywacji reakcji, R – stała gazowa, T – średnia temperatura w układzie reakcyjnym, t – czas reakcji, ε – dodatkowy strumień energii doprowadzanej do reagentów, A , b , d i e_0 – wielkości

stałe. Powyższa zależność wprowadza do opisu reakcji chemicznych nowe pojęcia: strumienia energii aktywacji reakcji chemicznej, dodatkową – w stosunku do średniej ilości ciepła (RT), ilość energii rozprawdanej w przestrzeni reakcyjnej ε/t oraz czynnik opisujący wpływ środowiska reakcji na przestrzenną dystrybucję energii $[(e_0) \cos(bE_s + d)]$.

Takie podejście pozwala na sformułowanie tezy, że określone cechy struktury chemicznej paliwa mają wpływ na dystrybucję energii w objętości komory spalania silników tłokowych i w konsekwencji na powstawanie niekorzystnych dla środowiska naturalnego składników spalin.

2. Weryfikacja tezy

Wstępna weryfikacja tej tezy została dokonana poprzez porównanie wielkości emisji NO_x oraz cząstek stałych PM dla mineralnego oleju napędowego ze składem spalin ze spalania oleju napędowego zawierającego do 20% (V/V) wody w postaci mikroemulsji oraz oleju roślinnego (PVO).

Jednym z rodzajów paliw alternatywnych są paliwa emulsyjne i mikroemulsyjne. Wspólną cechą tych paliw jest obecność wody rozproszonej w paliwie w postaci kropelek o wielkości 100nm – 600nm dla makroemulsji, wielkość kropelek mikroemulsji mieści się w granicach od 5nm do 140nm. Paliwa makroemulsyjne, tzw. aquazole (Barnaud *et al.* 2000) były stosowane od 1997 jako nowy rodzaj paliwa „miejskiego” dla autobusów i samochodów dostawczych, głównie o silnikach starszej generacji. Mikroemulsje różnią się od emulsji przezroczystością, niską lepkością, trwałością termodynamiczną, spontanicznym formowaniem i są aktualnie traktowane jako jeden z rodzajów paliw alternatywnych.

Główną przyczyną stosowania paliw emulsyjnych jest istotna poprawa składu spalin w stosunku do oleju napędowego. W rezultacie licznych badań na stanowiskach silnikowych i w eksploatacji stwierdzono, że paliwa emulsyjne pozwalają w znaczącym stopniu zredukować zarówno emisję NO_x , jak i PM.

Dotychczasowe teorie jako przyczynę zasadniczo korzystniejszego składu spalin w przypadku spalania paliw emulsyjnych przyjmują niższą temperaturę spalania, obniżoną dzięki parowaniu wody. Obniżenie temperatury w komorze spalania może być przyczyną redukcji intensywności procesu tworzenia NO_x , nie może być natomiast wytłumaczeniem redukcji emisji PM, CO i C_xH_y – wręcz odwrotnie produkty te powstają głównie w strefach komory spalania o niższej temperaturze.

Nowsze teorie są próbą wyeliminowania tej sprzeczności. Analiza procesów w komorze spalania silników o zapłonie samoczynnym pozwoliła na wydzielenie trzech podstawowych procesów: rozpylenia strugi paliwa (atomizacji), odparowania paliwa z mikrokropeł, zapłonu i spalania paliwa. Jedną z teorii zakłada większą atomizację strugi paliwa mikroemulsyjnego w stosunku do strugi oleju napędowego. Ta większa atomizacja zdaniem autorów (Khan *et al.* 2014) spowodowana jest przez mikroeksplozje fazy zdyspergowanej, które powodują rozrywanie większych kropli na szereg mniejszych (mikroeksplozja zachodzi wewnątrz kropli). Autorzy publikacji (Khan *et al.* 2014) nie podają jednak co jest przyczyną mikroeksplozji i czy faktycznie jest to eksplozja, czy np. intensywne parowanie – wrzenie składników kropli.

Przedstawione w niniejszym artykule rozważania teoretyczne skłoniły autora do spojrzenia na paliwo na poziomie molekularnym. Na tym poziomie uwzględnić należy nie tylko strukturę chemiczną składników paliw, ale również chemiczne środowisko reakcji chemicznych, w tym oddziaływania międzycząsteczkowe. Ten aspekt reakcji chemicznych był dotychczas w chemii, w tym chemii spalania paliw silnikowych, właściwie pomijany. Zależność (2) pozwala na uwzględnienie i fizyczną interpretację wielkości określających wpływ środowiska reakcji na jej przebieg. Oddziaływania międzycząsteczkowe składników środowiska reakcji, nie będących reagentami, mogą mieć, a istnieje wiele dowodów na to, że mają wpływ na istnienie uporządkowanych struktur, termodynamicznie stosunkowo trwałych, nazywanych klastrami molekularnymi. Stwierdzono, że cząsteczki wody tworzą klastry o liczbie cząsteczek do 300. Klastry te są trwałe i rozpadowi ulegają dopiero przy wysokiej temperaturze (woda w stanie

nadkrytycznym). Klastry mogą tworzyć także węglowodory, w tym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Wiadomo (Gatchell, Zettergren 2016), że klastry cechuje szczególna zdolność do przewodzenia energii – istnieją uprzywilejowane ścieżki przewodzenia energii. Nie jest dobrze poznany mechanizm oddziaływań między klastrami, wiadomo jednak, że energia może być przekazywana od klastra do klastra. Efekt ten może powodować kumulowanie energii w niektórych grupach cząsteczek, co umożliwi inicjowanie reakcji chemicznych, które nie mogłyby zachodzić przy temperaturze równej średniej temperaturze w komorze spalania. W przypadku mikroemulsji reakcją taką może być dysocjacja cząsteczek wody na wodór i tlen. Powstałe wodór i tlen łączą się ponownie w cząsteczkę wody (reakcja spalania wodoru jest bardzo szybka z intensywnym wydzielaniem ciepła), mogą również inicjować powstawanie łańcuchów reakcji węglowodorów oleju napędowego składających się na proces spalania paliwa.

Koncepcja „mikroeksplozji” kropli wody w paliwach mikroemulsyjnych potwierdza tezę o niejednorodności energetycznej mieszaniny reakcyjnej w komorze spalania, przy czym niejednorodność ta odnosi się do stref w skali molekularnej: pojedyncze klastry molekularne, zgrupowania klastrów. Niejednorodność energetyczna jest w tym przypadku wynikiem modyfikacji składu chemicznego paliwa, tj. wprowadzenia do paliwa węglowodorowego wody w postaci mikroemulsji. Woda ta zmienia warunki przepływu energii między cząsteczkami i zespołami cząsteczek (klastrami), ułatwia przepływ energii, dzięki czemu:

- zanikają centra o wysokiej energii – miejsca powstawania NO_x
- zanikają centra o niskiej w stosunku do średniej dla całej objętości komory spalania energii, co umożliwia utlenianie węglowodorów paliwa do CO_2 i zmniejszenia stężenia niespalonych węglowodorów, CO i sadzy (źródło PM).

Potwierdzają to wyniki badań w hamowni silnikowej i eksploatacyjnych (González *et al.* 2001; Peckham 2001), w wyniku których stwierdzono około 30-procentową redukcję emisji tlenków azotu NO_x oraz aż 80-procentową redukcję zadymienia (sadza).

Sformułowaną w początkowej części artykułu tezę potwierdzają również wyniki badań przedstawione w (Cisek, Mruk 2012). Autorzy w sposób porównawczy badali emisję NO_x , CO i cząstek stałych (PM) z silnika wysokoprężnego agregatu prądotwórczego, zasilanego mineralnym olejem napędowym i olejem roślinnym (PVO). Stwierdzili, że w przypadku PVO emisja NO_x była większa niż przy zasilaniu silnika olejem napędowym. Operując wielkościami średnimi dla całej przestrzeni reakcji spalania paliwa oraz klasycznymi wielkościami termodynamicznymi nie można wyjaśnić tych wyników pomiarów. PVO charakteryzuje się niższą wartością opałową niż olej napędowy, średnia temperatura spalania powinna być więc niższa w przypadku PVO. Konsekwentnie w niższej temperaturze powstać powinno mniej NO_x . Wynik badań jest jednak odwrotny i wyjaśniony może być inną dystrybucją energii w przestrzeni reakcyjnej. Ta inna dystrybucja energii wynika z odmiennej budowy i własności cząsteczek PVO (glicerydy) niż budowa chemiczna i własności węglowodorów oleju napędowego.

Wnioski

Przeprowadzona analiza wybranych danych literaturowych nt. emisji NO_x , CO, PM w wyniku spalania paliw silnikowych o różnej strukturze chemicznej wstępnie potwierdziła tezę, że określone cechy struktury chemicznej paliwa mają wpływ na dystrybucję energii w objętości komory spalania silników tłokowych i w konsekwencji na powstawanie niekorzystnych dla środowiska naturalnego składników spalin.

Bibliografia

- Barnaud F., Schmelzle P., Schulz P., 2000, *AQUAZOLE™: An Original Emulsified Water-Diesel Fuel for Heavy-Duty Applications*, SAE Technical Paper 2000-01-1861.
- Cisek J., Mruk A., 2012, *Właściwości silnika ZS zasilanego naturalnym olejem rzepakowym*, Zeszyty Naukowe Instytutu Pojazdów, 1(87), 5-16.

- Gatchell M., Zettergren H., 2016, *Knockout driven reactions in complex molecules and their clusters*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 49, 16, 1-36.
- González M. A., Rivas H., Gutiérrez X., 2001, *Performance and Emissions Using Water in Diesel Fuel Microemulsion*; PDVSA Document Number: 2001-01-3525.
- Kajdas C., Kulczycki A., Ozimina D., 2017, *A new concept of the mechanism of tribocatalytic reactions induced by mechanical forces*, Tribology International 107, 144–151.
- Khan M. Y., Abdul Karim Z. A., Hagos F. Y., Aziz A. R. A., Tan I. M., 2014, *Current Trends in Water-in-Diesel Emulsion as a Fuel*; The Scientific World Journal 2014, 1-15.
- Peckham J., 2001, *Citgo Microemulsion Cuts Nox 25-27%, Pm By 40-52% In Test*, Diesel Fuel News, Oct 15.

Selected issues for improving the composition of exhaust gases emitted by combustion engines by selecting the chemical structure of engine fuels

Summary

The paper presents selected issues for improving the composition of exhaust gases emitted by combustion engines by selecting the chemical structure of engine fuels. It focuses on the most important for the air quality issues of NO_x and PM emissions by road transport. The mechanism of combustion is determined and new theory of energetic description of chemical reactions is introduced. This theory takes into account the influence of the chemical reactions environment on its course. It has been formulated thesis that the chemical structure of the fuel affect the distribution of energy in the volume of the combustion chamber of the piston engines and consequently the formation of environmentally harmful components of the exhaust gas. Based on this theory, selected results of research on the combustion of microemulsifying fuels and vegetable oil were verified by verifying the pre-formulated thesis.

Key words: fuels, exhaust gases, NO_x emission, microemulsion fuels