

Delfina Rogowska, Martynika Pałuchowska

Institut Nafty i Gazu, Kraków

Wpływ właściwości komponentów gazu skroplonego LPG na jakość produktu finalnego

W artykule omówiono zagadnienia wpływu właściwości komponentów LPG na jakość produktu finalnego. Pokrótkie scharakteryzowano główne procesy rafineryjne, z których pozyskuje się frakcje węglowodorowe C₃-C₄, wraz z ich ogólną charakterystyką. W następnej kolejności przeprowadzono symulację komponowania gazu płynnego z czterech strumieni: frakcji pochodzącej z destylacji rurowo-wieżowej, reformingu, frakcji butanowej i propanu. Zmieniano udział jednego z komponentów i obserwowano jak wpłynie to na najistotniejsze parametry, takie jak liczba oktanowa motorowa, względna prężność par, czy zawartość propanu.

The impact of component's liquefied petroleum gas properties on the quality of commercial product

In the article the issues of an impact of properties of LPG components on the quality of the final product were discussed. The main refinery processes, from which hydrocarbon fractions C₃-C₄ are obtained, were briefly characterized. Subsequently, the simulation of liquid gas blending was carried out. The gas consisted of four streams: fraction deriving from crude distillation, reforming and butane fraction and propane. The share of one component was changed and the way it affects the most important parameters, such as motor octane number, the relative vapour pressure or propane content was being observed.

Podstawowe właściwości LPG i metody ich określania

Gaz płynny (LPG) to mieszanina lekkich węglowodorów, głównie o trzech i czterech atomach węgla w cząsteczce. Wśród licznych zastosowań, może być wykorzystywany do napędzania pojazdów o zapłonie iskrowym; musi jednak spełniać odpowiednie wymagania.

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 28 grudnia 2006 r. (Dz.U. Nr 251, poz. 1851), gaz płynny LPG, jako paliwo do samochodów o zapłonie iskrowym, powinien spełniać wymagania jakościowe zawarte w tabelicy 1.

Tabela 1. Wymagania jakościowe dla gazu skroplonego LPG

| Właściwość | Jednostka | Zakres | |
|--|---------------|-------------------------------------|------|
| | | min | max |
| Motorowa liczba oktanowa, MON | | 89,0 | – |
| Całkowita zawartość dienów (wliczając 1,3 butadien) | % molowy | – | 0,5 |
| Siarkowodor | | brak | |
| Całkowita zawartość siarki (po wprowadzeniu substancji zapachowej) | mg/kg | – | 50 |
| Badanie działania korodującego na miedzi (1h w temperaturze 40°C) | Klasa korozji | Klasa I | |
| Pozostałość po odparowaniu | mg/kg | – | 100 |
| Względna prężność par w temperaturze 40°C | kPa | – | 1550 |
| Temperatura, w której względna prężność par jest nie mniejsza niż 150 kPa: | | | |
| – dla okresu zimowego ¹⁾ | °C | – | -10 |
| – dla okresu letniego ²⁾ | °C | – | +10 |
| Zawartość wody | | brak wolnej wody w temperaturze 0°C | |
| Zapach | | 3) | |

¹⁾ Okres zimowy trwa od dnia 1 listopada do dnia 31 marca

²⁾ Okres letni trwa od dnia 1 kwietnia do dnia 31 października

³⁾ Zapach gazu powinien być rozróżnialny i nieprzejrzysty smród wydzielający w powietrzu o stężeniu wynoszącym 20% dobowej granicy wybuchowości

Powyższe wymagania zostały oparte na normie PN-EN 589. Spośród wymienionych parametrów, liczba oktanowa motorowa, zawartość dienów, względna prężność par oraz temperatura, w której względna prężność par (**PP**) jest nie mniejsza niż 150 kPa, obliczane są na podstawie składu chromatograficznego, natomiast pozostałe – oznaczane odpowiednimi metodami analitycznymi.

Aby określić liczbę oktanową motorową lub względną prężność par należy znać skład węglowodorowy próbki danego LPG i – wykorzystując podane w normie PN-EN 589 wskaźniki – obliczyć daną właściwość. Istotne w przypadku wykonywania obliczeń jest to, że podane w normie wskaźniki odnoszą się do udziałów molowych poszczególnych węglowodorów.

Gaz płynny może być pozyskiwany z dwóch źródeł: pierwsze to ekstrakcja z wydobywanej ropy naftowej lub gazu ziemnego [1, 7]. Drugim źródłem pozyskiwania LPG są procesy przeróbki ropy w rafinerii i niniejszy artykuł będzie obejmował zagadnienia z tym związane.

W przypadku komponowania paliwa LPG z wielu różnych strumieni, zawierających głównie węglowodory

C_3 i C_4 , właściwości obliczane na podstawie składu węglowodorowego wynikały będą z uśrednienia molowego indywidualnego składu poszczególnych frakcji. Dlatego też, indywidualny skład węglowodorowy poszczególnych komponentów gazu LPG, mieszanych ze sobą w stosunku masowym, będzie miał wpływ na skład węglowodorowy określony w udziałach molowych finalnego produktu.

Strumienie frakcji C_3 - C_4 kierowane do komponowania gazu LPG często zawierają etan – węglowodór z dwoma atomami węgla w cząsteczce oraz węglowodory z pięcioma atomami węgla w cząsteczce. Zarówno jedne jak i drugie węglowodory nie są korzystnymi składnikami gazu skroplonego LPG; etan – ze względu na to, że trudno skrapla się pod ciśnieniem, natomiast węglowodory C_5 mogą kondensować i wydzielać się w liniach przesyłowych [7]. Również kierowanie propylenu i butylenu (powstających w trakcie przeróbki ropy naftowej) do paliwa samochodowego nie jest stosowane, ze względu na możliwości wykorzystywania tych węglowodorów do innych celów, np. w produkcji tworzyw sztucznych czy wysokooktanowych komponentów benzynowych.

Główne komponenty LPG

W przypadku, gdy paliwo to zestawiane jest w rafinerii, do jego produkcji kierowane są strumienie składające się w przeważającej części z węglowodorów zawierających trzy i/lub cztery atomy węgla w łańcuchu, pozyskiwane z wielu instalacji rafineryjnych.

Zasadniczymi instalacjami, z których pozyskuje się komponenty gazu płynnego w rafinerii o rozbudowanym schemacie przerobu ropy naftowej, są: instalacje destylacji rurowo-wieżowej (DRW), izomeryzacji, reformingu, fluidalnego krakingu katalitycznego (FKK), hydrokrakingu oraz hydroodsiarczania gudronu. Jeśli rafineria posiada instalację do produkcji eterów, w skład handlowego gazu płynnego mogą wchodzić również strumienie pochodzące z tej instalacji, podobnie jak w przypadku strumieni pochodzących z części petrochemicznej, uzyskiwanych podczas produkcji węglowodorów olefinowych.

Poniżej pokrótce zostaną scharakteryzowane komponenty gazu płynnego pozyskiwane z głównych procesów rafineryjnych.

Instalacja DRW

Destylacja rurowo-wieżowa jest pierwszą instalacją, na którą kierowana jest ropa naftowa przed dalszą przeróbką. Wśród strumieni pozyskiwanych z tej instalacji są

gazy płynne C_3 - C_4 . Stanowią one około 1% (*m/m*) wszystkich uzysków. Frakcja ta charakteryzuje się nieakceptowalnym z punktu widzenia komponowania LPG poziomem zawartości siarki, dlatego też w pierwszej kolejności musi zostać odsiarczona [5]. Uzysk frakcji C_3 - C_4 z tej instalacji, w zależności od ropy naftowej, waha się od 0,5 do 4% (*V/V*). W przypadku ropy naftowej Ural wartość ta wynosi $\sim 1,5 \div 1,6\%$ (*m/m*) [3]. Stosunek węglowodorów o czterech atomach węgla do węglowodorów o trzech atomach węgla wynosić może od 0,9 do 4, w zależności od surowca. W związku z tym prężność par tego komponentu w -10°C nie jest korzystna z punktu widzenia komponowania gazu o gatunku A i może się wahać od 70 kPa do około 150 kPa. Liczba oktanowa motorowa tego strumienia oscyluje w granicach 91-94 jednostek.

Reforming

Głównym surowcem opuszczającym instalację reformingu jest reformat, jednakże reakcje zachodzące w danym procesie prowadzą również do powstawania węglowodorów o dwóch, trzech, czterech i pięciu atomach węgla w cząsteczce [4]. Uzysk frakcji C_3 - C_4 wynosi około 4,5% mol, jednak jest on zależny od warunków prowadzenia procesu, skutkujących właściwościami i ilością

uzyskiwanego produktu zasadniczego. Wraz ze spadkiem uzysku reformatu wzrasta jego liczba oktanowa, uzysk frakcji C_3 , C_4 oraz wodoru. Strumień o średnich właściwościach charakteryzuje się względną prężnością par w temperaturze -10°C na poziomie około 200 kPa i tym samym – z punktu widzenia komponowania gazu LPG o gatunku A – jest pożądanym komponentem. LOM takiej frakcji waha się w granicach od 92 do 95 jednostek.

Fluidalny kraking katalityczny

Głównym zadaniem instalacji fluidalnego krakingu katalitycznego jest konwersja ciężkich frakcji, między innymi z DRW i innych procesów, do frakcji paliwowych. W trakcie procesu powstają również gazy bogate w związki nienasycone [5]. W zależności od reżimu, w jakim pracuje instalacja FKK, uzysk węglowodorów i właściwości tego strumienia są zmienne. Uzysk węglowodorów o trzech atomach węgla waha się od 6,9 do 16,1% (V/V), a węglowodorów o czterech atomach węgla – od 9,8 do 20,5% (V/V). Frakcja C_3 - C_4 , pozyskiwana z tego procesu, również charakteryzuje się różnymi właściwościami w zależności od warunków prowadzenia procesu. Stosunek węglowodorów nienasyconych do nasyconych o trzech atomach węgla waha się od 3,2 – dla reżimu benzynowego, do 3,6 – dla reżimu olefinowego. W przypadku węglowodorów o czterech atomach węgla stosunek ten waha się od 1,6 – przy nastawieniu instalacji na produkcję średnich destylatów, do 2,1 – przy pracy instalacji w reżimie olefinowym. Jak już wcześniej wspomniano, nienasycone węglowodory o trzech i czterech atomach węgla w cząsteczce są pożądanym surowcem do dalszych procesów, dlatego korzystnie jest wydzielić je ze strumienia przed skierowaniem go do komponowania LPG – paliwa silnikowego. Czysty propan charakteryzuje się wysoką prężnością par w -10°C , jego wskaźnik wynosi 346,37 kPa, natomiast LOM – 95,4 jednostek. Właściwości frakcji C_4 pozyskiwanej z FKK nie są korzystne z punktu widzenia komponowania gazu płynnego LPG. Charakteryzuje się ona niską liczbą oktanową mo-

torową (79-80 jednostek), również wskaźniki prężności par w temperaturze -10°C dla węglowodorów o czterech atomach węgla nie są wysokie (od 43,65 do 109,95).

Hydrokraking

Głównym zadaniem instalacji hydrokrakingu jest konwersja i przygotowanie surowca do dalszej przeróbki tak, by komponenty paliwowe mogły spełnić wysokie wymagania jakościowe i ochrony środowiska. Oprócz głównych produktów pochodzących z tej instalacji, w trakcie reakcji powstają również węglowodory C_3 i C_4 . Uzysk węglowodorów o trzech atomach węgla waha się od 1,0 do 3,3% (m/m), a węglowodorów o czterech atomach węgla od 3,5 do 21,4% (m/m) w całej gamie produktów, w zależności od reżimu. Wśród produktów hydrokrakingu znajdują się NH_3 i H_2S , dlatego niezwykle istotna jest kontrola jakości frakcji gazu płynnego kierowanego do komponowania tego finalnego paliwa płynnego LPG. LOM tej frakcji plasuje się na poziomie 93-95 jednostek, natomiast względna prężność par wynosi około 100 kPa.

Hydroodsiarczanie gudronu

Hydroodsiarczanie gudronu jest procesem, który pozwala na produkcję niskosiarkowych paliw grzewczych (a tym samym przyczynia się do ograniczenia emisji dwutlenku siarki, związanej z wytwarzaniem energii elektrycznej i pary grzewczej) oraz uzyskanie dodatkowej puli paliw płynnych [2, 6]. Podczas procesu hydroodsiarczania gudronu uzyskuje się również frakcję węglowodorów o 3 i 4 atomach węgla w cząsteczce. Uzysk gazów w tym procesie zależy od stopnia konwersji surowca i może wynieść nawet do 10% (V/V) [1]. Przeważnie są to węglowodory izo- oraz n-parafinowe, z niewielkim udziałem związków nienasyconych (ok. 2% (m/m)). Stosunek węglowodorów C_4 do węglowodorów C_3 wynosi około 1,2 do 1,5 [5, 6]. Skutkuje to względną prężnością par w temperaturze -10°C na poziomie 100 kPa oraz LOM mieszczącym się w zakresie 92-94 jednostki.

Zmiany wybranych właściwości LPG w zależności od składu komponentowego

Komponowanie gazu płynnego polega na mieszaniu ze sobą strumieni zawierających węglowodory o trzech i czterech atomach węgla w cząsteczce, pochodzących z różnych procesów rafineryjnych. Jak to przedstawiono powyżej, w zależności od procesów, z których pozyskiwane są frakcje, ich właściwości różnią się między sobą.

Zadaniem operatora jest takie dobranie składu komponentowego, aby finalny produkt spełniał wymagania jakościowe. Poniżej przedstawiono jaki wpływ na jakość gazu mają podstawowe jego komponenty.

Przyjęto, że do komponowania LPG zostaną wykorzystane cztery komponenty: frakcja z DRW, frakcja z Refor-

mingu, frakcja butanowa z FKK oraz czysty propan. W tabelicy 2 przedstawiono przyjęte do obliczeń składy węglowodorowe poszczególnych frakcji.

Z udziałem powyższych frakcji przeprowadzono symulacje komponowania gazu płynnego. Jak wykazała analiza właściwości komponentów LPG, parametrem najtrudniejszym do osiągnięcia jest temperatura, w której względna prężność par jest nie mniejsza niż 150 kPa dla gazu gatunku A. Dlatego też w dalszych rozważaniach uwaga skupiona zostanie na względnej prężności par w temperaturze -10°C . Do przeprowadzenia symulacji przyjęto skład wyjściowy gazu, a następnie zwiększano udział każdego z komponentów. W pierwszej kolejności zmieniano udział frakcji z DRW. Skutkowało to zmianą zawartości podstawowych składników (tzn. propanu oraz węglowodorów o czterech atomach węgla), co w konsekwencji prowadziło do zmiany względnej prężności par w temperaturze -10°C i liczby oktanowej. Przyjęto masowe udziały komponentów. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabelicy 3 oraz na rysunkach 1 i 2.

Zmiany składu węglowodorowego gazu płynnego LPG, wywołane zmianami zawartości frakcji z DRW, skutkowały zmianami właściwości obliczanych na ich podstawie. Paliwo LPG o wyjściowym składzie komponentowym charakteryzowało się stosunkowo wysoką liczbą oktanową oraz względną prężnością par w -10°C . Przy zwiększaniu zawartości frakcji z DRW następowało stopniowe obniżenie obu tych parametrów. Przy zawarto-

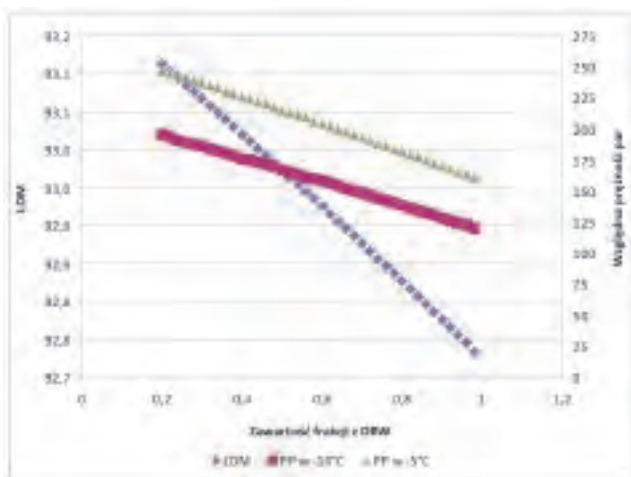
Tabela 2. Składy węglowodorowe wybranych komponentów LPG [% (m/m)]

| | Frakcja z DRW | Frakcja z reformingu | Frakcja butanowa z FKK | Propan |
|------------------------|---------------|----------------------|------------------------|---------------|
| Etan + etylen | 1,06 | 2,50 | - | - |
| Propan | 25,94 | 27,76 | - | 100 |
| Propylen | - | 0,04 | - | - |
| i-butan | 20,00 | 39,22 | 0,016 | - |
| n-butan | 52,54 | 29,96 | 25,84 | - |
| Buten-1 | - | 0,07 | 0,61 | - |
| i-buten | - | 0,28 | - | - |
| Trans-buten-2 | - | 0,09 | 42,52 | - |
| Cis-buten-2 | - | 0,06 | 30,45 | - |
| i-pentan | 0,21 | 0,01 | 0,27 | - |
| n-pentan | 0,15 | - | 0,28 | - |
| 3 metylobuten-1 | - | - | 0,025 | - |
| Powyżej C ₆ | 0,10 | - | - | - |
| Suma | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

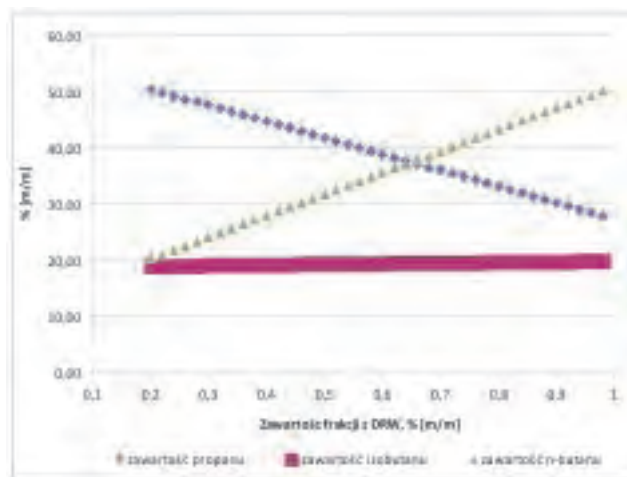
ści frakcji z DRW na poziomie około 68% (m/m) paliwo to przestaje spełniać wymagania dla gatunku A, natomiast dla gatunku B – spełnia w całym zakresie. Pomimo obniżania się liczby oktanowej, jej wartość ciągle pozostaje w granicach wymagań.

Drugim istotnym komponentem LPG jest frakcja pozyskiwana z reformingu. Podobnie jak w przypadku strumienia z DRW, przeprowadzono symulację komponowania gazu płynnego LPG, zwiększając udział frakcji z Reformingu. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabelicy 4 oraz na rysunkach 3 i 4.

Frakcja węglowodorów C₃-C₄ pochodząca z procesu Reformingu charakteryzuje się korzystnymi właściwościami z punktu widzenia komponowania gazu płynnego. Wraz ze wzrostem jej udziału wzrasta względna prężność par oraz liczba oktanowa produktu.



Rys. 1. Zmiany względnej prężności par oraz LOM, wynikające ze zmiany udziału frakcji z DRW



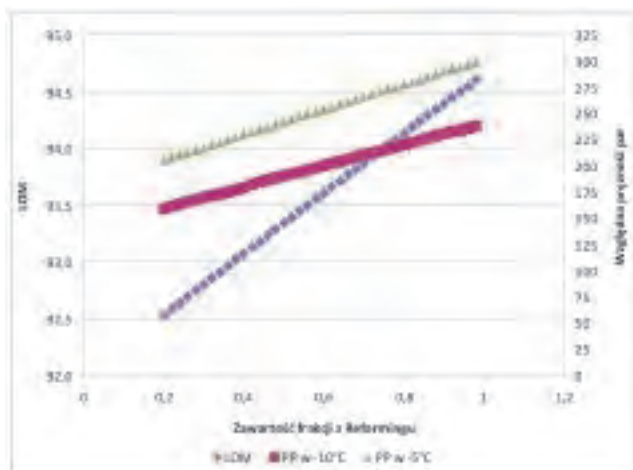
Rys. 2. Zmiany składu węglowodorowego LPG, wynikające ze zmiany udziału frakcji z DRW

Tablica 3. Zmiany składu i właściwości LPG w zależności od składu komponentowego paliwa – udziału frakcji z DRW

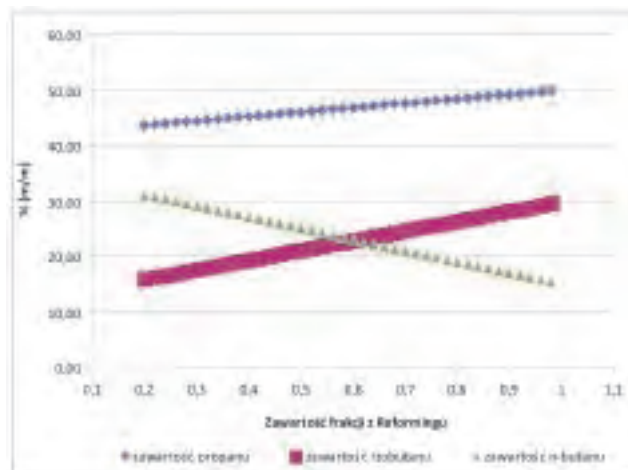
| Nr mieszaniny | Udział komponentów | | | | Właściwości mieszanin | | | | | |
|---------------|--------------------|----------------------|------------------------|--------|-----------------------|--------------------|--------------------|-------|------------|-----------|
| | frakcja z DRW | frakcja z reformingu | frakcja butanowa z FKK | propan | zawartość propanu | zawartość i-butanu | zawartość n-butanu | LOM | PP w -10°C | PP w -5°C |
| | [m/w] | | | | [% (m/w)] | | | [kPa] | | |
| 1 | 0,200 | 0,500 | 0,100 | 0,200 | 50,46 | 19,00 | 20,30 | 93,1 | 195 | 247 |
| 2 | 0,220 | 0,488 | 0,098 | 0,195 | 49,88 | 19,03 | 21,07 | 93,1 | 193 | 245 |
| 3 | 0,240 | 0,475 | 0,095 | 0,190 | 49,30 | 19,05 | 21,84 | 93,1 | 191 | 243 |
| 4 | 0,260 | 0,463 | 0,093 | 0,185 | 48,72 | 19,08 | 22,60 | 93,1 | 189 | 241 |
| 5 | 0,280 | 0,450 | 0,090 | 0,180 | 48,14 | 19,10 | 23,37 | 93,1 | 187 | 239 |
| 6 | 0,300 | 0,438 | 0,088 | 0,175 | 47,57 | 19,13 | 24,14 | 93,1 | 186 | 237 |
| 7 | 0,320 | 0,425 | 0,085 | 0,170 | 46,99 | 19,15 | 24,91 | 93,1 | 184 | 235 |
| 8 | 0,340 | 0,413 | 0,083 | 0,165 | 46,41 | 19,18 | 25,67 | 93,0 | 182 | 233 |
| 9 | 0,360 | 0,400 | 0,080 | 0,160 | 45,83 | 19,20 | 26,44 | 93,0 | 180 | 230 |
| 10 | 0,380 | 0,388 | 0,078 | 0,155 | 45,25 | 19,23 | 27,21 | 93,0 | 178 | 228 |
| 11 | 0,400 | 0,375 | 0,075 | 0,150 | 44,67 | 19,25 | 27,98 | 93,0 | 176 | 226 |
| 12 | 0,420 | 0,363 | 0,073 | 0,145 | 44,09 | 19,28 | 28,74 | 93,0 | 175 | 224 |
| 13 | 0,440 | 0,350 | 0,070 | 0,140 | 43,51 | 19,30 | 29,51 | 93,0 | 173 | 222 |
| 14 | 0,460 | 0,338 | 0,068 | 0,135 | 42,93 | 19,33 | 30,28 | 93,0 | 171 | 220 |
| 15 | 0,480 | 0,325 | 0,065 | 0,130 | 42,35 | 19,35 | 31,05 | 93,0 | 169 | 217 |
| 16 | 0,500 | 0,313 | 0,063 | 0,125 | 41,78 | 19,38 | 31,81 | 93,0 | 167 | 215 |
| 17 | 0,520 | 0,300 | 0,060 | 0,120 | 41,20 | 19,40 | 32,58 | 93,0 | 165 | 213 |
| 18 | 0,540 | 0,288 | 0,058 | 0,115 | 40,62 | 19,43 | 33,35 | 93,0 | 163 | 211 |
| 19 | 0,560 | 0,275 | 0,055 | 0,110 | 40,04 | 19,45 | 34,12 | 92,9 | 161 | 209 |
| 20 | 0,580 | 0,263 | 0,053 | 0,105 | 39,46 | 19,48 | 34,88 | 92,9 | 160 | 206 |
| 21 | 0,600 | 0,250 | 0,050 | 0,100 | 38,88 | 19,50 | 35,65 | 92,9 | 158 | 204 |
| 22 | 0,620 | 0,238 | 0,048 | 0,095 | 38,30 | 19,53 | 36,42 | 92,9 | 156 | 202 |
| 23 | 0,640 | 0,225 | 0,045 | 0,090 | 37,72 | 19,55 | 37,19 | 92,9 | 154 | 200 |
| 24 | 0,660 | 0,213 | 0,043 | 0,085 | 37,14 | 19,58 | 37,95 | 92,9 | 152 | 198 |
| 25 | 0,680 | 0,200 | 0,040 | 0,080 | 36,56 | 19,60 | 38,72 | 92,9 | 150 | 195 |
| 26 | 0,700 | 0,188 | 0,038 | 0,075 | 35,99 | 19,63 | 39,49 | 92,9 | 148 | 193 |
| 27 | 0,720 | 0,175 | 0,035 | 0,070 | 35,41 | 19,65 | 40,26 | 92,9 | 146 | 191 |
| 28 | 0,740 | 0,163 | 0,032 | 0,065 | 34,83 | 19,68 | 41,02 | 92,9 | 144 | 188 |
| 29 | 0,760 | 0,150 | 0,030 | 0,060 | 34,25 | 19,70 | 41,79 | 92,8 | 142 | 186 |
| 30 | 0,780 | 0,138 | 0,027 | 0,055 | 33,67 | 19,73 | 42,56 | 92,8 | 140 | 184 |
| 31 | 0,800 | 0,125 | 0,025 | 0,050 | 33,09 | 19,75 | 43,33 | 92,8 | 138 | 182 |
| 32 | 0,820 | 0,113 | 0,022 | 0,045 | 32,51 | 19,78 | 44,09 | 92,8 | 136 | 179 |
| 33 | 0,840 | 0,100 | 0,020 | 0,040 | 31,93 | 19,80 | 44,86 | 92,8 | 134 | 177 |
| 34 | 0,860 | 0,087 | 0,017 | 0,035 | 31,35 | 19,83 | 45,63 | 92,8 | 132 | 175 |
| 35 | 0,880 | 0,075 | 0,015 | 0,030 | 30,77 | 19,85 | 46,40 | 92,8 | 130 | 172 |
| 36 | 0,900 | 0,062 | 0,012 | 0,025 | 30,20 | 19,88 | 47,16 | 92,8 | 128 | 170 |
| 37 | 0,920 | 0,050 | 0,010 | 0,020 | 29,62 | 19,90 | 47,93 | 92,8 | 126 | 168 |
| 38 | 0,940 | 0,037 | 0,007 | 0,015 | 29,04 | 19,93 | 48,70 | 92,8 | 124 | 165 |
| 39 | 0,960 | 0,025 | 0,005 | 0,010 | 28,46 | 19,95 | 49,47 | 92,7 | 122 | 163 |
| 40 | 0,980 | 0,012 | 0,002 | 0,005 | 27,88 | 19,98 | 50,23 | 92,7 | 120 | 161 |

Tablica 4. Zmiany składu i właściwości LPG w zależności od składu komponentowego paliwa – zmiany udziału frakcji z Reformingu

| Nr mieszminy | Udział komponentów | | | | Właściwości mieszanin | | | | | |
|--------------|--------------------|----------------------|------------------------|--------|-----------------------|--------------------|--------------------|-------|------------|-----------|
| | frakcja z DRW | frakcja z reformingu | frakcja butanowa z FKK | propan | zawartość propanu | zawartość i-butanu | zawartość n-butanu | LOM | PP w -10°C | PP w -5°C |
| | [m/w] | | | | [% (m/m)] | | | [kPa] | | |
| 1 | 0,500 | 0,200 | 0,100 | 0,200 | 43,65 | 16,00 | 31,10 | 92,5 | 159 | 205 |
| 2 | 0,488 | 0,220 | 0,098 | 0,195 | 43,81 | 16,35 | 30,70 | 92,6 | 161 | 208 |
| 3 | 0,475 | 0,240 | 0,095 | 0,190 | 43,97 | 16,70 | 30,30 | 92,6 | 163 | 210 |
| 4 | 0,463 | 0,260 | 0,093 | 0,185 | 44,13 | 17,05 | 29,89 | 92,7 | 165 | 212 |
| 5 | 0,450 | 0,280 | 0,090 | 0,180 | 44,29 | 17,40 | 29,49 | 92,7 | 167 | 215 |
| 6 | 0,438 | 0,300 | 0,088 | 0,175 | 44,44 | 17,75 | 29,09 | 92,8 | 169 | 217 |
| 7 | 0,425 | 0,320 | 0,085 | 0,170 | 44,60 | 18,10 | 28,69 | 92,9 | 171 | 220 |
| 8 | 0,413 | 0,340 | 0,083 | 0,165 | 44,76 | 18,45 | 28,28 | 92,9 | 173 | 222 |
| 9 | 0,400 | 0,360 | 0,080 | 0,160 | 44,92 | 18,80 | 27,88 | 93,0 | 175 | 225 |
| 10 | 0,388 | 0,380 | 0,078 | 0,155 | 45,08 | 19,15 | 27,48 | 93,0 | 177 | 227 |
| 11 | 0,375 | 0,400 | 0,075 | 0,150 | 45,24 | 19,50 | 27,08 | 93,1 | 179 | 230 |
| 12 | 0,363 | 0,420 | 0,073 | 0,145 | 45,40 | 19,85 | 26,67 | 93,1 | 182 | 232 |
| 13 | 0,350 | 0,440 | 0,070 | 0,140 | 45,56 | 20,20 | 26,27 | 93,2 | 184 | 235 |
| 14 | 0,338 | 0,460 | 0,068 | 0,135 | 45,71 | 20,55 | 25,87 | 93,2 | 186 | 237 |
| 15 | 0,325 | 0,480 | 0,065 | 0,130 | 45,87 | 20,90 | 25,47 | 93,3 | 188 | 239 |
| 16 | 0,313 | 0,500 | 0,063 | 0,125 | 46,03 | 21,25 | 25,06 | 93,3 | 190 | 242 |
| 17 | 0,300 | 0,520 | 0,060 | 0,120 | 46,19 | 21,60 | 24,66 | 93,4 | 192 | 244 |
| 18 | 0,288 | 0,540 | 0,058 | 0,115 | 46,35 | 21,95 | 24,26 | 93,4 | 194 | 247 |
| 19 | 0,275 | 0,560 | 0,055 | 0,110 | 46,51 | 22,30 | 23,86 | 93,5 | 196 | 249 |
| 20 | 0,263 | 0,580 | 0,053 | 0,105 | 46,67 | 22,65 | 23,45 | 93,6 | 198 | 251 |
| 21 | 0,250 | 0,600 | 0,050 | 0,100 | 46,83 | 23,00 | 23,05 | 93,6 | 200 | 254 |
| 22 | 0,238 | 0,620 | 0,048 | 0,095 | 46,98 | 23,35 | 22,65 | 93,7 | 202 | 256 |
| 23 | 0,225 | 0,640 | 0,045 | 0,090 | 47,14 | 23,70 | 22,25 | 93,7 | 204 | 259 |
| 24 | 0,213 | 0,660 | 0,043 | 0,085 | 47,30 | 24,05 | 21,84 | 93,8 | 206 | 261 |
| 25 | 0,200 | 0,680 | 0,040 | 0,080 | 47,46 | 24,40 | 21,44 | 93,8 | 208 | 263 |
| 26 | 0,188 | 0,700 | 0,038 | 0,075 | 47,62 | 24,75 | 21,04 | 93,9 | 210 | 266 |
| 27 | 0,175 | 0,720 | 0,035 | 0,070 | 47,78 | 25,10 | 20,64 | 93,9 | 212 | 268 |
| 28 | 0,163 | 0,740 | 0,032 | 0,065 | 47,94 | 25,45 | 20,23 | 94,0 | 214 | 271 |
| 29 | 0,150 | 0,760 | 0,030 | 0,060 | 48,10 | 25,80 | 19,83 | 94,0 | 216 | 273 |
| 30 | 0,138 | 0,780 | 0,027 | 0,055 | 48,25 | 26,15 | 19,43 | 94,1 | 218 | 275 |
| 31 | 0,125 | 0,800 | 0,025 | 0,050 | 48,41 | 26,50 | 19,03 | 94,1 | 220 | 278 |
| 32 | 0,113 | 0,820 | 0,022 | 0,045 | 48,57 | 26,85 | 18,62 | 94,2 | 222 | 280 |
| 33 | 0,100 | 0,840 | 0,020 | 0,040 | 48,73 | 27,20 | 18,22 | 94,2 | 224 | 282 |
| 34 | 0,087 | 0,860 | 0,017 | 0,035 | 48,89 | 27,55 | 17,82 | 94,3 | 226 | 285 |
| 35 | 0,075 | 0,880 | 0,015 | 0,030 | 49,05 | 27,90 | 17,42 | 94,3 | 228 | 287 |
| 36 | 0,062 | 0,900 | 0,012 | 0,025 | 49,21 | 28,25 | 17,01 | 94,4 | 230 | 290 |
| 37 | 0,050 | 0,920 | 0,010 | 0,020 | 49,37 | 28,60 | 16,61 | 94,4 | 232 | 292 |
| 38 | 0,037 | 0,940 | 0,007 | 0,015 | 49,52 | 28,95 | 16,21 | 94,5 | 234 | 294 |
| 39 | 0,025 | 0,960 | 0,005 | 0,010 | 49,68 | 29,30 | 15,81 | 94,5 | 236 | 297 |
| 40 | 0,012 | 0,980 | 0,002 | 0,005 | 49,84 | 29,65 | 15,40 | 94,6 | 238 | 299 |



Rys. 3. Zmiany względnej prężności par oraz LOM, wynikające ze zmiany udziału frakcji z Reformingu



Rys. 4. Zmiany składu węglowodorowego LPG, wynikające ze zmiany udziału frakcji z Reformingu

Podsumowanie

W artykule nie omówiono wszystkich procesów rafineryjnych, z których pozyskać można komponenty LPG, a skupiono się jedynie na tych, których udział w LPG jest najistotniejszy.

Przy wykorzystaniu typowych frakcji C_3 - C_4 pochodzących z procesów rafineryjnych nie ma zagrożenia dla jakości paliwa w zakresie jego liczby oktanowej motorowej. Udział niektórych komponentów, szczególnie tych, w których zawartość węglowodorów o czterech atomach węgla jest istotna (np. frakcji pochodzącej z DRW), musi być ograniczony tak, by spełnić wymagania normy PN-EN 589:2006 dla okresu zimowego (gatunek A). Komponowanie LPG wymaga wiedzy technologicznej

dotyczącej jakości poszczególnych strumieni rafineryjnych, na podstawie której sporządzana jest receptura tego paliwa. Frakcje pochodzące bezpośrednio z instalacji rafineryjnych zawierają etan i/lub etylen, którego wskaźnik prężności par jest bardzo wysoki. Jak już wspomniano powyżej, związki te nie są korzystnymi składnikami LPG ze względu na trudność kondensacji i dużą lotność. Prawdopodobieństwo, że w wyniku operacji logistycznych lekkie związki uolotnią się z LPG jest wysokie, co wpłynie na obniżenie względnej prężności par produktu finalnego. W celu zapewnienia LPG o zadanych właściwościach konieczne jest podejmowanie prac badawczych w aspekcie jego jakości.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

Literatura

- [1] Elvers B.: *Handbook of fuels: Energy Sources for Transportation*. Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, s. 141, Weinheim 2008.
- [2] Kuffel R.: *Zapomnieć, jak pachnie ropa*. Polski Koncern Naftowy. www.geoland.pl/dodatki/ochrona_srodowiska_ix/artikul_17.html
- [3] Kwinta M., Głogowska B., Kowalska M.: *Kompleksowa analiza ropy naftowej Ural. Etap I*. Dokumentacja ITN nr 3931, 2005.
- [4] Little D.M.: *Catalytic Reforming*. Penn Well Publishing Company, 1985.
- [5] Meyers R.A.: *Handbook of Petroleum Refining Processes*. McGraw-Hill 2004.
- [6] Molenda J., Rutkowski A.: *Procesy wodorowe w przemyśle rafineryjno-chemicznym*. WNT, Warszawa 1980.
- [7] Praca zbiorowa: *Petroleum Technology*. Vol. 1, vol. 2, John Wiley & Sons, Inc Hoboken, New Jersey 2007.



Mgr inż. Delfina ROGOWSKA – starszy specjalista badawczo-techniczny, zastępca Kierownika Zakładu Paliw i Procesów Katalitycznych INiG. Od 10 lat zajmuje się tematyką technologii benzyn silnikowych zawierających związki tlenowe, w tym biokomponenty.



Mgr inż. Martynika PAŁUCHOWSKA – starszy specjalista badawczo-techniczny, lider kierunku „Paliwa do silników o zapłonie iskrowym” w Zakładzie Paliw i Procesów Katalitycznych INiG. Tematyką związaną z technologią i doskonaleniem jakości benzyn silnikowych zawierających związki tlenowe, w tym biokomponenty, zajmuje się od ponad 20 lat.

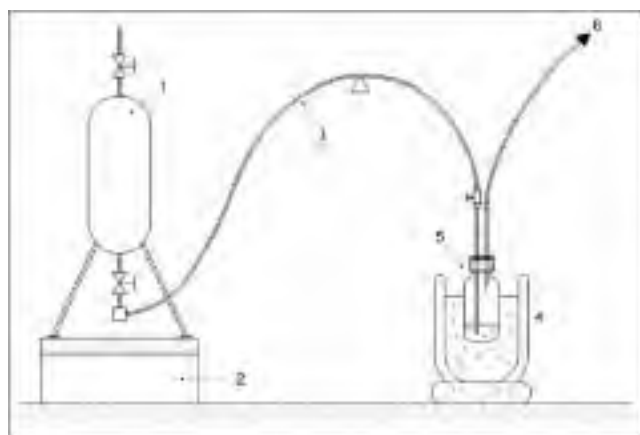
Wartość procentowej powierzchni pików rozpuszczalnej pozostałości, uzyskana dla ślepej próby, nie przekracza w żadnym przypadku 2% powierzchni pików n-oktanu, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 15470.



Rys. 1. Chromatogram z analizy ślepej próby wykonanej według PN-EN 15470

Niewielkie piki, widoczne na chromatogramie w obszarze retencji rozpuszczalnej pozostałości LPG, pochodzą od śladowej zawartości zanieczyszczeń obecnych w układzie dozowania.

Ważnym etapem analizy oznaczenia rozpuszczalnej pozostałości w LPG jest pobranie reprezentatywnej próbki analitycznej. W tym celu badaną próbkę LPG dokładnie miesza się, poprzez kilkukrotne przechylenie i obracanie próbника, który następnie waży się z dokładnością 0,5 g, po czym podłącza do zestawu do pobierania próbek LPG. Przygotowuje się łaźnię chłodzącą, poprzez napełnienie do połowy objętości alkoholem izopropylowym, a następnie stałym, granulowanym CO₂. Zawartość miesza się, aż do uzyskania temperatury poniżej -60°C. Butelkę do pobierania próbek dokładnie przemywa się pentanem,



Rys 2. Schemat zestawu do pobierania próbek LPG według PN-EN 15470

1 – próbnik; 2 – waga o dokładności do 0,1 g; 3 – elastyczna linia transferowa; 4 – łaźnia chłodząca; 5 – naczynie do pobierania i odparowania próbki LPG; 6 – odpowietrzenie [4]

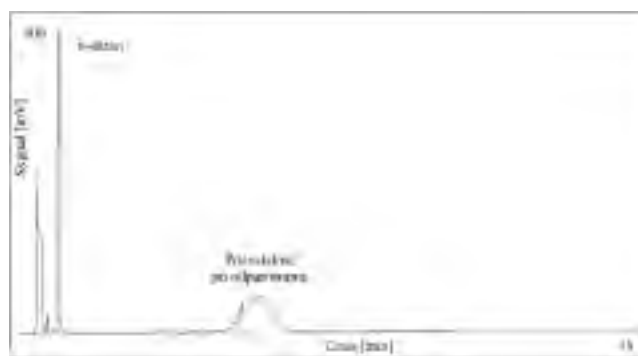
po czym podłącza do zestawu i umieszcza w łaźni chłodzącej. Końcówkę linii transferowej LPG oraz przewód wylotowy umieszcza się poprzez uszczelkę w naczyniu do pobierania próbek.

Kolejne czynności podczas pobierania próbki LPG przedstawiają się następująco:

- zważenie próbника ze skroplonym gazem węglowodorowym,
- zamknięcie zaworu iglicowego,
- otwarcie zaworu głównego próbника,
- ostrożne otwarcie zaworu iglicowego, umożliwiające przepływ LPG,
- zamknięcie zaworu próbника po uzyskaniu około 100 ml napełnienia pojemnika,
- odłączenie próbника po opróżnieniu całej linii transferowej,
- ponowne zważenie próbника,
- odłączenie pojemnika od zestawu.

Następnym etapem analizy jest odparowanie gazu skroplonego LPG, które wykonuje się poprzez umieszczenie pojemnika z ciekłym LPG w łaźni wodnej o temperaturze około 20°C i pozostawienie do zakończenia naturalnego odparowania LPG w tych warunkach. Po odparowaniu całego LPG, butelkę z pozostałością przenosi się do suszarki nagrzejanej do temperatury 105°C i pozostawia na okres 1 godziny. Następnie butelkę schładza się, umieszczając ją w eksykatorze na 30 minut.

Próbka jest gotowa do analizy chromatograficznej po naważeniu do butelki, zawierającej rozpuszczalną pozostałość LPG, roztworu wzorca wewnętrznego A w ilości 4 ml. Roztwór w butelce należy niezwłocznie przenieść do fiolki o pojemności 4 ml z zakrętką, w celu uniknięcia zateżenia roztworu A.



Rys 3. Chromatogram z analizy rozpuszczalnej pozostałości LPG, wykonanej według PN-EN 15470

Zawartość rozpuszczalnej pozostałości LPG jest obliczana według równania [4]:

$$ER = \frac{S_x}{S_{wz}} \cdot \frac{C \cdot M \cdot 1000}{m} \quad (1)$$

gdzie:

ER – to zawartość rozpuszczalnej pozostałości w próbce LPG [mg/kg],
 S_x – pole powierzchni pików rozpuszczalnej pozostałości

(po odjęciu powierzchni pików ślepej próby),

S_{wz} – pole powierzchni pików wzorca wewnętrznego,
 C – stężenie wzorca wewnętrznego w mg/g w roztworze A,
 M – masa roztworu A użyta do rozpuszczenia pozostałości,
 m – masa próbki LPG [g].

Walidacja metody

Źródła niepewności metody

Podczas wykonywania oznaczenia rozpuszczalnej pozostałości LPG wykonuje się szereg pomiarów, z których każdy cechuje się inną dokładnością. Mierzy się masę próbki LPG, a następnie masę roztworu wzorca wewnętrznego. Podczas analizy chromatograficznej mierzy się z kolei pola powierzchni pod pikami wzorca wewnętrznego oraz w obszarze retencji rozpuszczalnej pozostałości. Dokładność przyrządów pomiarowych (głównie wag) decyduje zatem o niepewności złożonej pomiaru. Niepewność związana z dokładnością integracji pików na chromatogramie jest zawarta w wyznaczonej powtarzalności oznaczeń.

Inną kwestią jest wskazanie czynników mogących mieć wpływ na wynik oznaczenia w przypadku popełnienia błędu grubego. Bardzo ważnym czynnikiem jest czystość układu do pobierania próbek LPG. Istotne jest sprawdzenie całego układu przed przystąpieniem do pobierania próbki, a w szczególności po wykonaniu analiz, w których stwierdzono wysokie zawartości rozpuszczalnej pozostałości. Pozostałość, która znajduje się w układzie do pobierania próbek może wpłynąć na wyniki oznaczeń, zwłaszcza na poziomach blisko granicy oznaczalności. Podczas przygotowania próbki do analizy chromatograficznej bardzo istotne jest szybkie zważenie próbki zaraz po dodaniu roztworu wzorca wewnętrznego. Nie stosowanie się do powyższego zalecenia może spowodować obniżenie masy roztworu wzorca wewnętrznego poprzez odparowanie rozpuszczalnika, a w efekcie niewłaściwe określenie jego masy.

Czynniki związane z pracą chromatografu nie mają wpływu na wyniki oznaczenia, pod warunkiem użytkowania chromatografu zgodnie z zaleceniami producenta.

Badania statystyczne precyzji

Podstawowym parametrem sprawdzanym podczas walidacji metody badawczej jest ocena uzyskiwanej

powtarzalności, w odniesieniu do wartości podanych w normie. W przypadku braku wartości precyzji w normie, dla wyznaczonego zakresu należy wyznaczyć powtarzalność i ocenić, czy uzyskiwana dokładność odpowiada potrzebom. Celem sprawdzenia powtarzalności metody przeanalizowano szereg próbek gazu płynnego LPG pod kątem zawartości rozpuszczalnej pozostałości w zakresie stosowania normy PN-EN 15470 (40-100 mg/kg) oraz poniżej tego zakresu (z uwagi na poziom stężeń w próbkach rzeczywistych – od 5 do 40 mg/kg). Dla każdej próbki wykonano sześć oznaczeń.

Zgodnie z normą ASTM E 691, opisującą zasady wyznaczania precyzji metod badawczych, powtarzalność metody oblicza się na podstawie odchylenia standardowego dla wartości średniej z oznaczeń, wg następującego wzoru [1]:

$$r_{obl} = s \cdot 2,8 \quad (2)$$

gdzie:

s – odchylenie standardowe.

W przypadku oznaczeń próbek, w zakresie precyzji podanej w normie PN-EN 15470, uzyskane wartości powtarzalności są zgodne z powtarzalnością podaną w normie. Wartości średnie powtarzalności, wyznaczone jako procent wyniku pomiaru, wyniosły odpowiednio: w zakresie normy PN-EN 15470: **6,0%**, a w zakresie poniżej 40 mg/kg: **5,5%** wyniku oznaczenia.

Badania międzylaboratoryjne

Bardzo ważnym elementem walidacji metody jest udział w badaniach międzylaboratoryjnych. W okresie od sierpnia do października 2008 roku Instytut Paliw i Energii Odnawialnej w Warszawie przeprowadził badania międzylaboratoryjne gazu skroplonego LPG [8]. Organizator badań nie przewidywał wykorzystania nowej metody oznaczania rozpuszczalnej pozostałości w LPG według normy PN-EN 15470, udostępnił jednak dwie

Tablica 3. Sprawdzenie powtarzalności metody oznaczania rozpuszczalnej pozostałości LPG według PN-EN 15470

| Nazwa próbki | Wyniki oznaczeń [mg/kg] | Średni wynik oznaczenia [mg/kg] | Odchylenie standardowe | Powtarzalność wyznaczona $\tau_{0.95}$ wg ASTM E 691 [mg/kg] | Powtarzalność wg PN-EN 15470 [mg/kg] |
|--------------|--|---------------------------------|------------------------|--|--------------------------------------|
| Próbka nr 1 | 4,94 5,16 4,95 5,08 4,88 5,03 | 5,01 | 0,103 | 0,29 | *) |
| Próbka nr 2 | 11,05 11,25 11,32 12,02 11,34 11,95 | 11,66 | 0,387 | 1,08 | *) |
| Próbka nr 3 | 19,60 20,50 20,43 19,90 20,08 20,22 | 20,12 | 0,339 | 0,95 | 4,60 |
| Próbka nr 4 | 34,35 34,71 34,73 34,37 34,06 34,74 | 34,49 | 0,281 | 0,79 | 5,37 |
| Próbka nr 5 | 52,83 50,76 48,51 48,74 52,91 49,82 | 50,60 | 1,931 | 5,41 | 6,24 |
| Próbka nr 6 | 62,62 61,39 62,95 61,35 62,26 62,92 | 62,25 | 0,726 | 2,03 | 6,87 |

*) Norma PN-EN 15470 nie podaje wartości precyzji dla zawartości rozpuszczalnej pozostałości LPG poniżej 20 mg/kg.

próbki LPG, dla których podano wartości średnie uzyskane w badaniu międzylaboratoryjnym według metody PN-EN 13757:1996. Uzyskane próbki przebadano w INiG według normy PN-EN 15470, a uzyskane wyniki średnie

oznaczałności rozpuszczalnej pozostałości LPG. Nowa metoda według PN-EN 15470, omawiana w niniejszym opracowaniu, w przypadku oznaczania zawartości pozostałości na poziomie poniżej 20 mg/kg cechuje się znacznie

wraz z wartościami podanymi przez organizatora przedstawiono w tablicy 4.

Dla obydwu przebadanych próbek kontrolnych wyniki uzyskane w INiG wdrażaną metodą PN-EN 15470:2008, są zgodne z wynikami uzyskanymi dotychczas stosowaną PN-EN 13757:1996, w granicach odtwarzalności podanych w każdej z wymienionych norm.

Na podstawie raportu uzyskanego od organizatora badań stwierdzono znaczne rozproszenie wyników badań międzylaboratoryjnych dla próbki LPG/01/08. Dla dziewięciu laboratoriów wyniki przyjmowały wartości od 5 do 20 mg/kg. Wskazuje to na duże trudności laboratoriów uczestniczących w badaniu z wykonaniem badania dla tej próbki. Z doświadczeń Zakładu Analiz Pionu Technologii Nafty INiG wynika, że prawdopodobną przyczyną tego zjawiska mogły być różnice w czystości układów do pobierania próbek LPG i wynikające stąd różne granice

Tablica 4. Wyniki oznaczeń według PN-EN 15470 próbek LPG pochodzących z wcześniejszych badań porównawczych [8]

| Próbka LPG | Wynik uzyskany wg PN-EN 15470 [mg/kg] | Wynik średni badania wg PN-EN 13757:1996 [mg/kg] | Odtwarzalność wg PN-EN 15470 | Odtwarzalność wg PN-EN 13757:1996 |
|------------|---------------------------------------|--|------------------------------|-----------------------------------|
| LPG/01/08 | 5,0 | 14,3 | 10 | 50 |
| LPG/02/08 | 34,9 | 34,8 | 14 | 50 |

wyższą dokładnością wyników w porównaniu do starej metody według PN-EN 13757.

Precyzyjne oznaczanie niewielkich ilości rozpuszczalnej pozostałości w badanej próbce LPG jest możliwe jedynie po sprawdzeniu całego układu do pobierania próbek. Dzięki zastosowaniu techniki chromatografii gazowej możliwe jest sprawdzenie każdego elementu układu, poprzez przemywanie pentanem wysokiej czystości i analizę chromatograficzną rozpuszczalnika po przemyciu każdego ze składników układu.

Na podstawie badań wykonanych podczas kontroli układu do pobierania próbek stwierdzono, że w celu uzyskania granicy oznaczalności poniżej 10 mg/kg konieczne jest wieloetapowe mycie całego układu pentanem, każdorazowo przed przystąpieniem do pobierania próbki LPG.

Kolejnym istotnym elementem walidacji metody jest sprawdzenie jej dokładności; poprzez porównanie wartości średniej z uzyskanych wyników oznaczeń dla próbki wzorcowej, z wartością przypisaną dla próbki. Jako próbkę wzorcową przyjęto próbkę o zawartości rozpuszczalnej pozostałości 34,8 mg. Wykonano 8 oznaczeń, z których wyniki do celów obliczeń statystycznych podano z dokładnością 0,1 mg/kg. Za pomocą testu Dixona przy poziomie ufności 95% stwierdzono brak błędów grubych. W celu sprawdzenia dokładności metody dla jednego punktu w zakresie metody, zastosowano test istotności, porównując wartość średnią z oznaczeń \bar{x} i wartość prawdziwą t przy poziomie ufności 95%. Wartość statystyki t obliczono według poniższego wzoru:

$$t_{obl} = |\bar{x} - t| \cdot \frac{\sqrt{n}}{s} \quad (3)$$

gdzie:

n – liczba oznaczeń,

s – odchylenie standardowe.

Uzyskaną wartość porównuje się z wartością odczytaną z tablic rozkładu t-Studenta na poziomie ufności 95% dla ośmiu oznaczeń.

Na podstawie uzyskanych wyników należy stwierdzić, że wartość obliczona t_{obl} dla rozpuszczalnej pozostałości jest mniejsza od wartości krytycznej t_{kryt} . Metodyka według PN-EN 15470 wdrożona w Zakładzie Analiz Pionu Technologii Nafty INiG umożliwia uzyskiwanie dokładnych wyników oznaczania rozpuszczalnej pozostałości LPG.

Granica wykrywalności oraz oznaczalności jest ostatnim etapem walidacji metody przed przystąpieniem do szacowania niepewności pomiaru. Granica wykrywalności jest to najmniejsza zmierzona zawartość oznaczanego

Tablica 5. Test dokładności metody

| Oznaczenie | Rozpuszczalna pozostałość [mg/kg] |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| Wartość prawdziwa τ [mg/kg] | 34,8 |
| 1 | 35,0 |
| 2 | 34,6 |
| 3 | 34,3 |
| 4 | 34,7 |
| 5 | 34,7 |
| 6 | 34,4 |
| 7 | 34,1 |
| 8 | 34,7 |
| Wartość średnia \bar{x} | 34,6 |
| Odchylenie standardowe s | 0,291 |
| $t_{0,95}$ | 2,246 |
| $t_{crit}(P=0,95, f=7)$ | 2,365 |
| $t_{obl} < t_{crit}$ | Tak |

składnika próbki, na podstawie której można wnioskować o obecności takiego składnika z wystarczającą pewnością statystyczną. Granica wykrywalności liczbowo odpowiada wartości trzech odchyłeń standardowych s_p średniej z serii oznaczeń ślepej próby.

$$LOD \text{ (Limit of Detection)} = 3 \times s_p$$

Stąd, granica wykrywalności dla rozpuszczalnej pozostałości wynosi:

$$LOD_{Pozostałość} = 3 \times 0,319 \approx 1 \text{ mg/kg}$$

Granica oznaczalności to najmniejsza zawartość oznaczanego składnika próbki, która może być oznaczona ilościowo z wystarczającą pewnością statystyczną. Jeżeli dokładność i precyzja są stałe w zakresie stężeń zbliżonych do granicy wykrywalności, granica oznaczalności liczbowo odpowiada wartości sześciu odchyłeń standardowych średniej z serii oznaczeń ślepej próby.

$$LOQ \text{ (Limit of Quantification)} = 6 \times s_p$$

Stąd, granica oznaczalności dla rozpuszczalnej pozostałości wyniesie: $6 \times 0,319 \approx 2 \text{ mg/kg}$. Jednakże, z uwagi na brak próbek zawierających mniej niż 5 mg/kg pozostałości, wartość tę przyjęto jako granicę stosowania metody.

Niepewność złożona pomiaru

Na niepewność metody według PN-EN 15470 składają się niepewności cząstkowe; wynikające z czystości zastosowanych materiałów wzorcowych oraz dokładności pomiarów, wykonywanych podczas przygotowania roz-

tworu wzorca wewnętrznego, odważania roztworu wzorca wewnętrznego i odważania badanej próbki. Niepewność związana z powtarzalnością oznaczeń ma również wpływ na niepewność metody. Niepewność cząstkowa, związana z dokładnością strzykawki podczas dozowania, nie

ma wpływu na wynik końcowy oznaczenia, z uwagi na zastosowanie w metodzie wzorca wewnętrznego. Błąd związany z odczytem powierzchni pików za pomocą programu integrującego jest do pominięcia, gdyż stanowi zaledwie 0,0003% niepewności złożonej.

Tablica 6. Dokładność pomiarów przy przygotowaniu próbki rozpuszczalnej pozostałości LPG i roztworu wzorca wewnętrznego (roztwór A)

| Przyrząd pomiarowy | Wielkość mierzona | Dokładność pomiaru |
|--------------------|---|--------------------|
| Waga analityczna | Masa około 100 ml LPG (około 60 g) | $\pm 0,5$ g |
| Waga analityczna | Masa około 0,04 g n-oktanu | $\pm 0,0001$ g |
| Waga analityczna | Masa około 100 ml disarczku węgla (około 126 g) | $\pm 0,0001$ g |

Tablica 7. Dokładność pomiarów podczas wykonywania oznaczeń zawartości rozpuszczalnej pozostałości LPG

| Przyrząd pomiarowy | Wielkość mierzona | Dokładność pomiaru |
|--------------------------------------|--|--------------------|
| Waga analityczna | Masa 4 ml roztworu A (około 5 g) | $\pm 0,0001$ g |
| Mikrostrzykawka o pojemności 0,01 ml | Objętość 0,0002 ml – dozowana objętość | $\pm 0,0001$ ml |
| Program integrujący Chromat Cord | Powierzchnia piku rozpuszczalnej pozostałości: 190 000 jednostek | ± 1 |

Model pomiaru

Zasadniczą częścią szacowania niepewności złożonej jest określenie modelu pomiaru (lub równania pomiaru), który wiąże ze sobą poszczególne wielkości mierzone, służące do uzyskania wyniku końcowego. Dzięki znajomości równania pomiaru możliwe jest powiązanie ze sobą niepewności cząstkowych metody i obliczenie złożonej niepewności metody. Model pomiaru, mając na względzie wzór (1), przyjmuje po uproszczeniu następującą postać:

$$ER = S_f \times M_f \quad (4)$$

gdzie:

ER – to zawartość rozpuszczalnej pozostałości w próbce LPG [mg/kg],

S_f – iloraz pola powierzchni piku rozpuszczalnej pozostałości oraz pola powierzchni piku wzorca wewnętrznego,

M_f – iloraz masy wzorca wewnętrznego oraz masy próbki LPG.

Ze względu na fakt, że niepewność wyznaczenia powierzchni pików rozpuszczalnej pozostałości i wzorca wewnętrznego jest do pominięcia, z uwagi na bardzo dużą dokładność odczytu powierzchni, niepewność czynnika S_f , będącego ich ilorazem, jest do pominięcia w niepewności złożonej. Niepewność związana z powtarzalnością

pomiaru powierzchni pików jest zawarta w wyznaczonej powtarzalności pomiaru.

Na niepewność wyznaczenia czynnika M_f składają się niepewności związane z ważeniem oraz z czystością materiałów wzorcowych:

$$u(M_f) = \sqrt{u_w^2(m) + u_w^2(P)} \quad (5)$$

gdzie:

$u_w(m)$ – niepewność względna związana z pomiarami masy,

$u_w(P)$ – niepewność względna związana z czystością materiałów wzorcowych.

Powyższe niepewności określa się za pomocą wzorów:

$$u_w(m) = \sum_1^4 \frac{u(m_i)}{m_i} \quad (6)$$

$$u_w(P) = \sum_1^2 \frac{u(P_i)}{P_i} \quad (7)$$

Równanie wyrażające niepewność oznaczania rozpuszczalnej pozostałości, po uwzględnieniu niepewności związanej z powtarzalnością $u(r)$, przyjmie ostateczną postać:

$$u(ER) = ER \cdot \sqrt{\left[\sum_{i=1}^4 \frac{u^2(m_i)}{m_i^2} \right] + \left[\sum_{i=1}^2 \frac{u^2(P_i)}{P_i^2} \right] + u_w^2(r)} \quad (8)$$

Poniżej obliczono niepewność oznaczania rozpuszczalnej pozostałości:

$$u(ER) = ER \cdot \sqrt{\left[\frac{0,000058^2}{0,04^2} \right] + \left[\frac{0,000058^2}{126,0^2} \right] + \left[\frac{0,289^2}{60,0^2} \right] + \left[\frac{0,000058^2}{5,0^2} \right] + \left[\frac{0,058^2}{99,9^2} \right] + \left[\frac{1,931^2}{50,6^2} \right]}$$

Niepewność złożona oznaczania rozpuszczalnej pozostałości LPG:

$$u(ER) = ER \times 0,039$$

a zatem, dla oznaczania rozpuszczalnej pozostałości LPG według PN-EN 15470, wyznaczona niepewność złożona wynosi $\pm 3,9\%$ wyniku oznaczenia, a niepewność rozszerzona, po przyjęciu współczynnika rozszerzenia $k = 2$, przy poziomie ufności 95%, wynosi $\pm 7,8\%$ wyniku oznaczenia.

Czynniki mające szczególny wpływ na jakość oznaczenia

Podczas walidacji metody PN-EN 15470 stwierdzono, że dla uzyskania wysokiej jakości wyników oznaczeń należy zwrócić uwagę na kilka ważnych aspektów.

Pierwszym podstawowym czynnikiem wpływającym na wyniki oznaczeń rozpuszczalnej pozostałości, szczególnie na poziomie stężeń poniżej 10 mg/kg, jest czystość układu do pobierania próbek. Przed pobieraniem próbki LPG na zawartość rozpuszczalnej pozostałości należy upewnić się, że każdy element zestawu do pobierania jest pozbawiony śladów rozpuszczalnej pozostałości. Należy przemyć wszystkie części układu pentanem i wykonać analizy roztworów z przemywania, aż do zmniejszenia uzyskiwanej powierzchni rozpuszczalnej pozostałości, do poziomu dla ślepej próby.

Proces pobierania próbki LPG należy prowadzić z niewielką szybkością, ostrożnie otwierając zawór iglicowy, zachowując niezaburzony strumień ciekłego LPG, wpływającego do naczynia do pobierania próbek. Zbyt szybkie otwarcie zaworu iglicowego może spowodować rozszczelnienie układu do pobierania próbek i straty masy pobieranej próbki LPG, czyli zaniżenie wyniku oznaczenia rozpuszczalnej pozostałości.

Po całkowitym odparowaniu LPG z naczynia do pobierania próbek i dodaniu rozpuszczalnika wraz ze wzorcem wewnętrznym, uzyskany roztwór próbki rozpuszczalnej pozostałości należy niezwłocznie przenieść z naczynia do fiolki o pojemności bliskiej objętości roztworu, celem uniknięcia strat rozpuszczalnika.

Podsumowanie

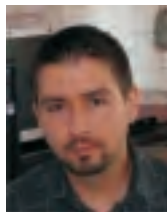
W pracy przedstawiono wyniki walidacji metody według normy PN-EN 15470, dotyczącej oznaczania rozpuszczalnej pozostałości LPG techniką chromatografii gazowej. Zakres walidacji objął dobór odpowiednich warunków pracy aparatury, sprawdzenie powtarzalności metody, granicy wykrywalności i oznaczalności. Rozszerzono zakres stosowalności metody poniżej 40 mg/kg i sprawdzono metodę poprzez wykonanie badań próbek analizowanych w ramach badań międzylaboratoryjnych. Oszacowano niepewność metody w zakresie rozszerzonym. Potwierdzeniem prawidłowości wykonanej wa-

lidacji jest uzyskanie Certyfikatu akredytacji PCA dla metody według PN-EN 15470, zwalidowanej w sposób opisany w niniejszej pracy. Metoda badania może być zatem zastosowana z powodzeniem w analityce próbek LPG pod kątem zawartości rozpuszczalnej pozostałości. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że według zwalidowanej metody możliwe jest oznaczanie rozpuszczalnej pozostałości na bardzo niskich poziomach stężeń (od 5 mg/kg), występujących w obecnie dostępnym na rynku skroplonym gazie węglowodorowym LPG, co pozwala na dokładniejszą jego ocenę.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

Literatura

- [1] ASTM E 691 *Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method.*
- [2] EN 589:2008 *Automotive Fuels – Requirements and test methods.*
- [3] National Propane Gas Association; The History of Propane, <http://www.npga.org/>.
- [4] PN-EN 15470:2008 *Skroplone gazy węglowodorowe – Oznaczenie nierozpuszczalnej pozostałości – Metoda chromatografii gazowej.*
- [5] PN-EN 15471:2008 *Skroplone gazy węglowodorowe – Oznaczenie nierozpuszczalnej pozostałości – Metoda wysokotemperaturowa.*
- [6] PN-EN 589:2006 *Paliwa do pojazdów samochodowych – LPG. Wymagania i metody badań.*
- [7] PN-EN ISO 13757:1999 *Skroplone gazy węglowodorowe – Oznaczenie pozostałości olejowej – Metoda wysokotemperaturowa.*
- [8] Raport z badań międzylaboratoryjnych gazu skroplonego LPG, Instytut Paliw i Energii Odnawialnej, Warszawa, sierpień-wrzesień 2008.
- [9] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 28.12.2006 r. w sprawie wymagań jakościowych dla gazu skroplonego (LPG) (Dz.U. Nr 251/2006, poz. 1851).
- [10] The World LP Gas Association; Global LP Gas Statistics, <http://www.worldlpgas.com/>.



Mgr inż. Zygmunt BURNUS – absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Krakowskiej. Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Pionu Technologii Nafty INiG w Krakowie. Specjalność: analityka produktów naftowych z wykorzystaniem chromatografii gazowej.

ZAKŁAD ANALIZ NAFTOWYCH

- kompleksowa analiza rop naftowych;
- badanie składu chemicznego i ocena jakości produktów naftowych, biokomponentów, biopaliw, paliw alternatywnych;
- ocena potencjalnej kancerogenności produktów naftowych, w tym test DAB-10;
- oznaczanie metali ciężkich w produktach naftowych (świeżych i zużytych) oraz w odpadach;
- identyfikacja substancji pochodzących z degradacji produktów naftowych;
- usługi pobierania próbek produktów naftowych, LPG, biokomponentów i biopaliw; monitorowania jakości paliw ciekłych i biopaliw; monitorowania jakości LPG; monitorowania stopnia zużycia olejów silnikowych w pojazdach;
- opracowywanie nowych metod analitycznych dla produktów naftowych i pokrewnych: świeżych, w eksploatacji i zużytych;
- identyfikacja i oznaczanie toksycznych związków emitowanych z silników wysokoprężnych (WWA w cząstkach stałych PM);
- usługi eksperckie i rzeczoznawcze w zakresie orzecznictwa o jakości paliw silnikowych, analityka produktów naftowych, metod pobierania próbek produktów naftowych, biokomponentów, biopaliw i LPG, nielegalnego procederu przerobu znakowanego oleju opałowego, problemów związanych z eksploatacją produktów naftowych i produktów pokrewnych;
- badania i doradztwo w zakresie klasyfikacji surowców i produktów naftowych w odniesieniu do Nomenklatury Scalonej (CN);
- opracowanie Kart Charakterystyki substancji dla branży naftowej i branż pokrewnych.



Kierownik: dr inż. Beata Altkorn
 Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków
 Telefon: 12 617-76-00
 Faks: 12 617-76-80, 12 617-75-22
 E-mail: beata.altkom@inig.pl

Grzegorz Burda

Problemy eksploatacyjne z instalacjami LPG

Często instalacja gazowa LPG jest układem zasilania silników samochodowych montowanym poza fabryką, więc bezawaryjność tego układu zależy głównie od jakości montażu i prawidłowego doboru instalacji. Duży wpływ na usterkowość ma również częstotliwość serwisowania instalacji oraz jakość stosowanego gazu płynnego.

Instalację gazową montujemy zwykle w celu znacznego obniżenia codziennych kosztów eksploatacji, jakkolwiek mówi się również o korzyściach ekologicznych. Zawsze należy jednak rozsądnie wyważyć zamierzany poziom oszczędności, gdyż nadmierne oszczędzanie zazwyczaj kończy się dużymi, dodatkowymi kosztami. Większość awarii, które występują w silnikach zasilanych LPG

wynika z braku serwisu oraz, na szczęście coraz rzadziej, z niewłaściwego montażu lub nieprawidłowego doboru instalacji gazowej.

Należy mieć świadomość, że instalacja LPG to nie tylko oszczędności, wynikające z kosztów paliwa, ale również dodatkowe, powtarzające się koszty, które trzeba wliczyć w eksploatację. Przegląd instalacji kosztuje od 90 do 160 zł, a do tego dochodzi jeszcze droższe badanie techniczne, co powoduje, że na systematyczną obsługę nie każdy chce wydawać pieniądze. To niestety sprawia, że po pewnym czasie samochód odmawia posłuszeństwa, a wówczas nie wystarczy już zwykła regulacja i trzeba wymienić niektóre elementy instalacji lub silnika.

Układ zapłonowy

Zasilanie LPG powoduje przyspieszone zużycie przewodów zapłonowych, kopałki i palca rozdzielacza. Niestety praktycznie nikt nie wymienia przewodów profilaktycznie, tylko robi to dopiero wówczas, gdy są poważne problemy z pracą silnika. Objawiają się one najczęściej podczas dużej wilgotności powietrza. Przerwy w zapłonach to nie tylko spadek mocy i brak równomierności pracy; to również duże zagrożenie dla innych podzespołów silnika. Wypadanie zapłonów w cylindrze sprawia, że mieszanka paliwowo-powietrzna przepływa niespalona do układu wydechowego i zostaje wyrzucana w takim stanie do atmosfery, powodując ogromne zanieczyszczenie środowiska. Jeśli silnik jest nagrany, spala się ona

w kolektorze wydechowym lub w momencie zetknięcia z gorącym katalizatorem.

Brak zapłonu może spowodować również awarię układu zapłonowego. Uszkadzają się wówczas cewki lub moduły zapłonowe, które kosztują kilkaset złotych. Wypadające zapłony powodują również „strzały” w kolektorze ssącym. Jest to bardzo niebezpieczne zjawisko i prawie zawsze prowadzi do powstania poważnych usterek, takich jak pęknięty kolektor ssący, obudowa filtra powietrza lub rozerwany filtr. Resztki filtra mogą dostać się do układu dolotowego oraz silnika i dodatkowo spowodować uszkodzenia. Czyszczenie układu jest czasochłonne i kosztowne.

Obsługa serwisowa

Układy LPG, zarówno te mieszalnikowe jak i najnowsze, sekwencyjne, wymagają systematycznego serwisu – o czym zapomina duża część kierowców. Częstotliwość przeglądów jest uzależniona od rodzaju instalacji, ale także i od jakości gazu. Najprostsze, mieszalnikowe instalacje wymagają regulacji średnio co 25 tys. km, natomiast instalacje z wtryskiem sekwencyjnym znacznie częściej – co

10-15 tys. km. Podczas przeglądu należy wymienić filtry gazu, spuścić zanieczyszczenia z parownika, sprawdzić skład mieszanki oraz przeprowadzić diagnozę i regulację całego układu. Koszty te są znacznie niższe niż późniejsza naprawa i wymiana uszkodzonych podzespołów.

Bardzo wrażliwe na czystość gazu są najnowsze instalacje i w przypadku, gdy zanieczyszczenia dostaną

się do listwy wtryskiwaczy, nie zawsze daje się je skutecznie wyczyścić. A nowa listwa kosztuje obecnie od około 400 do 800 zł, czyli więcej niż pięć do dziesięciu przeglądów.

Serwisy LPG zauważyły, że w ciągu ostatniego roku znacznie pogorszyła się jakość gazu i jest to główna przyczyna częstych niedomagań układów LPG. Ilość zanieczyszczeń jest tak duża, że przeglądy należy wykonywać nawet co 10 tys. km i wymieniać filtry. Niestety

nie gwarantuje to bezawaryjnej eksploatacji, ponieważ dużo zanieczyszczeń przedostaje się jednak do reduktora i wtryskiwaczy. Zwykle jest to kleista maź, która uniemożliwia prawidłową pracę układu, a w przypadku silników o zmiennym źródle zasilania nawet nie pozwala przejść na zasilanie LPG. W takiej sytuacji konieczne jest czyszczenie reduktora, listwy i wtryskiwaczy. Niestety, nie zawsze to pomaga i wówczas trzeba wykonać remont reduktora lub wymienić listwę.

Skład mieszanki

Duże znaczenie dla trwałości silnika ma skład mieszanki. Jeśli jest ona zbyt bogata, wzrasta zużycie gazu oraz zanieczyszczenie środowiska. Silnik nie powinien ucierpieć jeśli nie jest ona przesadnie bogata, natomiast jazda na zbyt ubogiej mieszance niechybnie doprowadzi do poważnych awarii i kosztownych remontów. Czas spalania

ubogiej mieszanki wydłuża się, a to z kolei prowadzi do przegrzania silnika. W skrajnych przypadkach dojdzie do wypalenia dziury w tłoku i nadpalenia zaworów. Częstą usterką jest również stopienie rdzenia katalizatora. Wówczas utrudniony jest przepływ spalin, silnik ma małą moc lub nawet nie można go uruchomić.

Zła diagnoza

Niektóre silniki, nawet te najnowocześniejsze, nie posiadają hydraulicznej regulacji luzów zaworowych, więc trzeba je systematycznie regulować. Częstotliwość regulacji musi być większa niż przy zasilaniu benzyną silnikową. Przykładowo regulacje zaworów w silnikach Hondy producent zaleca co 40-45 tys. km, natomiast jeżdżąc na LPG należy taką regulację wykonywać co 20 tys. km. Wiele warsztatów montujących instalacje gazowe nie ma pojęcia o konieczności wykonywania takiej czynności i jeśli klient zgłasza nierówną pracę silnika, zaczyna się błędzenie i wymyślanie coraz to nowszych i droższych części do wymiany. Oczywiście nie przynosi to żadnych efektów. A wystarczy wyregulować zawory i problem zniknie jak za dotknięciem czarodziejskiej różdżki. Koszt regulacji zaworów silnika z LPG jest zazwyczaj około 30% wyższy niż zwykłego. Wynika to z konieczności demontażu elementów układu LPG.

Użytkownicy instalacji gazowych napotykać jeszcze jeden poważny problem, nawet mimo właściwego i systematycznego serwisowania. W wielu przypadkach serwis LPG twierdzi, że usterka jest w układach fabrycznych samochodu, natomiast serwis (np. ASO) dopatruje się nieprawidłowego działania układu LPG. Taki problem pojawia się najczęściej w przypadku świecenia kontrolki sygnalizującej usterkę w układzie wtryskowym silnika. Często pojawia się kod informujący o usterce sondy lambda lub pogorszonej sprawności katalizatora. Błędy te mogą wynikać z faktycznego uszkodzenia tych ele-

mentów, ale równie dobrze mogą one wynikać z niewłaściwie wyregulowanej instalacji LPG. Sterownik gazu nie jest w stanie zapewnić prawidłowego składu mieszanki, a to skutkuje wywołaniem usterki w układzie, mimo że wszystkie elementy są sprawne. Zdezorientowany klient jeździ od jednego serwisu do drugiego i niestety nie uzyskuje potrzebnej pomocy, a podstawową tego przyczyną jest zła diagnoza.

Duży wpływ na usterkowość pojazdu ma poprawność montażu instalacji. Niestety zbyt nieszalancja w mocowaniu poszczególnych elementów może spowodować mnóstwo problemów i kosztów. Zdarzają się przypadki uszkodzenia wiązek elektrycznych np. z powodu wkręcenia w podłogę zbyt długiego wkrętu. Wówczas w wyniku zwarcia lub przerwania obwodów pojawiają się najprzeróżniejsze usterki: przestaje działać wskaźnik poziomu paliwa, ABS, światła itp. Serwis montujący LPG próbuje wmówić, że auto już przyjechało z usterkami. Wiele do życzenia pozostawiają również połączenia układu chłodzenia. Bardzo często są też stosowane marnej jakości przewody i na dodatek są one źle zamocowane. W efekcie układ traci szczelność i dochodzi do przegrzania silnika.

Nieporozumieniem jest montaż mieszalnikowych instalacji gazowych do silników z kolektorem z tworzywa sztucznego. Zapewnienia warsztatu, że po zamontowaniu odpowiednich zaworów nie grozi awaria, a właściwie rozerwanie kolektora ssącego, jest zbyt optymistycznym.

Jest tylko kwestią czasu, kiedy pojawią się usterki. Również niektóre starsze auta wymagają sekwencyjnego wtrysku, mimo że mają kolektor aluminiowy. Jest to związane z zastosowaniem przepływomierza objętościowego (klapowego), który podczas wystrzału może zostać uszkodzony. Przyczynami takiego wystrzału w kolektorze dolotowym mogą być niedomagania układu zapłonowego, zła regulacja instalacji lub nieuszczelnności zaworów dolotowych. W instalacjach LPG mieszalnikowych, w całym kolektorze ssącym jest mieszanka paliwowo-powietrzna, gotowa do zapłonu. Potrzeba tylko iskry. Jeśli się ona pojawi – następuje wybuch. Kierowca słyszy go właśnie jako wystrzał. Taki problem występuje tylko w instalacjach II generacji. Efektem wystrzału może być rozerwanie kolektora dolotowego, filtra powietrza lub jego obudowy, a także uszkodzenie innych elementów znajdujących się w układzie dolotowym.

Niska jakość montażu wynika także po części z nieuczciwej konkurencji. Serwisy, chcąc przyciągnąć klienta, oferują jak najniższe ceny, a to z kolei odbija się na jakości, gdyż serwisy takie nie zatrudniają wykwalifikowanych mechaników oraz nie stosują komponentów o dobrej jakości. Co prawda instalację LPG montujemy dla oszczędności, ale należy również traktować ją jako inwestycję. Droższy montaż i lepsza instalacja odwdzięczy się w przyszłości bezawaryjną pracą.

Osobną grupę problemów stanowią samochody importowane z USA, które odznaczają się niską emisją spalin (ULEV) lub mają odłączane z cyklu pracy cylindry.

Do takich silników lepiej nie montować instalacji LPG, gdyż można przewidywać, że będą problemy z utrzymaniem właściwego składu mieszanki, a to z kolei spowoduje notoryczne świecenie się kontrolki informującej o ustercie w układzie sterowania silnika. A każde podłączenie testera i wykasowanie błędów to spory wydatek (od 75 do 150 zł).

Dużą ostrożność należy zachować również w przypadku silników z bezpośrednim wtryskiem benzyny, do których można montować tylko specjalne instalacje. Założenie klasycznej, sekwencyjnej instalacji doprowadza zwykle do uszkodzenia układu wtryskowego.

Jak przedstawiono powyżej, sprawność instalacji gazowej w samochodach osobowych jest zależna od wielu czynników. Pomijając wpływ jakości paliwa (LPG), poważnym czynnikiem jest tu prawidłowy montaż instalacji, a co za tym idzie dłuższy okres jej bezawaryjnej eksploatacji. Gwarancją bezawaryjnej pracy samochodu jest również systematyczna obsługa serwisowa, dzięki której większość przytoczonych usterek nigdy się nie pojawi i jazda na tanim paliwie będzie faktycznie tania.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

Mgr inż. Grzegorz BURDA – ukończył studia inżynierskie; na Politechnice Rzeszowskiej – Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa, kierunek Pojazdy Samochodowe, oraz magisterskie; Organizacja i Zarządzanie w Przemysle. Pracuje jako dziennikarz w gazecie codziennej *Super Nowości* oraz w firmie Sigma-Car ASO Honda na stanowisku specjalista ds. technicznych. Współpracuje z miesięcznikiem *Truck Serwis* i *Auto Expert*.

OBRONA PRACY DOKTORSKIEJ



W dniu 13 lipca 2009 roku na Wydziale Wiertnictwa Nafty i Gazu Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, odbyła się publiczna rozprawa pracy doktorskiej mgra inż. **Dariusza Bębna** asystenta w Zakładzie Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych Instytutu Nafty i Gazu.

Temat rozprawy doktorskiej: *„Dobór związków powierzchniowo-czynnych w procesach fizyko-chemicznych oczyszczania rop naftowych na Niżu Polskim”*.

PROMOTOR: Dr hab. inż. Jan Jewulski – Prof. AGH
 RECENZENCI: Prof. dr hab. inż. Stanisław Rychlicki – AGH
 Doc. dr hab. inż. Adam Sokółowski – Prof. PWr